

Untersuchung der Lumineszenzeigenschaften Eu³⁺ und Sm³⁺ aktivierter Wolframatverbindungen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

– Dr. rer. nat. –

vorgelegt von
Helga Bettentrup
im Fachbereich Biologie / Chemie



Steinfurt, im Oktober 2009

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

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

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

Osnabrück, den 26.Oktober 2009

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

Wer allzeit hinterm Ofen sitzt,
Grillen fängt und Hölzlein spitzt
Und fremde Lande nie beschaut,
Der bleibt ein Narr in seiner Haut.

Hans Sachs

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt *Herrn Prof. Dr. Thomas Jüstel* für die interessante Themenstellung, der sehr guten Betreuung und vielen Ratschläge sowie manch erhellender Diskussionen. Bedanken möchte ich mich ebenfalls für die große Freiheit bei der Bearbeitung des Themas und für die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen in der Gruppe „Tailord Optical Materials“ an der FH Münster.

Prof. Dr. Markus Haase danke ich sehr, dass er es mir ermöglichte, meine Promotion an der Universität Osnabrück in Kooperation mit der FH Münster durchzuführen. Für seine kritische Durchsicht und Besprechung der Arbeit möchte ich ihm herzlich danken.

Herrn Prof. Dr. Hans Reuter und *Herrn Dr. Karsten Kömpe* von der Universität Osnabrück danke ich für die Teilnahme in der Promotionskommission.

Für die gute Zusammenarbeit, die gegenseitige Motivation und die unvergessenen Lerneinheiten möchte ich mich bei meinem ehemaligen Kommilitonen, heutigen Kollegen und lange schon guten Freund *Dr. Dominik Uhlich* bedanken. Es ist mir eine Freude mit Dir zusammenzuarbeiten.

Bei *Dr. Julian Plewa* bedanke ich mich für manche Hilfestellung und der Aufnahme von DTA/TG-Messungen. *Stephanie Möller, Joanna Gondek, Ewelina Broda* und *Joanna Micor* danke ich für die von ihnen geleistete Arbeit während meiner Promotion als studentische Hilfskräfte und die immer noch gute Zusammenarbeit.

Bedanken möchte ich mich bei *allen Kollegen und Mitarbeitern* der Arbeitsgruppe und der gesamten anorganischen Materialwissenschaft sowie bei den *Professoren und Mitarbeitern des Fachbereichs* für die stete Unterstützung, die gute und humorvolle Zusammenarbeit sowie für die unvergessenen Pausengespräche, aber auch äußerst interessanten Diskussionen. *Dr. Michael Schem* und *Heike Kätker* möchte ich an dieser Stelle besonders für die langjährige Zusammenarbeit schon zu HiWi-Zeiten während des Diplomstudiums danken. Ihr habt mich auf den Geschmack der so faszinierenden anorganischen Materialwissenschaften und ganz besonders der Leuchtstoffchemie gebracht.

Für die stets gute Zusammenarbeit im HELIOS-Projekt und die gute Organisation und Projektleitung möchte ich mich bei *Herrn Dr. Joachim Opitz* vom Philips Forschungslabor Aachen bedanken.

Der *Spektroskopiegruppe des Philips Forschungslabors Aachen* unter Leitung von *Herrn Detlef U. Wichert* danke ich für die Messung von Fluoreszenzspektren und die Bestimmung von Quantenausbeuten, aber auch für einige wertvolle Tipps und Hinweise für die Aufnahme und Kalibrierung unserer Fluoreszenzspektrometer.

Dem Arbeitskreis von *Herrn Prof. Dr. H.-Jürgen Meyer* der Universität Tübingen danke ich für die Hilfestellungen zur Röntgenpulverdiffraktometrie und für das nette Zusammentreffen der Arbeitsgruppen in Tübingen zum Stöcherkahn fahren.

Für die Gastfreundschaft und den Exkurs in die Welt der Nachleuchtpigmente während meines Forschungsaufenthaltes an der University of Turku, Finnland, möchte ich mich bei *Herrn Prof. Dr. Jorma Hölsä* herzlich bedanken. Kiitos.

Meiner Familie, meinen Freunden und nicht zuletzt meinem Freund möchte ich für die stete Unterstützung und Eurer Geduld, für meine doch meist knapp bemessene Zeit danken.

Vielen Dank!

Zusammenfassung

Ein Mangel an effizienten rot lumineszierenden Linienemittern, welche eine hohe Absorption zwischen 400 und 500 nm im elektromagnetischen Spektrum aufweisen, war ausschlaggebend für diese Arbeit. Seit der Erfindung der blauen LED (lichtemittierende Diode) ist es möglich, durch die Kombination des blauen LED-Lichts und einem gelben Leuchtpigment weißes Licht auf Basis eines Halbleiterchips zu erzeugen.

Durch die Weiterentwicklung der Chiptechnologie ist man mittlerweile in der Lage, Hochleistungs-LEDs mit einer Leistungsaufnahme von mehreren Watt herzustellen. Somit sind sie aufgrund ihrer langen Lebensdauer (> 50.000 Betriebsstunden) und ihrer hohen Energieeffizienz höchst interessant für den Beleuchtungsmarkt, jedoch müssen für Anwendungen in der Allgemeinbeleuchtung weitere Probleme gelöst werden. Farbwiedergabe und Farbtemperatur sind zurzeit noch ein großes Problem, da rote Anteile im Spektrum fehlen. Des Weiteren sollte sich die Lichtfarbe nicht mit der Zeit verändern, was eine hohe chemische und photochemische Stabilität des Konvertermaterials voraussetzt. Temperaturen von 150 bis 200 °C an der Chipoberfläche dürfen ebenfalls keinen Einfluss nehmen. Eine hohe Absorption des Leuchtstoffes im Emissionsmaximum der LED verbunden mit einer hohen Konversionseffizienz (> 90%) ist Grundvoraussetzung für das „Leuchtstoffdesign“, um marktfähige Produkte zu realisieren.

Eu^{3+} , Sm^{3+} und Pr^{3+} als Aktivatoren in Oxiden, Oxisulfiden, Granaten, Vanadaten, oder ähnliche sind bekannte rote Linienemitter, welche ein hohes Lumenäquivalent und einen hohen Farbwiedergabeindex besitzen sowie Farbtemperaturen zwischen 2500 und 3000 K ermöglichen. Allerdings zeigen sie im Emissionsbereich der LED schwache bis gar keine Absorption in den bekannten Wirtsgittern wie Y_2O_3 , Gd_2O_3 , $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, YVO_4 und vielen mehr.

In dieser Arbeit wurden Wolframate aufgrund ihrer hohen chemischen Stabilität und ihres alkalischen Charakters als Wirtsgitter für Seltenerdionen untersucht und als geeignet befunden. Für den Einsatz zur Lichtkonversion in blauen LEDs zeigten LiLaW_2O_8 mit 50 mol-% Eu^{3+} und $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ mit 40 mol-% Eu^{3+} aufgrund ihres hohen Absorptionsquerschnitts und der hohen Quantenausbeute von bis zu 90% die besten Voraussetzungen. Untersuchungen zum Temperaturverhalten, der Langzeitstabilität unter hohen Photonenflüssen und der Konversionseffizienz des blau emittierten zu rot konvertierten Lichts müssen folgen, um endgültige Aussagen über die Verwendung treffen zu können.

Abstract

A lack of efficient red luminescent line emitters which exhibit a high absorption between 400 and 500 nm of the electromagnetic spectrum was the decisive factor to start this work. The invention of the blue LED (light emitting diode) enables the production of white light by combining the blue emitting LED with a yellow emitting phosphor.

Advances in chip technology lead to high power LEDs with a power consumption of several watts. Long lifetimes (>50 000 working hours) and their high energy efficiency make them very interesting for the lighting market, but further problems have to be solved for the application in general lighting. A big issue for warm-white LEDs are colour rendering and colour temperature due to the lack of red parts in the spectrum. Another important feature of light sources is a stable colour over time. Therefore the applied converter material has to be chemically and photochemically stable. The chip-phosphor package is operated at working temperatures of about 150 to 200°C – that also should not influence performance of the phosphor material. High absorption at the emission maximum of the LED and a high conversion efficiency (>90%) are important properties for designing a marketable converter material.

Oxides, oxysulfides, garnet, vanadates, etc. doped with Eu^{3+} , Sm^{3+} , and Pr^{3+} are well known red line emitting phosphors, providing a high lumen equivalent and a high colour rendering index as well as colour temperatures between 2500 to 3000 K. However, the mentioned compositions are not feasible due to their low absorption at the emission maximum of the LED chip.

In this work tungstates were studied due to their high chemical stability and their high alkaline character. Their use as a host lattice for lanthanide ions was investigated. LiLaW_2O_8 with 50 mol-% and $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_8$ with 40 mol-% Eu^{3+} show the best performance in converting the blue light of the chip with quantum efficiencies of up to 90% at high absorption cross-sections. Further investigations of temperature behaviour, long term durability under high photon fluxes and their conversion efficiency of the blue emitted to red converted light have to be done to allow a statement about their use in LED applications.

Inhalt

Danksagung	6
Zusammenfassung	8
Abstract	9
Inhalt	10
1 Einleitung und Problemstellung	14
2 Technische Entwicklung und Bedeutung der LED-Technologie	19
2.1 Physikalische Grundlagen der Halbleiterlumineszenz	20
2.2 Funktionsprinzip einer LED	22
2.3 Aufbau einer pc-LED	24
2.4 Anforderungen an LED-Konvertermaterial	27
2.4.1 Hohe Absorption im Emissionsmaximum des Halbleiterchips.....	27
2.4.2 Hohe Quantenausbeute.....	28
2.4.3 Chemische Stabilität.....	28
2.4.4 Thermische Stabilität (engl. thermal quenching – TQ).....	29
2.5 Roter Banden- versus Linienemitter für die warm-weiße LED	31
3 Lumineszenzmechanismen	35
3.1 Wolframatlumineszenz	35
3.2 Linienemission von Lanthanoid-Ionen	39
3.2.1 Eu^{3+} -Lumineszenz ($4f^6$).....	42
3.2.2 Sm^{3+} -Lumineszenz ($4f^5$).....	46
3.2.3 Pr^{3+} -Lumineszenz ($4f^2$).....	48
3.3 Verwendung von Wolframaten als Wirtsgitter für Lanthanoide	50

4	Experimenteller Teil	52
4.1	<i>Verwendete Chemikalien</i>	52
4.2	<i>Präparationsmethoden</i>	53
4.2.1	Festkörpersynthese	53
4.2.2	Synthese mittels Citratvorstufe	53
4.2.3	Vergleich der Synthesemethoden.....	54
4.3	<i>Verwendete Geräte und deren Messmethoden</i>	56
4.3.1	Röntgenpulverdiffraktometrie.....	56
4.3.2	Reflexionsmessungen.....	58
4.3.3	Fluoreszenzmessungen.....	61
4.3.4	Bestimmung von Abklingzeiten.....	69
5	Ergebnisse und Diskussion	72
5.1	<i>Röntgenographische Untersuchungen</i>	72
5.1.1	Anmerkung.....	72
5.1.2	Versuche zu MWO_4 (M = Mg, Ca, Sr, Ba)	72
5.1.3	Versuche zu $M Ln W_2 O_8$	76
5.1.4	Versuche zu $Ln_2 W O_6$	81
5.1.5	Versuche zu $Ln_2 W_2 O_9$	85
5.1.6	Versuche zu $Ln_2 W_3 O_{12}$	89
5.2	<i>Reflexionsmessungen an Wolframaten</i>	92
5.2.1	$M Ln W_2 O_8$	92
5.2.2	$Ln_2 W O_6$	96
5.2.3	$Ln_2 W_2 O_9$	98
5.2.4	$Ln_2 W_3 O_{12}$	100
5.2.5	Vergleich der Reflexionsspektren	102
5.3	<i>Diskussion der Anregungsspektren</i>	106
5.3.1	Allgemeine Anmerkung.....	106
5.3.2	$M Ln W_2 O_8$	107
5.3.3	$Gd_2 W O_6$	112
5.3.4	$Gd_2 W_2 O_9$	114
5.3.5	$Gd_2 W_3 O_{12}$ und $La_2 W_3 O_{12}$	116
5.3.6	Vergleich der Anregungsspektren	120

5.4	<i>Diskussion der Emissionsspektren</i>	122
5.4.1	M _{Ln} W ₂ O ₈	122
5.4.2	Gd ₂ WO ₆	131
5.4.3	Gd ₂ W ₂ O ₉	138
5.4.4	Gd ₂ W ₃ O ₁₂ und La ₂ W ₃ O ₁₂	143
5.4.5	Vergleich der Emissionsspektren.....	148
6	Schlussfolgerung	154
7	Anhang	157
7.1	<i>Kristalldaten</i>	157
7.1.1	MgWO ₄ ICSD #20470	157
7.1.2	CaWO ₄ ICSD #60550.....	158
7.1.3	SrWO ₄ ICSD #23701	159
7.1.4	BaWO ₄ ICSD #16165.....	160
7.1.5	LiNdW ₂ O ₈ ICSD #155721	161
7.1.6	LiEuW ₂ O ₈ ICSD #249456.....	162
7.1.7	NaLaW ₂ O ₈ ICSD #66090	163
7.1.8	KLaW ₂ O ₈ ICSD #95541	164
7.1.9	KYW ₂ O ₈ ICSD #22352	165
7.1.10	Nd ₂ WO ₆ ICSD #20105	166
7.1.11	Nd ₂ WO ₆ ICSD #20934	167
7.1.12	Gd ₂ WO ₆ ICSD #62887	168
7.1.13	Gd ₂ WO ₆ ICSD #62888.....	169
7.1.14	Er ₂ WO ₆ ICSD #20938	170
7.1.15	Er ₂ WO ₆ ICSD #62345	171
7.1.16	Er ₂ WO ₆ ICSD #62346	172
7.1.17	Yb ₂ WO ₆ ICSD #20956	173
7.1.18	Lu ₂ WO ₆ ICSD #161694.....	174
7.1.19	La ₂ W ₂ O ₉ ICSD #93721	175
7.1.20	Pr ₂ W ₂ O ₉ ICSD #16162.....	176
7.1.21	Nd ₂ W ₂ O ₉ ICSD #241226.....	177
7.1.22	Eu ₂ W ₃ O ₁₂ ICSD #15877.....	178
7.1.23	Y ₂ W ₃ O ₁₂ ICSD #90938.....	179

7.2	Ausgewählte Bindungslängen	180
7.2.1	MgWO ₄ ICSD #20470	180
7.2.2	CaWO ₄ ICSD #60550	180
7.2.3	SrWO ₄ ICSD #23701	180
7.2.4	BaWO ₄ ICSD #23702	180
7.2.5	NaLaW ₂ O ₈ ICSD #66090	181
7.2.6	KLaW ₂ O ₈ ICSD #95541	181
7.2.7	Gd ₂ WO ₆ ICSD #62887	181
7.2.8	Pr ₂ W ₂ O ₉ ICSD #16162	182
7.2.9	Eu ₂ W ₃ O ₁₂ ICSD #15877	182
7.2.10	Y ₂ W ₃ O ₁₂ ICSD #90938	182
7.3	Versuchsübersicht der diskutierten Verbindungen	183
7.3.1	MeWO ₄	183
7.3.2	MeLnW ₂ O ₈	183
7.3.3	Ln ₂ WO ₆	186
7.3.4	Ln ₂ W ₂ O ₉	188
7.3.5	Ln ₂ W ₃ O ₁₂	190
7.4	Versuchsübersicht	192
7.5	Publikationsliste	205
7.5.1	Veröffentlichungen in Zeitschriften	205
7.5.2	Patente	206
7.5.3	Poster	207
7.5.4	Vorträge	207
7.6	Lebenslauf	208

1 Einleitung und Problemstellung

Mit der Entdeckung hochenergetischer Röntgenstrahlen im Jahre 1895 fand das Mineral Scheelit (CaWO_4) seit 1896 als Leuchtstoff in der Röntgendiagnostik Verwendung. Der Einsatz von CaWO_4 war erforderlich, da der zuvor verwendete Fotofilm zur Detektion der Röntgenstrahlung nicht sehr empfindlich war, woraus lange Aufnahmezeiten resultierten. Die lange Bestrahlungszeit lieferte unscharfe Bilder und führte zu hohen Strahlendosen für den Menschen, von denen die negativen Einflüsse heutzutage gut bekannt sind. Der Gebrauch von CaWO_4 als Röntgenleuchtstoff im Röntgenschirm diente der Verstärkung der Signalintensität und führte zu einer Verringerung der Bestrahlungszeit um drei Größenordnungen. CaWO_4 hält mit über 75 Jahren den absoluten Rekord in der Anwendung als Leuchtstoff, wurde jedoch mit der Entdeckung und Entwicklung von Lanthanoid aktivierten Leuchtstoffsystemen als Szintillatormaterial abgelöst.^[1]

Neben der historischen Verwendung von CaWO_4 als Szintillator bilden die Wolframatverbindungen eine große anorganische Substanzklasse, welche höchst interessante physikalische Eigenschaften besitzt. So finden sie Verwendung in der Photokatalyse, der Quantenelektronik^[2] und werden als Materialien mit negativen Temperaturexpansionskoeffizienten eingesetzt.^[3-5] Wolframate werden weiterhin auf ihre Eignung als optische Funktionsmaterialien, wie LASER-Materialien (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) der Zusammensetzung KYW_2O_8 , NaGdW_2O_8 , NaLaW_2O_8 und NaBiW_2O_8 , dotiert mit Ytterbium und Erbium^[6-8], oder Szintillatoren, wie auch zum Beispiel CdWO_4 ^[9-12], hin untersucht. Außerdem werden die magnetischen Eigenschaften von Lanthanoidwolframatn verfolgt.^[13-15]

Neben den in dieser Arbeit betrachteten anorganisch kristallinen Materialien können die gelöst vorliegenden Wolframatpolyeder zu Polyanionen kondensieren, wobei die Einstellung des Reaktionsgleichgewichtes beim Wolfram oft Wochen dauern kann. So kondensieren bei einem pH-Wert von ca. 6 die WO_4^{2-} -Ionen zunächst zu $[\text{HW}_6\text{O}_{21}]^{5-}$, welches sich dann langsam mit $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ ins Gleichgewicht setzt. Bei einem pH-Wert von ungefähr 4 kommt es zur langsamen Ausbildung von $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$. Die Struktur des $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{8-}$ -Ions wird nach dem Entdecker als „Keggin-Struktur“ bezeichnet, welche aus vier Gruppen von wiederum drei WO_6^{6-} -Oktaedern aufgebaut ist ($[\text{W}_3\text{O}_{10}]^{8-}_4$). Das Eintreten von Heteroatomen in die gebildeten Isopolyanionen führt zu einer weiteren großen Verbindungsklasse, den Heteropolyanionen, welche zumeist mit mindestens 35 verschiedenen Heteroatomen gebildet werden.^[16] Die Vorteile der Polyoxometallate liegen in ihrer Vielfältigkeit und zeichnen sich durch chemische Robustheit, den leichten Einbau

von Übergangsmetallionen, der Änderung der Ladung, ihrer Größe und ihres Potentials aus. Auch kann durch Funktionalisierung die Löslichkeiten in Wasser oder organischen Lösemitteln eingestellt werden.^[17] Aufgrund der sehr komplexen chemischen Zusammenhänge und der noch nicht geklärten Reaktionsmechanismen, ist es schwierig, neue Anwendungsgebiete zu definieren. So verhalten sich Polyoxometallatverbindungen in Lösung dynamisch und Multigleichgewichte stellen sich pH-Wert abhängig ein. Die Auswahl der Gegenkationen, Konzentrationen und die Alterung der Lösung nehmen ebenfalls stark Einfluss auf die Kristallstruktur des Festkörpers.^[18] Aufgrund dieser großen Vielfältigkeit kann an dieser Stelle nur auf die Literatur zu den Polyoxometallaten verwiesen werden. So gibt es eine Vielzahl an Publikationen zur Substitution der Übergangsmetallionen^[16, 17, 19-25] und auch einige Veröffentlichungen über den Einbau und die Lumineszenz von Lanthanoiden^[18, 26-32] in Polyoxometallaten.

Die Entwicklung von Leuchtpigmenten auf Wolframatbasis begann in den 60er Jahren des letzten Jahrhunderts, als die Entwicklung von Leuchtstoffen für Fluoreszenzlampen und das Farbfernsehen vorangetrieben wurde. So berichtete Borchardt 1963 von einer neuen effizienten Klasse lumineszierender Materialien, welche einzigartig bezüglich ihrer Aktivatorkonzentration sind. In diesen Systemen sind mindestens um eine Größenordnung höhere Aktivatorkonzentrationen verglichen zu bekannten Leuchtstoffen realisierbar, ohne Effizienzverluste durch konzentrationsbedingte Lösungsprozesse hinnehmen zu müssen.^[33] Borchardt berichtete von den Systemen $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot \text{MO}_3$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), welche Helligkeiten ähnlich denen kommerzieller Leuchtstoffe sowie Quantenausbeuten von über 80% besitzen und hunderte verschiedener Kombinationsmöglichkeiten bieten. Hauptsächlich wurde von Proben der Zusammensetzung $(\text{Y}_{0,9}\text{Eu}_{0,1})_2\text{O}_3 \cdot \text{WO}_3$ oder $(\text{La}_{0,6}\text{Eu}_{0,4})_2\text{O}_3 \cdot 3\text{WO}_3$ berichtet. Es folgten Veröffentlichungen von Blasse et al. über die Kristallstruktur und Fluoreszenz von $\text{Ln}_2\text{M}^{4+}\text{M}^{6+}\text{O}_8$ im Jahre 1968^[34] sowie weitere über die Lumineszenzeigenschaften von Chlorowolframat LnWO_4Cl ^[35, 36], $\text{Ln}_3\text{WO}_6\text{Cl}_3$ ^[37] und anderer Wolframatverbindungen^[38-42] in den 80er Jahren.

Mit der Entwicklung der blau emittierenden Leuchtdiode (LED – Light Emitting Diode) Anfang der 90er Jahre durch Nakamura^[43] und der stetigen Verbesserung ihrer Effizienz in den folgenden Jahren ergeben sich neue Möglichkeiten auf dem Beleuchtungsmarkt. Durch die hohe Energieeffizienz von mehr als 100 lm/W, ihrer hohen Helligkeit, der kompakten Bauweise und der langen Lebensdauer werden Hochleistungs-LEDs den Beleuchtungsmarkt revolutionieren. Mit dem EU-weiten Verbot herkömmlicher Glühlampen mit Wolframdrahtwendel bis 2012 wird die Entwicklung und Optimierung

alternativer weißer Lichtquellen wie Fluoreszenzlampen und warm-weißen LEDs zusätzlich vorangetrieben.^[44]

In dieser Arbeit werden die Verbindungsklassen der Wolframate mit den allgemeinen Zusammensetzungen $M\text{LnW}_2\text{O}_8$, Ln_2WO_6 , $\text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$ und $\text{Ln}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$, wobei M für die Alkaliionen von Lithium bis Cäsium und Ln für die Lanthanoide von Yttrium bis Lutetium stehen, für den Einsatz als rotes Konvertermaterial in warm weißen LEDs untersucht. Dabei sind insbesondere die Lumineszenzeigenschaften von trivalentem Europium (Eu^{3+}) und Samarium (Sm^{3+}) als Aktivatoren untersucht und miteinander verglichen worden. Diese Aktivatoren wurden ausgewählt, da vor allem Eu^{3+} als roter Emitter aus vielen Anwendungen wie den Fluoreszenzlampen^[45, 46], in der Displaytechnologie^[47] und als Kathodenstrahlleuchtstoff^[48] gut bekannt ist und aufgrund seiner Emissionslinien um 600 nm die gewünschten Eigenschaften besitzt. Im Falle des Samariums sind konkrete Anwendungen als Leuchtstoffpigment im Beleuchtungs- und Displaymarkt nicht bekannt. Das Ion ist aber wegen seiner Emissionslinien zwischen 550 und 750 nm als Aktivator interessant. Obwohl es schon eine Vielzahl rot emittierender Leuchtstoffe gibt, welche kommerziell hergestellt werden, müssen die Leuchtstoffsysteme, die für den Einsatz in LEDs gedacht sind, bestimmte Anforderungen erfüllen. Aufgrund ihrer chemischen Stabilität und des alkalischen Charakters des Wirtsgitters scheinen Eu^{3+} und Sm^{3+} aktivierte Wolframate für den Einsatz viel versprechend zu sein. So wurde zum Beispiel von Neeraj et al. 2004 von $\text{NaLn}(\text{WO}_4)_{2-x}(\text{MoO}_4)_x:\text{Eu}^{3+}$ (Ln ist gleich Gd, Y, Bi)^[49] und 2006 durch Wang et al. über den Einfluss der Fluorid co-Dotierung am LiEuM_2O_8 (M = Mo, W)^[50] berichtet. 2007 und 2008 wurde die Verwendung von $\text{Gd}_{2-y}\text{Eu}_y(\text{WO}_4)_{3-x}(\text{MoO}_4)_x$ ^[51] durch X.-X. Wang et al. und $\text{Ba}_{2-z}\text{Sr}_z\text{CaMo}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_6:\text{Eu},\text{Li}$ ^[52] durch S. Ye et al. in LEDs als potentielles Konvertermaterial veröffentlicht.

Deshalb wurden in der hier vorliegenden Arbeit die oben genannten Verbindungsklassen systematisch untersucht. Neben der Synthese der angegebenen Wolframatverbindungen wurde auch eine vollständige Charakterisierung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie, der Aufnahme von Reflexions- und Fluoreszenzspektren (Emission und Anregung) und der Bestimmung des Abklingverhaltens des jeweiligen Aktivators durchgeführt. Es wird auf die technische Entwicklung und Bedeutung der LED-Technologie sowie auf die Anforderungen der verwendeten Materialien und die zu Grunde liegenden Lumineszenzmechanismen eingegangen.

Literatur

- [1] G. Blasse, B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials, Vol. 1*, 1 ed., Springer Verlag, Berlin Heidelberg, **1994**.
- [2] F. Lei, B. Yan, *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 1074.
- [3] T. Suzuki, A. Omote, M.-a. Suzuki, US, US 2006/0009345, **2006**
- [4] J.A. Collado, M.A.G. Aranda, A. Cabeza, P. Olivera-Pastor, S. Burque, *Journal of Solid State Chemistry* **2002**, *167*, 80.
- [5] M.T. Weller, P.F. Henry, C. C. Wilson, *Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 12224.
- [6] L.D. Merkle, M. Dubinskii, B. Zandi, J.B. Gruber, D.K. Sardar, E.P. Kokanyan, V.G. Babajanyan, G.G. Demirkhanyan, R. B. Kostanyan, *Optical Materials* **2004**, *27*, 343.
- [7] I. Nikolov, V. Nikolov, P. Peshev, *Journal of Crystal Growth* **2003**, *254*, 107.
- [8] L. Macalik, P.J. Deren, J. Hanuza, W. Strek, A.A. Demidovich, A. N. Kuzmin, *Journal of Molecular Structure* **1998**, *450*, 179.
- [9] A.B. Campos, A.Z. Simones, E. Longo, J.A. Varela, V.M. Longo, A.T. de Figueiredo, F.S. De Vicente, A. C. Hernandez, *Applied Physics Letters* **2007**, *91*, 051923 (3).
- [10] Y. Zorenko, M. Pashkovsky, A. Voloshinovskii, B. Kuklinski, M. Grinberg, *Journal of Luminescence* **2006**, *116*, 43.
- [11] M. Daturi, G. Busca, M.M. Borel, A. Leclaire, P. Piaggio, *Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101*, 4358.
- [12] F.A. Danevich, A.Sh. Georgadze, V.V. Kobychyev, B.N. Kropivyansky, V.N. Kuts, A.S. Nikolaiko, V.I. Trtyak, Y. Zdesenko, *Physics Letters B* **1995**, *344*, 72.
- [13] H.B. Lal, M. Singh, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **1982**, *15*, 291.
- [14] H. B. Lal, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **1981**, *23*, 41.
- [15] B.K Verma, H. B. Lal, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **1978**, *11*, 5030.
- [16] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 4 ed., de Gruyter, Berlin, **1999**.
- [17] N.H. Nsouli, B.S. Bassil, M.H. Dickman, U. Kortz, B. Keita, L. Nadjjo, *Inorganic Chemistry Communications* **2006**, *45*, 3858.
- [18] C. Zhang, R.C. Howell, K.B. Scotland, F.G. Perez, L. Todaro, L. C. Francesconi, *Inorganic Chemistry* **2004**, *43*, 7691.
- [19] M.J. Watras, A. V. Teplyakov, *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 8928.
- [20] M.K. Seery, L. Guerin, R.J. Foster, E. Gicquel, V. Hultgren, A.M. Bond, A.G. Wedd, T. E. Keyes, *Journal of Physical Chemistry A* **2004**, *108*, 7399.
- [21] W. Huang, L. Todaro, L.C. Francesconi, T. Polenova, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 5928.
- [22] A.J. Bridgeman, G. Cavigliasso, *Polyhedron* **2001**, *20*, 3101.
- [23] I. Creaser, M.C. Heckel, R.J. Neitz, M. T. Pope, *Inorganic Chemistry* **1993**, *32*, 1573.
- [24] M.H. Alizadeh, S.P. Harmalker, Y. Jeannin, J. Martin-Frère, M. T. Pope, *Journal of the American Chemical Society* **1985**, *107*, 2662.
- [25] P. J. Domaille, *Journal of the American Chemical Society* **1984**, *106*, 7677.
- [26] R.A. Sá Ferreira, S.S. Nobre, C.M. Granadeiro, H.I.S. Nogueira, L.D. Carlos, O. L. Malta, *Journal of Luminescence* **2006**, *121*, 561.
- [27] C. Boglio, G. Lenoble, C. Duhayon, B. Hasenknopf, R. Thouvenot, C. Zhang, R.C. Howell, B.P. Burton-Pye, L.C. Francesconi, E. Lacôte, S. Thorimbert, M. Malacria, C. Alfonso, J.-C. Tabet, *Inorganic Chemistry* **2006**, *45*, 1389.

- [28] R.A. Sá Ferreira, S.S. Nobre, C.M. Granadeiro, H.I.S. Nogueira, L.D. Carlos, O. L. Malta, *Journal of Luminescence* **2006**, *121*, 561.
- [29] N. Belai, M.H. Dickman, M.T. Pope, R. Contant, B. Keita, I.-M. Mbomekalle, L. Nadjo, *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 169.
- [30] T. Yamase, *Chemical Reviews* **1998**, *98*, 307.
- [31] M.R. Antonio, L. Soderholm, *Journal of Alloys and Compounds* **1997**, *250*, 541.
- [32] L. Soderholm, G.K. Liu, J. Muntean, J. Malinsky, M. R. Antonio, *Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99*, 9611.
- [33] H. J. Borchardt, *The Journal of Chemical Physics* **1963**, *38*, 1251.
- [34] G. Blasse, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1968**, *30*, 2091.
- [35] G. Blasse, G. Bokkers, G.J. Dirksen, L. H. Brixner, *Journal of Solid State Chemistry* **1983**, *46*, 215.
- [36] G. Blasse, L. H. Brixner, *Journal of Solid State Chemistry* **1983**, *47*, 368.
- [37] G. Blasse, G.J. Dirksen, L. H. Brixner, *Journal of Solid State Chemistry* **1983**, *46*, 294.
- [38] G. Blasse, G. J. Dirksen, *Chemical Physics Letters* **1982**, *85*, 150.
- [39] G. Blasse, G. J. Dirksen, *Journal of Solid State Chemistry* **1982**, *42*, 163.
- [40] C.C. Torardi, C. Page, L.H. Brixner, G. Blasse, G. J. Dirksen, *Journal of Solid State Chemistry* **1987**, *69*, 171.
- [41] J.P.M. van Vliet, G. Blasse, L. H. Brixner, *Journal of Solid State Chemistry* **1988**, *76*, 160.
- [42] G. Blasse, G.J. Dirksen, L. H. Brixner, *Materials Chemistry and Physics* **1989**, *21*, 293.
- [43] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, *Applied Physics Letters* **1994**, *64*, 1687.
- [44] Tagesschau.de, I. Richardson, <http://www.tagesschau.de/ausland/gluehbirne6.html>, **14.05.2009**
- [45] M. Born, T. Jüstel, *Physik Journal* **2003**, *2*, 43.
- [46] M. Born, T. Jüstel, *Chemie in unserer Zeit* **2006**, *40*, 294.
- [47] T. Jüstel, J.-C. Krupa, D. U. Wiechert, *Journal of Luminescence* **2001**, *93*, 179.
- [48] L. Ozawa, M. Itoh, *Chemical Reviews* **2003**, *103*, 3835.
- [49] S. Neeraj, N. Kijima, A. K. Cheetham, *Chemical Physics Letters* **2004**, *387*, 2.
- [50] J. Wang, X. Jing, C. Yan, J. Lin, F. Liao, *Journal of Luminescence* **2006**, *121*, 57.
- [51] X.-X. Wang, Y.-L. Xian, J.-X. Shi, Q. Su, M.-L. Gong, *Materials Science and Engineering B* **2007**, *140*, 69.
- [52] S. Ye, C. -H. Wang, Z.-S. Liu, J. Lu, X.-P. Jing, *Applied Physics B: Laser and Optics* **2008**, *91*, 551.

2 Technische Entwicklung und Bedeutung der LED-Technologie

Schwarzkörperstrahler (Glühlampen) und Gasentladungen (Fluoreszenzlampen) weisen geringe Energieeffizienzen auf. So wird die Wolframwendel einer Glühlampe auf ca. 2500 bis 3000 K erwärmt, von der ca. 5% bis 10% der eingesetzten Energie in sichtbares Licht umgewandelt werden. Der Rest geht durch nicht sichtbare Infrarotstrahlung und Verlustprozesse innerhalb der Lampe verloren. Fluoreszenz- und Energiesparlampen erreichen heute Effizienzen von ca. 30%. 45% des Energieverlustes resultieren jedoch alleine durch die große Stokesverschiebung von der Anregungsenergie im ultravioletten Spektralbereich (Hg-Entladung $\lambda_{\max}=254$ nm) zu den Emissionsenergien im sichtbaren Spektralbereich (380 bis 650 nm). Verglichen damit weist radiative Rekombination von Elektronen und Löcher in Halbleitern, induziert durch elektrischen Strom, nur geringe Energieverluste auf und Quantenausbeuten nahe 100% können realisiert werden. Durch die Entwicklung der Hochleistungs-LEDs ist es möglich, Effizienzen von herkömmlichen Lampen zu erreichen und sogar zu übertreffen. Neue kompakte Bauweisen mit hoher Energieeffizienz und Lebensdauern von mehreren 10 000 Betriebsstunden ermöglichen neuartige Beleuchtungsanwendungen.^[1]

Die Ausführungen in den folgenden Unterkapiteln zu den physikalischen Grundlagen der Halbleiterlumineszenz und der LED Technologie basieren im Wesentlichen auf die Lehrbücher Physik für Ingenieure^[2] und Introduction to Solid-State Lighting^[1]. Bei den mit * gekennzeichneten Graphen handelt es sich um eigene durchgeführte Messungen oder Berechnungen.

2.1 Physikalische Grundlagen der Halbleiterlumineszenz

Die Emissionsfarbe von Halbleitern wird durch die Bandlücke E_g des verwendeten Halbleitermaterials bestimmt und wird nach Gleichung 2-1 unter Berücksichtigung des Planck'schen Wirkungsquantums ($h = 6,6260 \cdot 10^{-34}$ J s), der Vakuumlichtgeschwindigkeit ($c = 2,998 \cdot 10^8$ m s⁻¹) und der Bandlückenenergie E_g berechnet.

$$\lambda_g = \frac{h \cdot c}{E_g} \quad 2-1$$

Die Linienbreite der Emissionsbande liegt in der Größenordnung von $\Delta\lambda \approx 40$ nm, welches für eine Lichtquelle sehr schmalbandig ist.^[2] Zu beachten ist jedoch, dass die Halbwertsbreite der Emissionsbande stark temperaturabhängig ist und mit steigender Temperatur die Halbwertsbreite zunimmt. Tab. 2-1 zeigt die maximalen Emissionswellenlängen der am meist verbreiteten Halbleiterchips unter Angabe derer Emissionsfarben. Mittels dieser Technik ist es möglich, das gesamte Spektrum des sichtbaren und Teile des ultravioletten, sowie des infraroten Spektralbereiches darzustellen.

Tab. 2-1 Emissionsmaxima und -farbe ausgewählter Halbleiterzusammensetzungen^[2]

Halbleiterchip	$\lambda_{Em,max}$	Emissionsfarbe
GaAs:Si	930	IR-A
GaP:Zn, O	690	tief rot
GaAs _{0,6} P _{0,4}	650	rot
GaAs _{0,35} P _{0,65} :N	630	orange
GaAs _{0,15} P _{0,85} :N	590	gelb
GaP:N	570	grün
SiC:Al, N	470	blau
GaN:Zn	440	blau
AlInGaN	427	blau-violett

In der LED-Technik findet ein besonderer Typ von Elektrolumineszenz, bekannt als Injektionslumineszenz, statt. Die Leistungscharakteristik einer Halbleiterlichtquelle wird hauptsächlich durch die Strahlungseffizienz η_e mit

$$\eta_e = \eta_{ext} \cdot \eta_f \quad 2-2$$

bestimmt. Sie setzt sich aus der externen Quantenausbeute η_{ext} und der Eintragungseffizienz η_f nach Gleichung 2-2 zusammen. Die externe Quantenausbeute berechnet sich aus der Injektionseffizienz η_{inj} , der Strahlungseffizienz η_{rad} und der optischen Effizienz η_{opt} .

$$\eta_{\text{ext}} = \eta_{\text{inj}} \cdot \eta_{\text{rad}} \cdot \eta_{\text{opt}} \quad 2-3$$

Die Eintragungseffizienz η_f bildet das Verhältnis der Energie der emittierenden Photonen ($h\nu$) und der gesamten Energie, welche ein Elektron-Lochpaar von der Energiequelle bei der Durchquerung der LED erfährt,

$$\eta_f = \frac{h \cdot \nu}{q \cdot V} \quad 2-4$$

wobei q die Elementarladung ($1,602 \cdot 10^{-19}$ A s) und V der Spannungsabfall innerhalb des LED-Chips ist. Das Verhältnis der Anzahl von radiativ rekombinierenden Elektronen-Lochpaaren zu den gesamt rekombinierenden Paaren in der aktiven Zone beschreibt die interne Quantenausbeute.

$$QA = \frac{n_{\text{radiativ rekombinierend}}}{n_{\text{gesamt rekombinierend}}} \quad 2-5$$

2.2 Funktionsprinzip einer LED

Die einfachste Möglichkeit eines LED-Aufbaus besteht aus einem Halbleitermaterial, welches auf der einen Seite einer Grenzschicht p- und auf der anderen n-dotiert ist. Zum Beispiel führt die Dotierung von GaN mit Mg^{2+} zur Ausbildung des elektronenarmen p-Gebietes und die Dotierung mit Si^{4+} zur elektronenreichen n-Schicht.^[3] Innerhalb der Grenzschicht zwischen dem p- und n-dotierten Halbleiter findet die Rekombination von Löchern und Elektronen statt (homojunction).

Abb. 2.1 stellt die Bandstruktur eines pn-Überganges dar, welche in Flussrichtung betrieben wird. Durch die angelegte Flussspannung U_F in Durchlassrichtung wird die Diffusionsspannung soweit abgebaut, dass die Elektronen und Löcher leicht die kleine Barriere zwischen dem p- und n-Gebiet überwinden können. D.h. die Elektronen wandern in das p-Gebiet und umgekehrt wandern die Löcher aus dem p- in das n-Gebiet. In der Nähe des Überganges erfolgt die Rekombination von Elektronen und Löchern, und Energie in der Größenordnung der Bandlückenenergie E_g wird frei, welche in Form von Photonen der Energie $h\nu \sim E_g$ ausgesandt wird. Reabsorptionsprozesse innerhalb des Leitungsbandes und niedrig liegende Injektionsniveaus führen zu einer Verarmung von Löchern in der Rekombinationszone ($I_n \gg I_p$) und somit zu einer Abnahme der Emissionseffizienz. Durch Anpassung der Dotierungskonzentrationen (Überschuss an der Anzahl der Donatoren) kann das Ungleichgewicht der Ladungsträger wieder ausgeglichen werden. Es begünstigt jedoch die Bildung von Fremdphasen und führt zu einer Zunahme von Reabsorptions- und Lösungsprozessen.

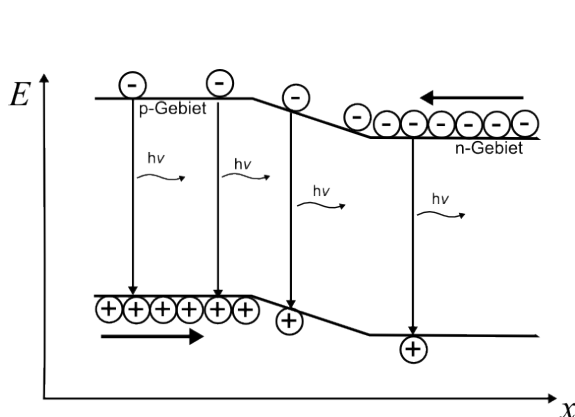


Abb. 2.1 Schematische Darstellung des Funktionsprinzips einer Leuchtdiode.

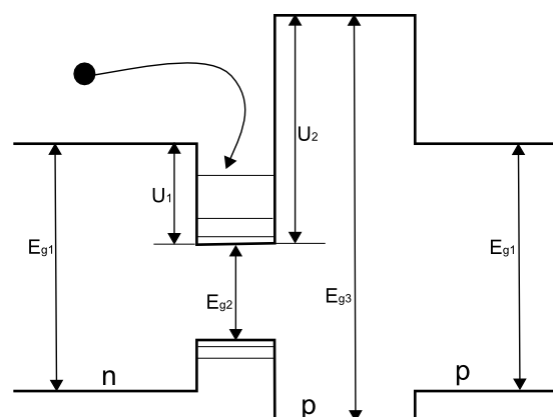


Abb. 2.2 Vereinfachte Darstellung des Banddiagramms einer quantum well Struktur mit einer Elektronen blockierenden Schicht.

Zur Vermeidung der oben genannten Probleme sind Heteroverbindungen entwickelt worden bei denen der p- und der n-dotierte Halbleiter unterschiedliche Bandlücken besitzen (single heterojunction SH). Die Einführung weiterer Schichten in den Aufbau führt zu doppelten Heteroverbindungen (DH double heterojunction), single quantum well bis hin zu komplexen multi quantum well Strukturen mit Elektronen blockierenden Schichten. Abb. 2.2 zeigt beispielhaft die vereinfachte Darstellung einer Bandstruktur für ein quantum well Design. Mit E_{g1} als Injektionsbandlücke, E_{g2} als aktive Schicht, in der die Rekombination von Elektronen und Löchern stattfindet, und E_{g3} als Elektronen blockierende Schicht, um eine möglichst hohe Rekombinationswahrscheinlichkeit gewährleisten zu können.

Neben dem optimalen Bandlückendesign ist ebenfalls der Aufbau des LED-Chips für die Performance von Hochleistungs-LEDs entscheidend. Mit der Realisierung größerer Chipflächen und somit höherer Leistungsaufnahmen ist der bisherige asymmetrische Aufbau durch einen symmetrischen Aufbau ersetzt worden. Der n-Kontakt oberhalb der n-dotierten Halbleiterschicht ist durch einen Kontaktring ersetzt worden und verhindert somit einen erhöhten Stromfluss durch die n-dotierte GaN-Schicht (Abb. 2.3).^[4] Durch die Änderung der Chipgeometrie vom Quader zu einem Pyramidenstumpf konnte die Lichtausbeute von Hochleistungs-LEDs durch die verbesserte Lichtauskopplung weiter erhöht werden. Des Weiteren können durch das Aufbringen von Anti-Reflexionsschichten Verluste durch Totalreflexion durch Anpassung der Brechungsindizes reduziert werden.

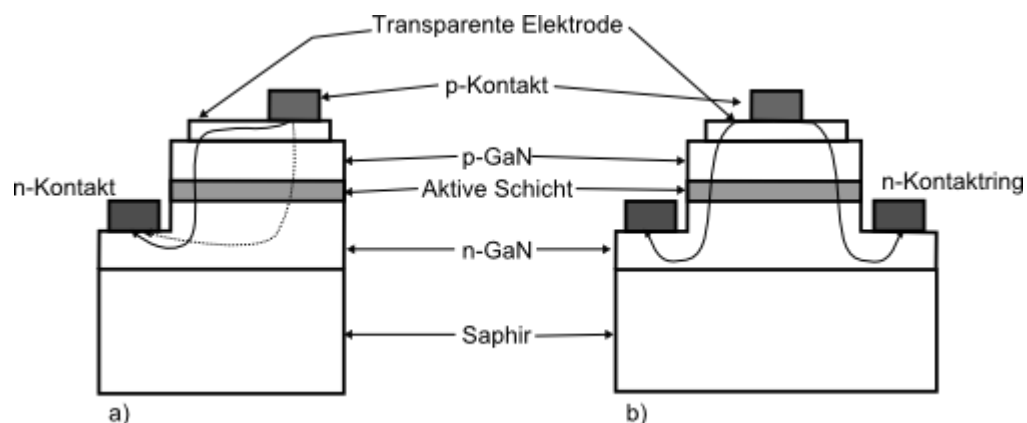


Abb. 2.3 Schematischer Aufbau einer a) konventionellen asymmetrischen LED und b) eines symmetrischen Aufbaus mit einer n-Ringelektrode nach Krames et. al.

2.3 Aufbau einer pc-LED

Wie im vorigen Abschnitt beschrieben, handelt es sich bei dem von LEDs ausgesandtem Licht um eine schmalbandige Emission mit einer Halbwertsbreite von ca. 40 nm, welche von der Bandlücke der aktiven Schicht und der Betriebstemperatur abhängig ist (Gleichung 2-1). Zur Darstellung weißen Lichtes mittels LEDs gibt es zwei verschiedene Ansätze. Zum einen kann durch die Verwendung von drei unterschiedlichen Halbleiterchips, welche rotes [R], grünes [G] und blaues [B] Licht (Primärfarben) emittieren, weißes Licht erzeugt werden. Jedoch ist das Degradationsverhalten der verwendeten Halbleitermaterialien für alle drei Primärfarben unterschiedlich. Um die resultierende Farbänderung des Lichtes auszugleichen, wird eine aufwändige elektronische Steuer- und Regelungstechnik benötigt.

Die zweite Möglichkeit zur Darstellung von weißem Licht ist die Konversion von ultravioletter Strahlung oder blauem Licht, emittiert von der Diode, durch eine über dem Chip aufgebrachte Leuchtstoffschicht (Abb. 2.4). Die einfachste Möglichkeit weißes Licht mittels der additiven Farbmischung zu erzeugen, ist die Kombination aus blauem und gelbem Licht. Dieses ist das zurzeit am meisten angewandte Konzept basierend auf einem AlInGaN-Halbleiterchip^[5] (blau, $\lambda_{Em} \approx 450$ nm) mit einer aufgebrachten Konverterschicht aus $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ (YAG:Ce)^[6] (gelb, $\lambda_{Em} \approx 560$ nm). Die in Abb. 2.5 abgebildete gelbe Gerade zeigt die möglichen Farben, welche mit einer blau emittierenden LED ($\lambda_{Em} = 450$ nm) und einem gelb emittierenden Leuchtstoff (hier $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ mit $\lambda_{Em} = 560$ nm) dargestellt werden können. Die roten Werte auf der schwarzen Kurve geben die Farbtemperaturen eines Planck'schen Strahlers im thermischen Gleichgewicht (Balck Body Line) wieder. Der Schnittpunkt beider Linien liefert den Weißpunkt, welcher durch die Verwendung von blauem und gelbem Licht eingestellt werden kann.

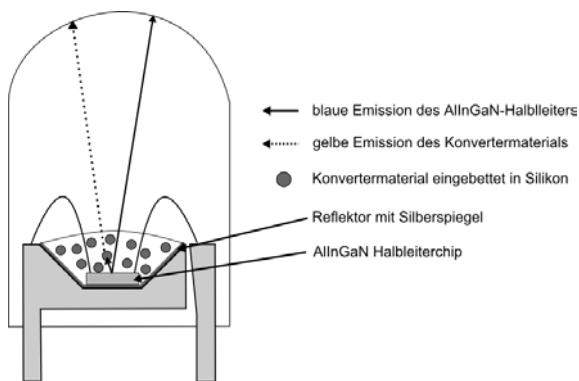


Abb. 2.4 Schematischer Aufbau einer dichromatischen leuchtstoffkonvertierten AlInGaN-LED (Aufbau nach Nakamura und Fasol 1997 und Schlotter et al. 1997, 1999)

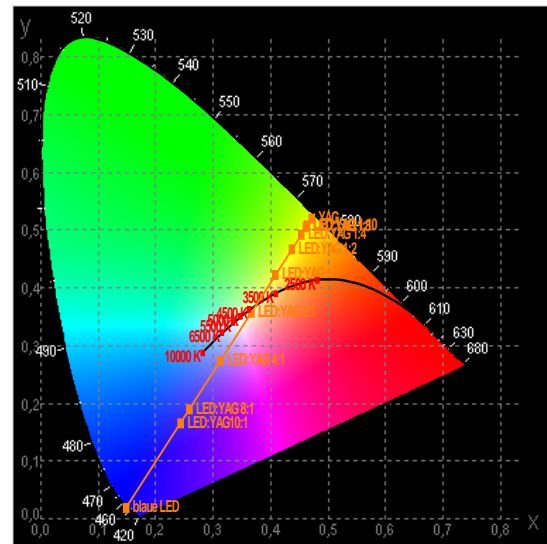


Abb. 2.5 Darstellung der Linearkombinationen von blauem und gelbem Licht im Farbdreieck nach C.I.E. 1931.*

Der Vorteil in der Verwendung eines blauen gegenüber eines ultravioletten LED-Chips liegt in der bisher erzielten höheren Quanteneffizienz der blauen Diode und in dem geringeren Energieverlust bei der Konversion von blauem statt ultraviolettem Licht zu grün, gelb oder roten Licht.

Aufgrund der fehlenden Rotkomponente im elektromagnetischen Spektrum der Weißlicht-LED ist die Farbtemperatur mit 4000 K bis 4500 K sehr hoch, so dass das Licht für die Allgemeinbeleuchtung als kalt und unbehaglich empfunden wird. Des Weiteren ist die Farbwiedergabe einer weißen LED, basierend auf einem blau emittierenden LED-Chip und einem gelben Leuchtpigment, stark abhängig von den Betriebsbedingungen. Die Erweiterung des oben genannten Konzeptes von einer blau emittierenden LED und einem gelben Konverter durch die Verwendung eines Zwei-Komponenten-Leuchtstoffgemisches erhöht die Farbwiedergabe und Farbtemperaturen von 2500 K bis 4000 K können einfach eingestellt werden. In Anlehnung an die Display-Technologie erfolgt der Einsatz eines grün-gelben ($\lambda_{Em} = 520$ bis 570 nm) und eines roten ($\lambda_{Em} = 590$ bis 660 nm) Leuchtpigmentes in Kombination mit dem blau emittierenden LED-Chip ($\lambda_{Em} = 430$ bis 480 nm). Abb. 2.6 stellt den mit der blau emittierenden LED und einem grünen und roten Konverter abgedeckten Farbraum dar. Beispielhaft zeigen eigene Messungen für mögliche Konverter in Abb. 2.7 die Emissionsspektren der blau emittierenden LED, des grünen und roten Konverters sowie das resultierende Spektrum bei Addition der Farbanteile. Durch Variation der Farbanteile von blau, grün und rot ist es möglich, den gesamten aufgespannten Farbraum im Farbdreieck abzudecken.

Durch die Verwendung eines Zwei-Komponenten-Leuchtstoffgemisches kann der Farbwiedergabeindex auf Werte größer 90% eingestellt und Farbtemperaturen zwischen 2 500 K und 4 000 K können leicht eingestellt werden. Als grün-gelbe Konvertermaterialien finden hauptsächlich Granate mit der allgemeinen Summenformel von $(Y,Gd,Tb,Lu)_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ Verwendung, aber auch grüne Emittermaterialien auf Basis von Silikaten und Oxinitride wie $(Ba,Sr)_2SiO_4:Eu^{2+}$ ^[7-12], $SrSi_2N_2O_2:Eu^{2+}$ oder $CaSi_2N_2O_2:Eu^{2+}$ ^[13-15] werden als alternative Konverter untersucht und verwendet. Als rote Leuchtpigmente für warm-weiße LEDs werden zurzeit hauptsächlich $CaS:Eu^{2+}$ ^[16] und nitridische Verbindungen wie $Ca_2Si_5N_8$, $Sr_2Si_5N_8$ ^[17-19] und $CaAlSiN_3$ ^[20] mit Eu^{2+} als Aktivator eingesetzt.

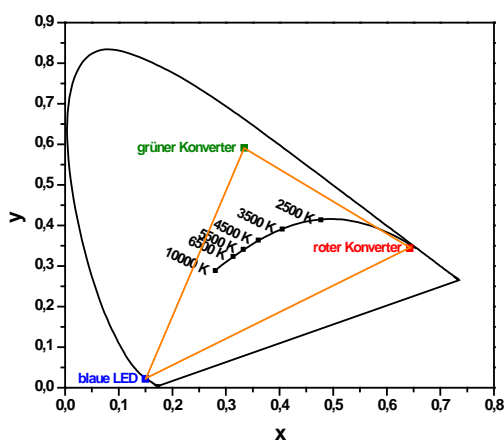


Abb. 2.6 Darstellbarer Farbraum (gelb) aus einer blau emittierenden LED mit einem grünen und einem roten Konvertermaterial.*

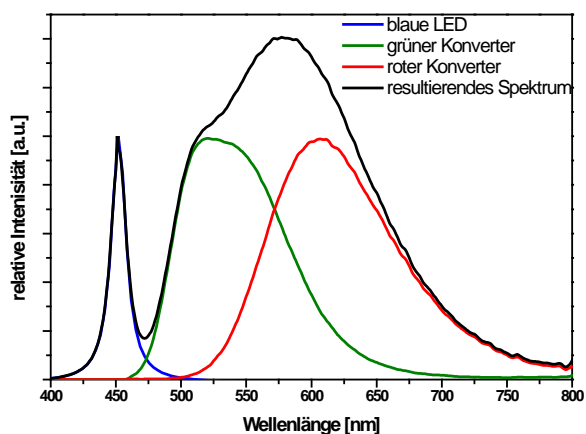


Abb. 2.7 Emissionsspektren der blau emittierenden LED, eines grünen und eines roten Konverters sowie derer Summenkurve.*

2.4 Anforderungen an LED-Konvertermaterial

Für den Einsatz von Leuchtstoffen zur Lichtkonversion blauer LEDs in weißes Licht müssen folgende Kriterien und Anforderung erfüllt werden:

2.4.1 Hohe Absorption im Emissionsmaximum des Halbleiterchips

Damit das Prinzip der weißen pc-LED überhaupt funktioniert, ist die Lage und Stärke der Absorptionsbanden und -linien des Konvertermaterials sehr entscheidend. Abb. 2.8 zeigt das gemessene Emission- und Anregungsspektrum des vielfach verwendeten gelben Konverters $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$. Der Überlapp des Anregungsspektrums vom $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ mit dem Emissionsspektrum der blau emittierenden LED zeigt, dass eine hohe Absorption im Emissionsmaximum des Halbleiterchips vorliegt. Im Falle des grünen Leuchtstoffes $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$ aus Abb. 2.9 mit einem Farbpunkt von $x = 0,139$ und $y = 0,623$ nach C.I.E. 1931, liegt das Maximum des Anregungsspektrum bei höheren Energien als die Emission der blau emittierenden LED. Dadurch ist der Überlapp des Anregungs- und Emissionsspektrums sehr gering und es gelingt nicht genügend Anteile des blauen Lichtes effizient in grünes Licht zu konvertieren, um einen weißen Farbeindruck zu erzeugen.

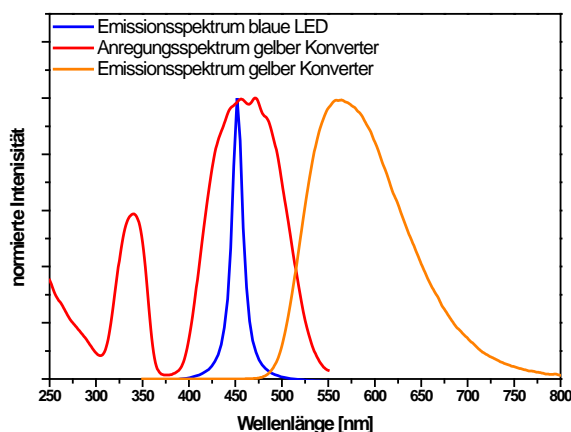


Abb. 2.8 Emission- und Anregungsspektrum des gelben Konverters $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$.*

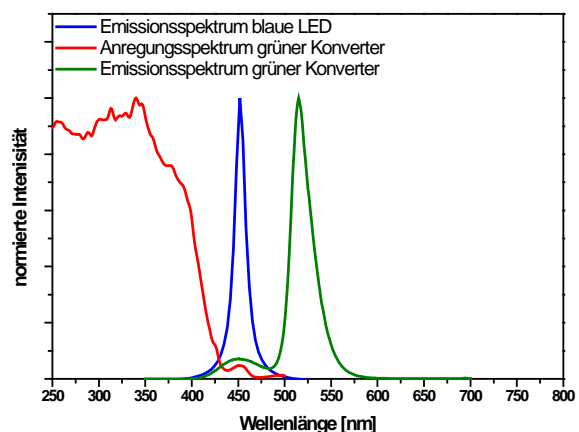


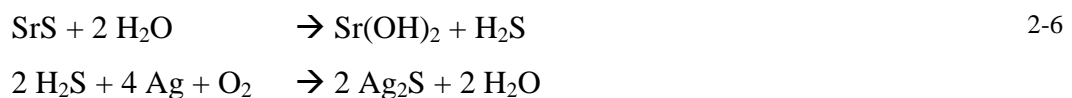
Abb. 2.9 Emission- und Anregungsspektrum des grünen Leuchtstoffes $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$.*

2.4.2 Hohe Quantenausbeute

Um die Effizienz der weißen LED zu maximieren, werden ausschließlich Konverter mit hohen Quantenausbeuten von >90% bei einer Anregung im Emissionsmaximum der LED eingesetzt. Bei der Verwendung eines Leuchtstoffes mit einer Quantenausbeute von z.B. nur 50% müsste nicht nur doppelt soviel Material verwendet werden, um den gleichen Farbpunkt zu erzeugen, sondern es würde auch 50% der restlichen Energie in Wärme umgewandelt werden, was die Effizienz der Beleuchtung wesentlich verringert. Hinzu kommt, dass ab einer gewissen Schichtdicke an Konvertermaterial nicht mehr genug Licht ausgekoppelt werden kann und die Effizienz der weißen LED weiter abnimmt.

2.4.3 Chemische Stabilität

Um die Langlebigkeit der LEDs nicht zu beeinträchtigen, müssen die verwendeten Konverter chemisch stabil gegenüber Sauerstoff, Kohlenstoffdioxid, Wasser und hohen Photonenflüssen sein. Insbesondere die chemische Stabilität von sulfidischen Materialien ist ein großes Problem, da bei der Degradation H_2S abgespalten wird, welches den Silberspiegel der verwendeten Reflektoren angreift und zu schwarzem Ag_2S abreagiert. Beispielhaft ist hier die Reaktion von SrS mit Wasser dargestellt.



Würden die verwendeten Leuchtstoffe mit der Zeit degradieren oder ausbleichen, so wird weniger blaues Licht konvertiert und eine Änderung der Lichtfarbe der weißen LED resultiert, welches in der Allgemeinbeleuchtung nicht toleriert wird.

2.4.4 Thermische Stabilität (engl. thermal quenching – TQ)

Ein weiteres Kriterium für den Einsatz von Leuchtstoffen als Konvertermaterial für die weiße LED ist die thermische Stabilität, da eine Hochleistungs-LED bei einer Chiptemperatur von 100 °C bis 150 °C betrieben wird. Dies bedeutet zum einen, dass sich der Konverter, durch die erhöhte Temperatur, nicht über die Zeit chemisch verändern oder zersetzen darf. Zum anderen gibt es starke Unterschiede in der Temperaturabhängigkeit der Lumineszenzspektren von Leuchtstoffen. Mehrere Effekte können mit der Temperaturänderung einhergehen und Änderungen im spektralen Verlauf hervorrufen. In der LED-Technik sind die thermische Löschung und die Farbstabilität in Abhängigkeit von der Temperatur von großer Bedeutung. So sollte ein idealer Konverter keine oder nur eine sehr geringe Abnahme in der Emissionsintensität bei Betriebstemperatur des Chips und keine spektrale Änderung im Verlauf der Emission aufweisen. Abb. 2.10 und Abb. 2.11 zeigen die Emissionsspektren der Leuchtstoffe $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ und $(\text{Sr},\text{Ba})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ in Abhängigkeit von der Temperatur.

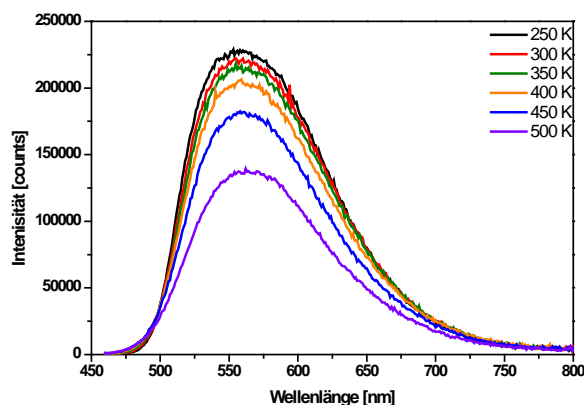


Abb. 2.10 Emissionsspektren in Abhängigkeit der Temperatur von $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ ($\lambda_{\text{EX}} = 450 \text{ nm}$).

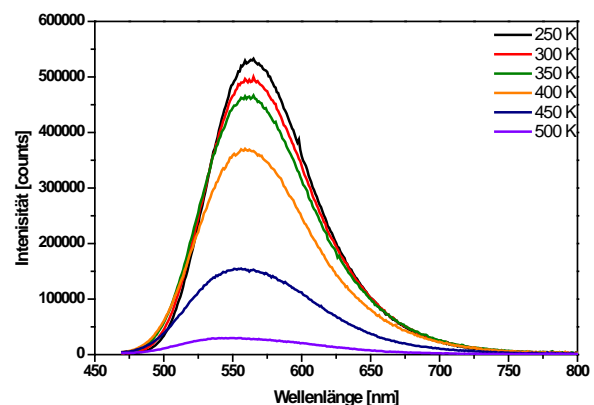


Abb. 2.11 Emissionsspektren in Abhängigkeit der Temperatur von $(\text{Sr},\text{Ba})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ ($\lambda_{\text{EX}} = 450 \text{ nm}$).

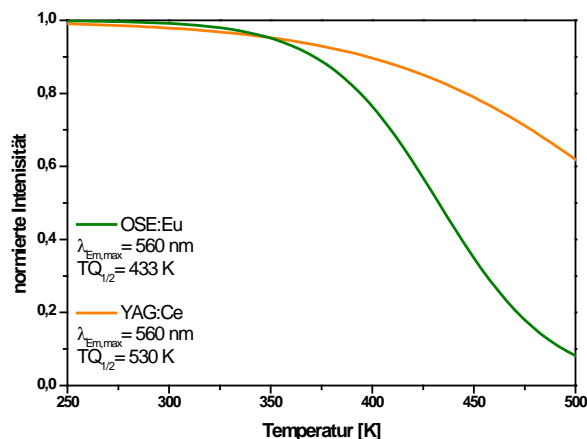


Abb. 2.12 Thermische Löschkurven von $(\text{Sr,Ba})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ und $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$.

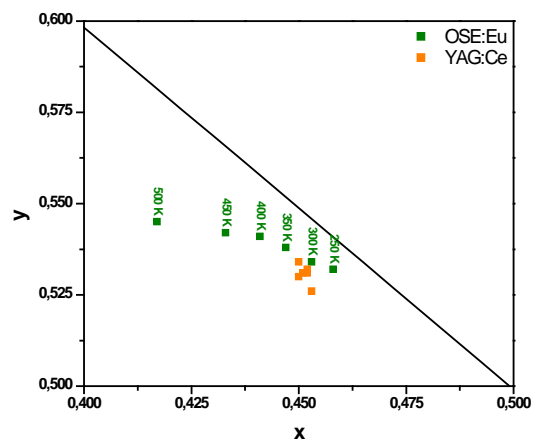


Abb. 2.13 Darstellung der temperaturabhängigen Farbpunkte von $(\text{Sr,Ba})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ und $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$.

Beide Materialien wurden bei 450 nm angeregt, besitzen ein Emissionsmaximum bei 560 nm und zeigen deutliche Unterschiede in der Emissionsintensität abhängig von der Temperatur. Die in Abb. 2.12 dargestellten Löschkurven für die $(\text{Sr,Ba})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ - und $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ -Proben wurden aus deren Emissionsintegralen durch die Sigmoidalfunktion

$$y = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{(x-x_0)/dx}} + A_2 \quad 2-7$$

mit den Grenzen A_1 (Start = 1) und A_2 (Ende = 0), dem Wendepunkt x_0 (hier $TQ_{1/2}$ -Wert) und der Temperaturkonstanten dx berechnet. Die Temperatur, bei der die Intensität 50% ihres Ausgangswertes besitzt, wird als $TQ_{1/2}$ oder TQ_{50} bezeichnet. Dieser Wert liefert eine Aussage darüber, wie empfindlich das System gegenüber erhöhten Temperaturen ist, und sollte im Hinblick auf LED-Anwendungen möglichst hoch sein. Für die beiden untersuchten Leuchtstoffsysteme kann daraus gefolgert werden, dass das $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ mit einem $TQ_{1/2}$ -Wert von 530 K besser als LED-Leuchtstoff geeignet ist als $(\text{Sr,Ba})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ mit 433 K. Die Berechnung der Farbpunkte nach C.I.E. 1931 aus den temperaturabhängigen Emissionsspektren zeigt in Abb. 2.13 für das $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ keine Änderung des Farbpunktes mit Änderung der Temperatur. Für den Orthosilikatleuchtstoff ist hingegen eine temperaturabhängige Änderung des Farbpunktes zu erkennen. Mit steigender Temperatur wird die Emission grün verschoben.

2.5 Roter Banden- versus Linienemitter für die warm-weiße LED

Die zurzeit auf dem Markt erhältlichen warm-weißen LEDs basieren hauptsächlich auf einem blau emittierenden LED-Chip und einer Konverterschicht bestehend aus einem gelben und einem roten Leuchtstoff. Zumeist werden als gelber Leuchtstoff die schon oft erwähnten Granate auf Basis von $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ verwendet, wobei Yttrium durch Lutetium, Terbium und Gadolinium sowie Aluminium durch Gallium substituiert sein können. Dieses System zeichnet sich durch seine hohe chemische sowie thermische Stabilität, eine hohe Quantenausbeute und ein Absorptionsmaximum bei 450 nm aus. Des Weiteren handelt es sich um eine breite Emission, mit welcher Lumenäquivalente von über 300 lm/W und ein Farbwiedergabeindex von etwas weniger als 80 Punkten erzielt werden können. Als rote Komponente werden zurzeit $\text{CaS}:\text{Eu}^{2+}$ ^[21] und die nitridischen Verbindungen $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ ^[18], $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ ^[17] und CaAlSiN_3 ^[20] mit Eu^{2+} als Aktivator eingesetzt. Eu^{2+} kann durch den Einbau in ein stark ionisches Wirtsgitter wie z.B. in Fluoriden im ultravioletten Spektralbereich linienförmig aus dem ${}^6\text{P}_J$ -Zustand emittieren. In kovalenteren Systemen mit großer Kristallfeldaufspaltung hingegen erfolgt die Emission aus dem $5d$ -Band und kann durch die Auswahl des Wirtsgitters vom ultravioletten bis in den tiefroten Spektralbereich verschoben werden. (Abb. 2.14) Unter diesen Voraussetzungen erscheint Eu^{2+} als ein idealer Aktivator für die Entwicklung eines roten Leuchtstoffes zur Darstellung warm-weißen Lichtes zu sein, da dieser breitbandige Absorptionen bis in den sichtbaren Spektralbereich, eine hohe Quantenausbeute und abhängig vom Wirtsgitter eine gute thermische Stabilität aufweist. Des Weiteren kann das Emissionsmaximum einfach durch leichte Änderungen im Wirtsgitter verschoben werden.

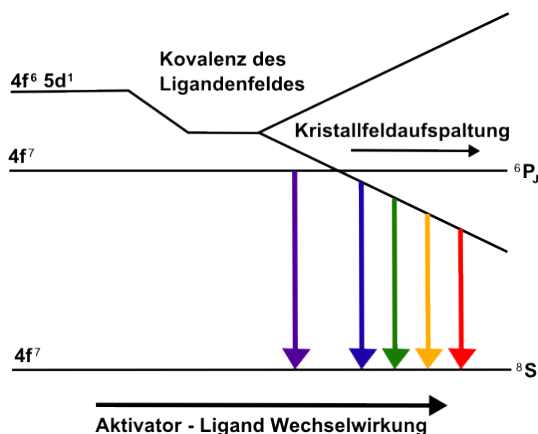


Abb. 2.14 Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Eu^{2+} Emission von Ligandenfeld und Kristallfeldaufspaltung.

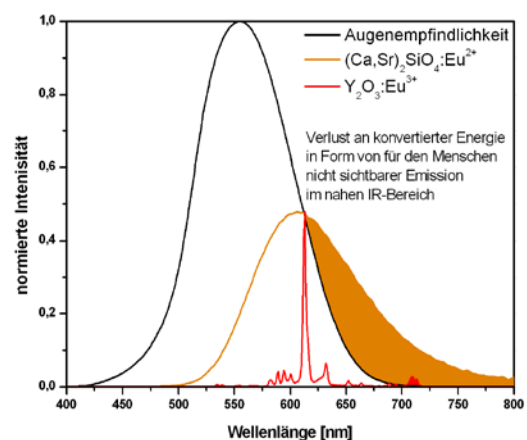


Abb. 2.15 Vergleich eines roten Bandenemitters mit einem roten Linienemitter im Verhältnis zur Augenempfindlichkeitskurve.

Nachteile in der Verwendung der oben genannten Eu^{2+} -Leuchtstoffe liegen in der chemischen Reaktivität der Verbindungen und der breiten Emissionsbande. Der Vergleich von Banden- und Linienemittern mit der Augenempfindlichkeitskurve in Abb. 2.15 verdeutlicht die Nachteile der breiten Emission im roten Spektralbereich. Für den Vergleich sind $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ als bekannter roter Linienemitter und $(\text{Ca},\text{Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ als Bandenemitter, beide mit einem Emissionsmaximum von 612 nm, ausgewählt worden. Beide Spektren wurden auf die Intensität der Augenempfindlichkeitskurve bei 612 nm normiert. Die farbig unterlegten Flächen außerhalb der Augenempfindlichkeitskurve sollen den Verlust an Strahlung verdeutlichen, welche nicht mehr vom Auge wahrgenommen werden kann. Der Vergleich der Lumenäquivalente der reinen roten Leuchtstoffkomponenten fällt mit 292 lm/W für den roten Orthosilikatleuchtstoff etwas besser aus als das Lumenäquivalent für $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ mit 289 lm/W. Der Unterschied mit 3 lm/W ist jedoch sehr gering, obwohl die Darstellung aus Abb. 2.15 ein deutlich größeres Lumenäquivalent für $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ suggeriert. Dieses wird jedoch durch den größeren Anteil an grünem Licht im Orthosilikat gegenüber $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ im Emissionsspektrum ausgeglichen.

Die vereinfachte Berechnung der resultierenden Weißspektren in Abb. 2.16 aus

- | | |
|------------------------------|------------------------------|
| a) blau + gelb | b) blau + grün |
| c) blau + gelb + rot (Bande) | d) blau + grün + rot (Bande) |
| e) blau + gelb + rot (Linie) | f) blau + grün + rot (Linie) |

erfolgte mit den Emissionsspektren einer blau emittierenden LED für blau, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ für gelb, $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ für grün, $(\text{Sr},\text{Ba})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ für rot (Bande) und $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ für rot (Linie). Bei der Modellierung der Weißspektren ist durch Variation der Farbanteile versucht worden, für die Zusammensetzungen c) bis f) ähnliche Farbpunkte mit einer Farbtemperatur um 3000 K einzustellen. Es ist zu beachten, dass in diesen Berechnungen Absorptionen der einzelnen Komponenten nicht mit berücksichtigt, sondern nur die Emissionsspektren der Einzelkomponenten linear kombiniert wurden. Der Vergleich der berechneten Lumenäquivalente für die Spektren c) bis f) zeigt eine deutliche Erhöhung um ca. 40 lm/W durch die Verwendung eines roten Linien- anstatt eines roten Bandenemitters.

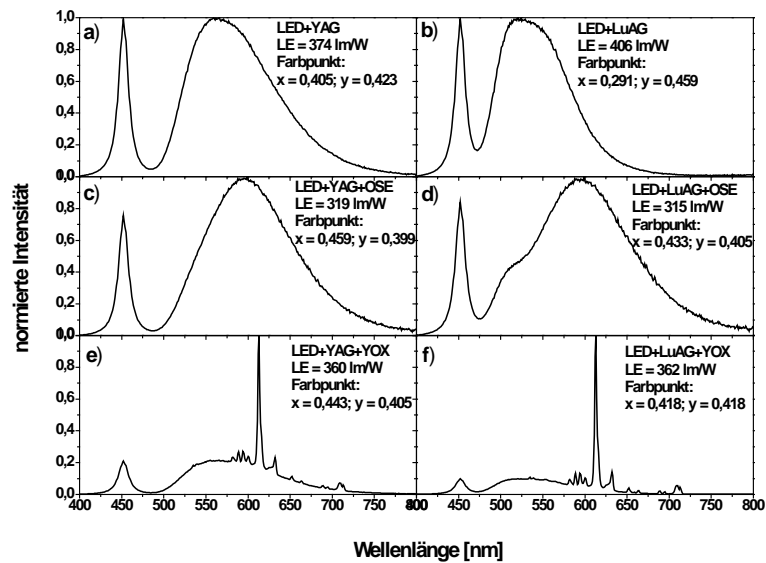


Abb. 2.16 Vergleich der berechneten Emissionsspektren basierend auf einem blau emittierenden LED-Chip ($\lambda_{Em}=450$ nm), einem gelben Leuchtstoff (YAG = $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$; $\lambda_{Em}=560$ nm) oder grünem Leuchtstoff (LuAG = $Lu_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$; $\lambda_{Em}=520$ nm) und jeweils einem roten Banden- und Linienemitter (OSE = $(Ca,Sr)_2SiO_4$, YOX = $Y_2O_3:Eu^{3+}$; $\lambda_{Em}=612$ nm).*

Als mögliche rote Linienemitter zur Erhöhung des Lumenäquivalentes und des Farbwiedergabeindex kommen Eu^{3+} , Sm^{3+} und Pt^{3+} in Frage, welche abhängig vom Wirtsgitter sehr effiziente Fluoreszenz zeigen können. Eu^{3+} findet schon weit verbreitet als roter Linienemitter Anwendung in Fluoreszenzlampen und der Displaytechnologie. Der Mangel für die Verwendung als Rotkomponente zur Darstellung warm-weißen Lichtes mittels LED-Technologie liegt in der zu geringen Absorptionsstärke der bis jetzt optimierten Leuchtstoffsysteme. Wie Borchardt schon 1963 berichtete, führt der Einbau von Eu^{3+} in Wolframatwirtsgittern zu Helligkeiten ähnlich denen kommerzieller Leuchtstoffe.^[22] Diese Beobachtung legt nahe, dass der Einbau potentieller roter Linienemitter in stark kovalente Wirtsgitter, wie Wolframate, Molybdate oder z.B. Niobate, die quantenmechanischen Übergangsverbote lockert und eine Erhöhung des Absorptionsquerschnittes der $4f-4f$ -Intrakongurationsübergänge im gewünschten blauen Spektralbereich hervorruft. Im folgenden Kapitel wird deshalb auf die Lumineszenzmechanismen von Wolframaten, Lanthanoid-Ionen, insbesondere von Europium, Samarium und Praseodym sowie auf die Verwendung von Wolframatwirtsgittern eingegangen.

Literatur

- [1] Arturas Zukauskas, Michael S. Shur, R. Gaska, *Introduction to Solid-State Lighting, Vol. 1*, 1 ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, **2002**.
- [2] E. Hering, R. Martin, M. Stohrer, *Physik für Ingenieure*, 7 ed., Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg, **1999**.
- [3] M. Born, T. Jüstel, *Chemie in unserer Zeit* **2006**, 40, 294.
- [4] M.R. Krames, G. Christenson, D. Collins, L.W. Cook, M.G. Craford, A. Edwards, R.M. Fletcher, N.F. Gardner, W. Goetz, W.R. Imler, E. Johnson, R.S. Kern, R. Khare, F.A. Kish, C. Lowery, M.J. Ludowise, R. Mann, M. Maranowski, S.A. Maranowski, P.S. Martin, J. O'Shea, S.L. Rudaz, D.A. Steigerwald, J. Thompson, J.J. Wierer, J. Yu, D. Basile, Y-L. Chang, G. Hasnain, M. Heuschen, K.P. Killeen, C.P. Kocot, S. Lester, J.N. Miller, G. O. Mueller, R. Mueller-Mach, S.J. Rosener, R.P. Schneider, T. Takeuchi, R. S. Tan, *Proc. of SPIE* **2000**, 3938 III-Nitride Light Emitting Diodes I.
- [5] F.G. McIntosh, K.S. Boutros, J.C. Roberts, S.M. Bedair, E.L. Piner, N. A. El-Masry, *Applied Physics Letters* **1996**, 68, 40.
- [6] G. Blasse, A. Bril, *Applied Physics Letters* **1967**, 11, 53.
- [7] J.S. Kim, P.E. Jeon, J.C. Choi, H. L. Park, *Solid State Communications* **2005**, 133, 187.
- [8] L. Hongli, H. Dawei, S. Fang, *Journal of Rare Earths* **2006**, 24, 121.
- [9] M. Zhang, J. Wang, Q. Zhang, W. Ding, Q. Su, *Materials Research Bulletin* **2006**, 42, 33.
- [10] J.H. Lee, Y. J. Kim, *Materials Science and Engineering B* **2007**, 146, 99.
- [11] B. Braune, H. Brunner, T. Fiedler, M. Zachau, *Green-Emitting LED*, **2007**, 0034885
- [12] A.M. Srivastava, W. W. Beers, *Green-light emitting phosphors and light sources using the same*, **2001**, 6278135
- [13] V. Bachmann, T. Jüstel, A. Meijerink, C. Ronda, P. J. Schmidt, *Journal of Luminescence* **2006**, 121, 441.
- [14] T. Jüstel, P. Schmidt, W. Schnick, F. M. Stadler, *Illumination System Comprising a Radiation Source and a Fluorescent Material*, **2007**, 0252513
- [15] G.O. Mueller, R. B. Mueller-Mach, *Light Emitting Device Including Luminescent Ceramic and Light-Scattering Material*, **2008**, 0116467
- [16] Y. Hu, W. Zhuang, H. Ye, S. Zhang, Y. Fang, X. Huang, *Journal of Luminescence* **2005**, 111, 139.
- [17] Y.Q. Li, G. de With, H. T. Hintzen, *Journal of Solid State Chemistry* **2008**, 181, 515.
- [18] X. Teng, Y. Liu, H. Yunsheng, H. He, W. Zhuang, *Journal of Rare Earths* **2009**, 27, 58.
- [19] G. Bogner, G. Botty, B. Braune, H.T. Hintzen, J.W.H. van Krevel, G. Waitl, *Light Source Using a Yellow-to-Red-Emitting Phosphor*, **2003**, 0020101
- [20] N. Kijima, Y. Shimomura, T. Kurushima, H. Watanabe, S. Shimooka, M. Mikami, K. Uheda, *J. Light & Vis. Env.* **2008**, 32, 202.
- [21] C. Guo, D. Huang, Q. Su, *Materials Science and Engineering B* **2006**, 130, 189.

3 Lumineszenzmechanismen

In den folgenden Kapiteln werden die Lumineszenzprozesse nach Anregung der Elektronen durch höhere energetische Strahlung, zumeist UV-Strahlung, beschrieben. Die aus der Relaxation vom angeregten in den Grundzustand frei werdende Energie wird strahlend in Form von Photonen abgegeben. Im Folgenden wird näher auf die Lumineszenz von Wolframaten, allgemein auf die Linienemission von Lanthanoiden, speziell auf die der Aktivatoren Eu^{3+} , Sm^{3+} und Pr^{3+} als rote Linienemitter und die Verwendung von Wolframaten als Wirtsgitter eingegangen.

Folgende Ausführungen beruhen auf das von G. Blasse und B.C. Grabmeier veröffentlichte Buch *Luminescent Materials*^[1]. Alle mit * gekennzeichneten Graphen wurden selbst gemessen und ausgewertet.

3.1 Wolframatlumineszenz

Verbindungen, welche zur Substanzklasse der Wolframate und auch Molybdate gehören, besitzen für ihre praktischen Anwendungen eine lange Historie und wurden im vergangenen Jahrhundert vielfach untersucht.^[2, 3] Das immer noch bestehende Interesse an diesen Verbindungen liegt in ihren exzellenten optischen Eigenschaften, die die Grundlage für ihre weit verbreitete Verwendung als Leuchtstoff, LASER Material und Szintillator bilden.^[4-7] Die optischen Eigenschaften sind extensiv an Wirtsgittern mit Wolframit-Struktur (AWO_4 ; $\text{A} = \text{Fe}^{2+}$, Mn^{2+} , Mg^{2+} , Cd^{2+}) beziehungsweise Scheelit-Struktur (BWO_4 ; $\text{B} = \text{Ca}^{2+}$, Sr^{2+} , Ba^{2+}) untersucht worden, von denen CaWO_4 mit über 75 Jahren den Rekord als am längsten verwendeter Leuchtstoff hält.^[8]

Breite Absorptionsbanden sind für d^0 -Übergangsmetallionen koordiniert mit Sauerstoff, wie z.B. in VO_4^{3-} , NbO_4^{3-} und WO_4^{2-} , charakteristisch. Die spektrale Position der Absorptionsbande wird durch das Ionisationspotential der $d^1 \rightarrow d^0$ Ionisation, der Anzahl und Polarisierbarkeit der Liganden und von der gemeinsamen Wechselwirkung von Ionen im Gitter bestimmt.

- Ionisationspotential von $d^1 \rightarrow d^0$

CaWO_4 zeigt eine starke Absorptionsbande bei 250 nm, das Absorptionsmaximum von CaMoO_4 hingegen liegt bei 290 nm, trotz identischer Kristallstruktur, Symmetrie, Bindungslängen und -winkel. Diese Rotverschiebung der Absorptionsbande von CaMoO_4 ist auf das höhere sechste Ionisationspotential von Mo (70 eV) relativ zu W (61 eV) zurückzuführen.

- Anzahl und Polarisierbarkeit der Liganden

Der Vergleich der Absorption von $\{\text{WO}_4\}$ -Tetraedern im CaWO_4 mit $\{\text{WO}_6\}$ -Oktaedern im Ca_3WO_6 , zeigt eine Rotverschiebung der Absorptionsbande um ca. 35 nm mit steigender Ligandenzahl. Die Verbindungen CaWO_4 und Ca_3WO_6 besitzen beide eine weiße Körperfarbe mit Bandlücken von 250 und 285 nm im ultravioletten Spektralbereich. Die Bandlücke von WO_3 hingegen befindet sich im sichtbaren Spektralbereich, da es eine gelbe Körperfarbe besitzt.^[8] Diese Abweichung erklärt sich durch die unterschiedliche Verknüpfung der Wolframateinheiten. So liegen im CaWO_4 und Ca_3WO_6 die $\{\text{WO}_4\}$ -Tetraeder und $\{\text{WO}_6\}$ -Oktaeder in der Kristallstruktur isoliert vor. Im WO_3 hingegen werden die Sauerstoffanionen der $\{\text{WO}_6\}$ -Oktaeder geteilt und Wechselwirkungen der optischen Zentren durch Ladungsübertrag findet statt.

- Wechselwirkungen der Ionen im Gitter

Die tatsächliche Separation der Lumineszenzzentren von $\{\text{WO}_4\}$ im CaWO_4 lässt sich durch den Einbau von Wolfram in CaSO_4 überprüfen. Identische Emissionsspektren zum CaWO_4 werden verzeichnet und bestätigen die Annahme, dass es sich trotz der kurzen Abstände zwischen den einzelnen $\{\text{WO}_4\}$ -Tetraedern um isolierte Lumineszenzzentren handelt, zwischen welchen keine Wechselwirkungen auftreten.

Intensive breite Emissionsbanden mit großer Stokesverschiebung (10 000 bis 20 000 cm^{-1}) sind charakteristisch für Komplexe von Übergangsmetallionen mit formal leeren nd -Schalen ($n = 3, 4, 5$), wie zum Beispiel VO_4^{3-} , NbO_6^{7-} , MoO_4^{2-} und WO_6^{6-} . Der Ladungsübertrag beim optischen Übergang ist zumeist klein, jedoch findet ein nicht zu vernachlässigender Anteil an elektronischer Reorganisation statt. Nichtbindende Elektronen des Sauerstoffs werden formal in das anti-bindende Orbital des Metallions übertragen. Dadurch wird die Bindung zwischen Sauerstoff und Wolfram geschwächt und die Differenz ΔR der Gleichgewichtsabstände zwischen Grundzustand zum angeregten Zustand im Konfigurationskoordinatendiagramm ist deutlich größer Null, so dass breite Banden optischer Übergänge resultieren. Der emittierende Zustand ist ein Spin-Triplett, welcher stark durch den Jahn-Teller-Effekt verzerrt ist. Der Gleichgewichtsabstand ΔR hängt zusätzlich von der Art des Kations ab. Betrachtet man die Wolframatverbindungen CaWO_4 , SrWO_4 und BaWO_4 , welche alle in der oben genannten Scheelit-Struktur kristallisieren, so nimmt die Polarisierbarkeit der Kationen vom Ca^{2+} (126 pm^[9]) über Sr^{2+} (140 pm^[9]) zum Ba^{2+} (156 pm^[9]) hin zu.

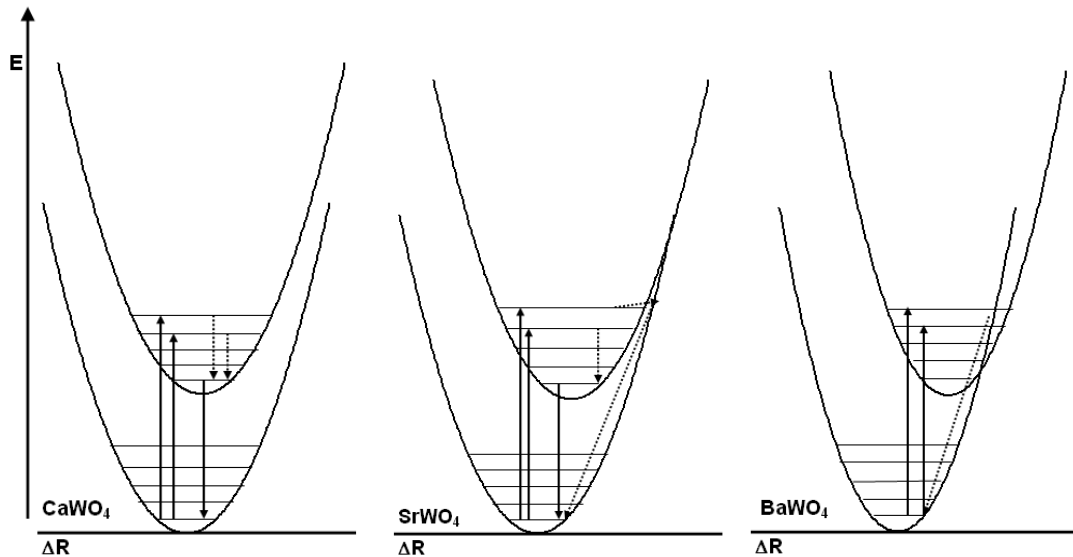


Abb. 3.1 Schematische Darstellung der Löschungsmechanismen in CaWO_4 , SrWO_4 und BaWO_4 . Die gestrichelten Pfeile in der Abbildung stehen für nicht strahlende Relaxationen.

Abb. 3.1 veranschaulicht die Abhängigkeit von Polarisierbarkeit und Gleichgewichtsabstand ΔR . Die Verschiebung des Gleichgewichtsabstandes zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand nimmt mit größer werdendem Kationenradius zu. Dies hat zur Folge das BaWO_4 im Gegensatz zum CaWO_4 , welches bei Raumtemperatur sehr effizient luminesziert, selbst bei 4.2 K kein effizienter Leuchtstoff, trotz nahezu identischer Abstände und Vibrationsfrequenzen, ist. Durch die Zunahme von ΔR kommt es zu einem Überlapp der Parabeln bei niedrigeren Energien, so dass der angeregte Zustand des SrWO_4 strahlungslos zum Grundzustand relaxieren kann. Im BaWO_4 liegt dieser Schnittpunkt fast im Parabelursprung, welche zu sofortiger Löschung des angeregten Zustandes durch Phononenschwingung führt. Auch die isomorphen Verbindungen $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ und $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$, welche zwar kleine ($\text{Al} = 67,5 \text{ pm}$, $\text{Sc} = 88,5 \text{ pm}$), schwer polarisierbare Kationen besitzen, zeigen aufgrund der enormen Stokesverschiebung von ca. $20\,000 \text{ cm}^{-1}$ keine Lumineszenz. Des Weiteren können die Lumineszenzeigenschaften von Wolframaten durch den Einbau von Ionen mit s^2 -Konfiguration, wie z.B. Pb^{2+} beeinflusst werden. So führt die Integration von Pb^{2+} in CaWO_4 zu einer Rotverschiebung der Emissionsbande und verringert die Abnahme der Intensität mit steigender Temperatur. ^[1]

Somit sind für die effiziente Wolframatlumineszenz starre Wirtsgitter mit möglichst kleinem ΔR -Wert zu wählen, so dass hohe Quantenausbeuten realisiert werden können. Auch im Vergleich von CaWO_4 zu CaMoO_4 , mit einem Unterschied von $5\,000 \text{ cm}^{-1}$ in den Energieniveaus, ist die grüne Emission des Molybdates teilweise bei Raumtemperatur gelöscht. Hingegen zeigt das Wolframat effiziente blaue Emission. Allgemein gilt für breite Bandenemission, dass bei einem geringeren Abstand zwischen Anregungs- und

Emissionsmaximum die Emission effizienter ist. Gibt es jedoch einen zu starken spektralen Überlapp zwischen der Emissions- und der Absorptionsbande, so kann ein beträchtlicher Anteil an Energie durch Reabsorptionsprozesse gelöscht werden.^[1]

3.2 Linienemission von Lanthanoid-Ionen

Emissionslinien mit geringer Halbwertsbreite sind für Lanthanoidionen charakteristisch und resultieren aus den von der Umgebung, durch die $5s^2$ und $5p^6$ Orbitale, gut abgeschirmten $4f$ - $4f$ -Intrakonfigurationsübergängen.^[10] Durch diese Abschirmung ist der Einfluss des Wirtsgitters auf die spektrale Lage der Linien gering, jedoch nicht unwichtig im Hinblick auf die Wahrscheinlichkeiten der elektronischen Übergänge. Somit ergibt sich für die $4f$ - $4f$ -Intrakonfigurationsübergänge ein Gleichgewichtsabstand vom Grund- zum angeregten Zustand von etwa $\Delta R = 0$. Die energetische Lage der elektronischen Zustände trivalenter Lanthanoidionen kann aus dem Dieke-Diagramm aus Abb. 3.2 ermittelt werden. Die Strichbreite der Energiezustände gibt die Größe der Kristallfeldaufspaltung wieder, welche jedoch im Vergleich zu den Übergangsmetallionen sehr gering ist.

Viele der in Abb. 3.2 eingezeichneten Energieniveaus der trivalenten Lanthanoide liegen im sichtbaren Spektralbereich zwischen $12\,500$ und $25\,000\text{ cm}^{-1}$. Die Körperfarben der Sesquioxide sind jedoch nicht wie erwartet stark gefärbt, sondern zumeist weiß bis schwach gefärbt, welches auf die stark paritätsverbotenen $4f$ - $4f$ -Absorptionsübergängen beruht. Die Paritätsauswahlregeln können durch Beimischen ungerader Beträge des Kristallfeldes, z.B. durch eine kristallographische Lage ohne Inversionssymmetrie, gelockert werden. Es wird ein geringer Anteil der gegensätzlichen ungeraden Komponente (z.B. $5d$) mit den Wellenfunktionen der $4f$ -Orbitale gemischt. Eine effiziente Anregung der Seltenerdionen kann durch $4f \rightarrow 5d$ -Übergänge und über Ladungstransfer (engl. charge transfer – CT) vom Wirtsgitter oder Sensibilisator auf den Aktivator stattfinden. Allgemein gilt, dass CT-Übergänge bei relativ leicht reduzierbaren Seltenerdionen wie Sm^{3+} , Eu^{3+} und Yb^{3+} und $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ -Übergänge bei leicht oxidierbaren Ionen wie Ce^{3+} , Pr^{3+} und Tb^{3+} stattfinden. Beide Arten dieser Übergänge sind erlaubt und bei beiden ist $\Delta R \neq 0$, so dass sie als breite Absorptionsbanden im Anregungsspektrum auftreten.

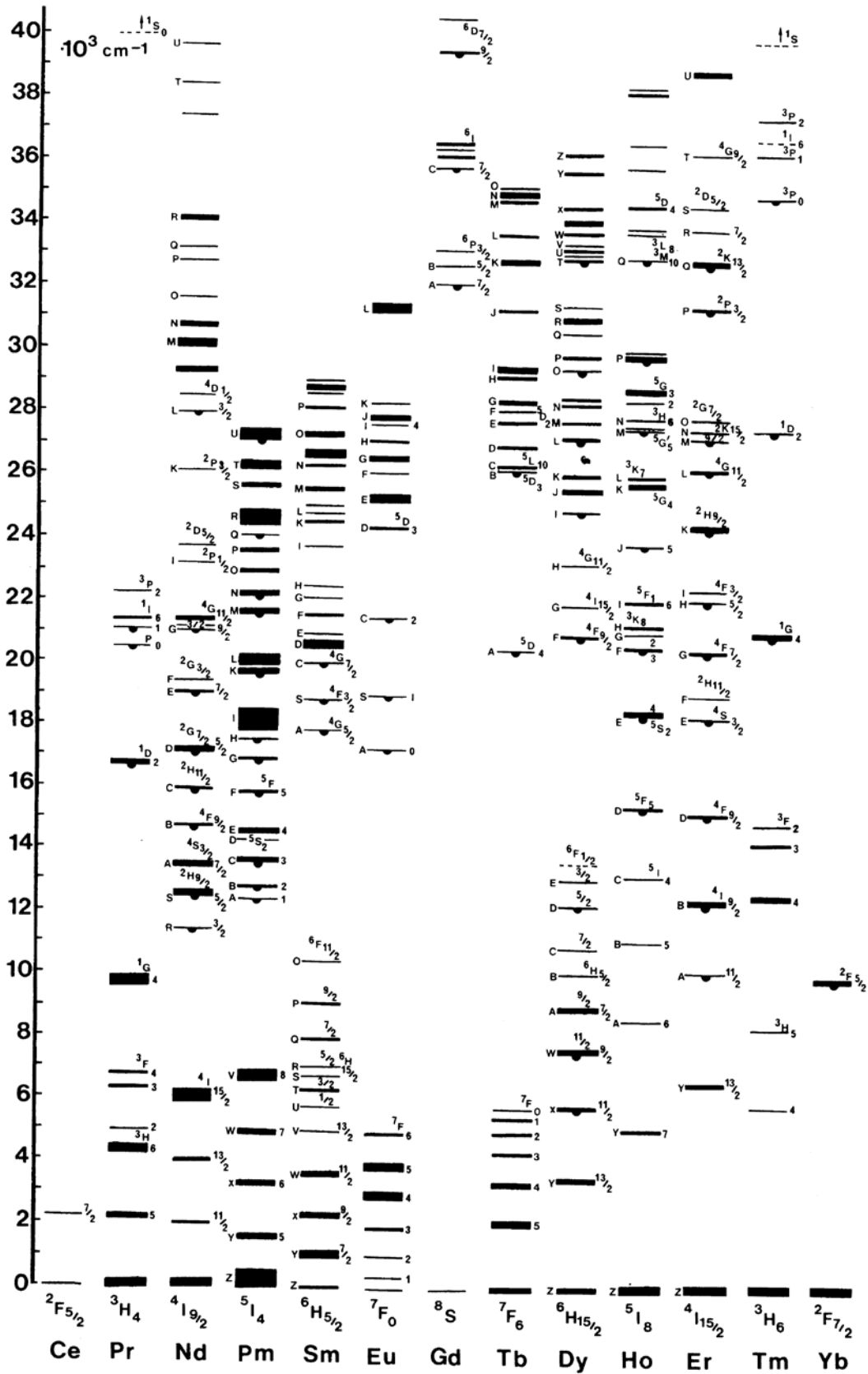


Abb. 3.2 Energie-Zustands-Diagramm der trivalenten Seltenerdionen nach Dieke.^[11]

Die Kristallfeldaufspaltung der f -Orbitale der seltenen Erden ist mit ca. 100 cm^{-1} verhältnismäßig klein im Vergleich zu den Übergangsmetallionen ($5d^n$), bei denen sie etwa $10\,000\text{ cm}^{-1}$ beträgt. Dies ist ebenfalls auf die gute Abschirmung durch die $5s^2$ und $5p^6$ Orbitale zurückzuführen. Zur Vermeidung einer Löschung der Emission durch Energieüberträge zwischen den einzelnen Aktivatoren, sollten diese in der Regel bei verbotenen elektrischen Dipolübergängen mindestens 5 bis 8 \AA voneinander im Wirtsgitter entfernt sein. Man spricht in diesem Fall auch von konzentrationsbedingter Löschung. Dabei handelt es sich um einen Energietransfer von Aktivator zu Aktivator, der schließlich bei Defektstellen im Kristallgitter enden kann und so zur Löschung der Energie führt. Die Löschung der Emission durch den Energieübertrag von z.B. benachbarten Aktivatoren ist bevorzugt, da dieser Prozess eine um einige Größenordnungen ($\sim 10^4$) schnellere Übertragungsrate besitzt als die Relaxation vom angeregten in den Grundzustand. Energietransfer über größere Distanzen als 5 bis 8 \AA (bis einige 10 \AA) ist möglich, jedoch ineffektiv. Bei Aktivatorabständen von kleiner als 5 \AA werden Energietransportvorgänge sehr effektiv und führen so schon oft zur Löschung der Emission bei Dotierungsgraden von wenigen Prozent.

3.2.1 Eu^{3+} -Lumineszenz ($4f^6$)

Eu^{3+} ist wegen seiner Emissionslinien im roten Spektralbereich ein häufig verwendeter Emitter und wird in zahlreichen Anwendungen in der Beleuchtungs- und Bildschirmtechnologie eingesetzt.^[10, 12-17] Europium besitzt die Ordnungszahl 63 im Periodensystem der Elemente und als Metall die Elektronenkonfiguration von $[\text{Xe}]4f^76s^2$ mit einer molaren Masse von 151,964 g/mol. Europium kann in den Oxidationsstufen +II und +III vorkommen, von denen +III die stabilere ist.^[18]

Der Grundzustandsterm von Eu^{3+} wird der Terminologie des Russel-Saunders Schemas für den Grenzfall schwacher Spin-Bahn-Kopplung nach als 7F_J -Zustand mit den ganzzahligen Werten von 0 bis 6 für J, der Quantenzahlen des Gesamtdrehimpulses, beschrieben. Von diesem Grundzustand kann durch Absorption konkreter Energien Anregung durch Intrakonfigurationsübergänge in die Zustände 5D_J , 5L_J und 5H_J erfolgen. Aus diesen angeregten Zuständen erfolgt die strahlungslose Relaxation in das unterste Niveau (5D_0), von wo aus die zumeist strahlende Relaxation in die 7F_J -Terme des Grundzustandes stattfindet. Die Emissionslinien der elektronischen Übergänge von 5D_0 nach 7F_0 , 7F_1 , 7F_2 , 7F_3 und 7F_4 liegen bei ca. 580, 590 bis 600, 609 bis 620, 650 und 700 nm. Die Übergänge von 5D_0 nach 7F_5 und 7F_6 liegen im nahen IR-Bereich und sind im Vergleich zu den Übergängen nach $^7F_{0-4}$ sehr schwach ausgeprägt. Abhängig von der Punktsymmetrie des Europiums und der aus dem Wirtsgitter resultierenden Kristallfeldaufspaltung können unterschiedliche Linienmuster der Emission resultieren.

- Punktsymmetrie / Kristallographische Lage

Das Eu^{3+} -Spektrum wird zum einen durch das Wirtsgitter und zum anderen durch die Symmetrie der Punktlage beeinflusst. Mehrere Plätze mit unterschiedlichen kristallographischen Lagen können zu einer Verbreiterung der Emissionslinien führen, da jedes Umfeld ein etwas anderes Spektrum liefert. Die Intensität und spektrale Breite des $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ -Überganges im Emissionsspektrum ist ein Hinweis, bei starker Ausprägung, für mehrere verfügbare Lagen im Kristallgitter.^[16] Die Punktsymmetrie ist entscheidend für die Übergangswahrscheinlichkeiten vom 5D_0 - in die 7F_J -Zustände. Besitzt Eu^{3+} eine inversionssymmetrische Kristalllage, so ist der $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ -Übergang im Emissionsspektrum dominant, da dieser Übergang magnetisch dipol erlaubt ist. Alle anderen Übergänge sind paritäts-, elektrisch- und magnetisch-dipol verboten. Weicht das Eu^{3+} nur wenig von der inversionssymmetrischen Punktlage ab, so kommt es zur Hypersensibilisierung des $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Überganges, welcher dann im Emissionsspektrum dominiert. Durch die

Beimischung ungerader Kristallfeldkomponenten (z.B. $5d$) kommt es zur teilweisen Aufhebung der Auswahlregeln und Übergänge mit geraden ΔJ (außer $\Delta J = 0$) werden erzwungen dipol erlaubt. Abb. 3.3 zeigt die symmetrieabhängigen Emissionsspektren von Eu^{3+} einmal 8-fach koordiniert ohne Inversionssymmetrie im YVO_4 (Abb. 3.4 a) mit dem hypersensitiven Übergang von ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$. Im LuBO_3 mit Calcit-Struktur besitzt Eu^{3+} einen inversionssymmetrischen Oktaederplatz (Abb. 3.4 b) und zeigt im Emissionsspektrum fast ausschließlich Lumineszenz aus dem ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ -Übergang.

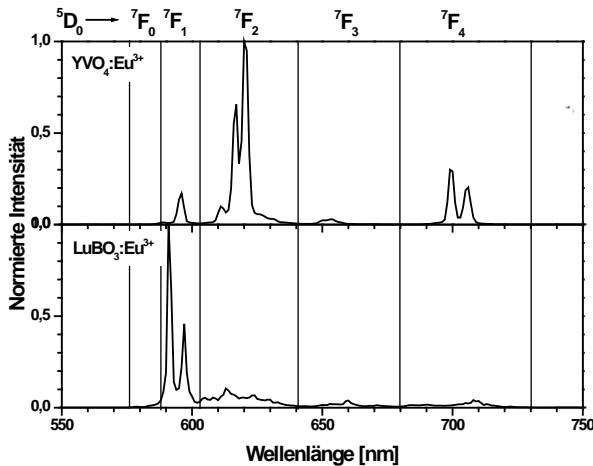


Abb. 3.3 Emissionsspektrum von Eu^{3+} in YVO_4 und LuBO_3 (Calcit-Struktur).*

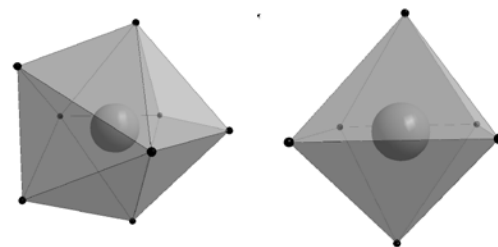


Abb. 3.4 Koordinationspolyeder von Eu^{3+} koordiniert mit Sauerstoff in a) YVO_4 und b) LuBO_3 .

○ Kristallfeldaufspaltung / Stark Effekt

Durch den Einbau des Eu^{3+} -Ions in ein Wirtsgitter werden die Elektronen durch das elektrostatische Feld der umgebenden Liganden gestört. Dadurch kommt es zu einer Aufspaltung der Energieniveaus mit einer Stark-Aufspaltung von $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$. Somit ist das Linienmuster der Emission der einzelnen Übergänge stark vom Wirtsgitter und der Art der Liganden abhängig. Abb. 3.5 zeigt die Aufhebung der Entartung ausgehend vom freien Ion in der Gasphase, in welchem alle $4f$ -Elektronen des Eu^{3+} -Ions die gleiche Energie besitzen. Da es sich im Falle des Eu^{3+} um ein Element mit hoher Ordnungszahl handelt, kommt es zu einer ersten Aufspaltung durch die Spin-Bahn-Kopplung. Durch den Einbau in ein Wirtsgitter treten die $4f$ -Elektronen des Europiums schwach mit dem elektrischen Feld der Nachbaratome in Wechselwirkung und spalten auf, welches auch als Stark-Aufspaltung bezeichnet wird. Die in Abb. 3.6 dargestellten Emissionsspektren von Eu^{3+} in $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$, YVO_4 und Y_2O_3 sollen den Einfluss des Wirtsgitters auf die Lage der Emissionslinien verdeutlichen. So zeigen alle drei Spektren unterschiedliche Emissionsmaxima und Linienaufspaltungen.

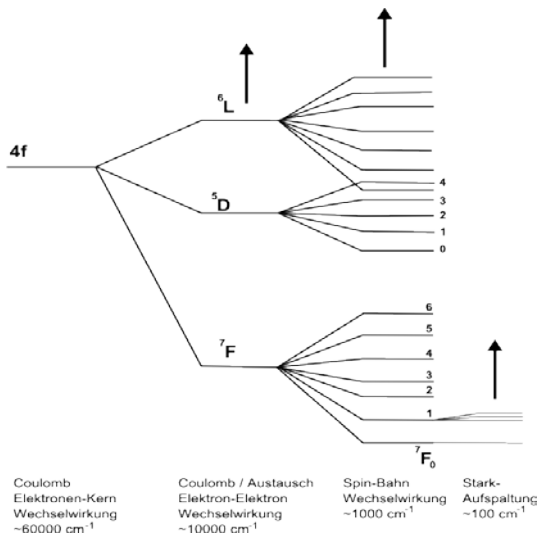


Abb. 3.5 Schematische Aufspaltung der Energieniveaus von Eu^{3+} .

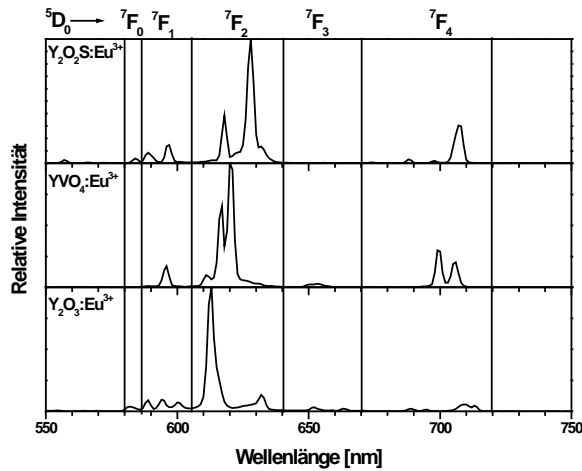


Abb. 3.6 Emissionsspektren von Eu^{3+} in $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$, YVO_4 und Y_2O_3 .*

Die effiziente Anregung von Eu^{3+} erfolgt meistens über einen Ladungstransferübergang der Anionen, z.B. Sauerstoff, zu Eu^{3+} . Dieser liegt zumeist im VUV oder UV-C Bereich und kann durch die Erhöhung des kovalenten Charakters der Eu-O-Bindung zu längeren Wellenlängen verschoben werden. Dies wird deutlich im Vergleich der Reflexionsspektren aus Abb. 3.7 von Eu^{3+} in Y_2O_3 , YVO_4 und $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$. Die Absorptionskante des CT-Überganges verschiebt sich mit steigendem kovalentem Bindungscharakter von Y_2O_3 über YVO_4 hin zu $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ rot. Es findet eine Verschiebung der CT-Bande zu niedrigeren Energien von 4,4 eV (280 nm) ausgehend vom Y_2O_3 über 3,4 eV (360 nm) für YVO_4 hin zu 3,1 eV (395 nm) für $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ statt. Neben der Rotverschiebung ist deutlich der Unterschied in den Übergangswahrscheinlichkeiten des Ladungstransfers im Vergleich zu den $4f$ - $4f$ -Intrakonfigurationsübergängen zu erkennen. So sind die zugeordneten $4f$ - $4f$ -Übergänge aus dem 7F_0 -Grundzustand in die angeregten 5D_J -Niveaus mit einem Reflexionsgrad von $>80\%$ nur als leicht angedeutete Linien im Reflexionsspektrum erkennbar. Die Absorption des Ladungstransferüberganges hingegen ist sehr breit und mit einem Reflexionsgrad von $<10\%$ im Vergleich zu den Intrakonfigurationsübergängen sehr stark.

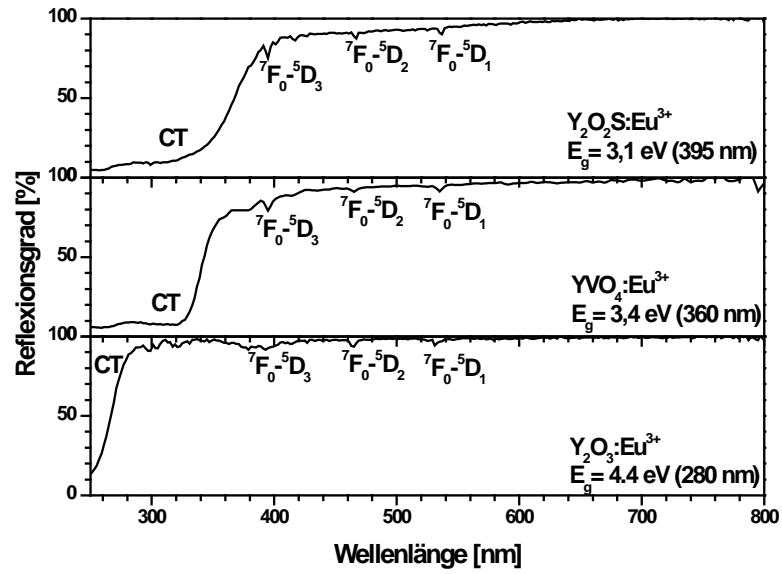


Abb. 3.7 Reflexionsspektren von Y₂O₃, Y₂O₂S und YVO₄ dotiert mit Eu³⁺.*

3.2.2 Sm³⁺-Lumineszenz (4f⁵)

Die Emissionslinien von Sm³⁺ im orange-roten Spektralbereich sind von der Lage ihrer Emissionsmaxima her eine interessante Alternative zu Eu³⁺ als roter Linienemitter. Samarium besitzt die Ordnungszahl 62 im Periodensystem der Elemente und als Metall die Elektronenkonfiguration von [Xe]4f⁶6s² mit einer molaren Masse von 150,36 g/mol. Samarium kann wie Europium in den Oxidationsstufen +II und +III vorkommen, von denen +III die stabilere ist.^[18]

Sm³⁺-Lumineszenz findet vom untersten der angeregten Zustände, dem ⁴G_{5/2}-Niveau, in das Grundzustandsmultiplett ⁶H_J mit J = 5/2, 7/2 bis 15/2 statt. Das Emissionsspektrum aus Abb. 3.8 von Lu₃Al₅O₁₂ mit Sm³⁺ zeigt die charakteristischen Linien und die spektrale Lage der Emission des Aktivators. Da es sich hierbei um ein kubisches Gitter mit einer inversionssymmetrischen Punktlage handelt, findet die Emission des dominierenden Überganges in den ⁶H_{7/2}-Zustand als magnetisch dipol erlaubter Übergang statt. Abweichungen von der Inversionssymmetrie führen zu einer Hypersensibilisierung des ⁶H_{9/2}-Zustandes, welcher dann bei ca. 640 nm das Emissionsspektrum dominiert. Das in Abb. 3.9 dargestellte Anregungsspektrum von Lu₃Al₅O₁₂ mit Sm³⁺ zeigt nur die Anregung direkt an den 4f-4f-Intrakonfigurationsübergängen zwischen 300 und 500 nm. Es ist jedoch auch hier möglich, über einen Ladungstransferübergang den Aktivator anzuregen, welcher außerhalb des gemessenen Spektralbereiches im VUV-Bereich (Vakuum-UV 100 bis 200 nm) liegt.

Im Falle des Samariums sind Cross-Relaxations-Prozesse, welche auf der Wechselwirkung zwischen zwei aktiven Zentren beruhen, verantwortlich für Konzentrationslöschungen bei relativ geringen Konzentrationen. Emission von höher gelegenen Energieniveaus wird durch die favorisierte Anregung der niedriger gelegenen Energieniveaus gelöscht. Im Vergleich zur beschriebenen Löschung durch Energietransfer in Kapitel 3.2 findet die Löschung durch Cross-Relaxation in Ionenpaaren (Sm³⁺-Sm³⁺) und nicht durch Migration von Energie zu nicht radiative Zentren, z.B. Defektstellen im Kristallgitter, statt. Mit zunehmender Sm³⁺-Konzentration nimmt der mittlere Ionenabstand zwischen den Samariumatomen ab, so dass ein direkter Energieübertrag von Sm³⁺ zu Sm³⁺ stattfinden kann. Dabei relaxiert das energieabgebende Samariumion von einem hoch angeregten in einen weniger hoch angeregten Zustand, während das zweite Sm³⁺-Ion vom Grundzustand in einen angeregten Zustand angehoben wird. Dieser Prozess funktioniert beim Sm³⁺ besonders gut, da mehrere Paare von Energieniveaus mit äquidistanten

Abständen bestehen. Abb. 3.10 zeigt die schematische Darstellung möglicher Lösungsmechanismen durch Cross-Relaxation im Sm^{3+} .

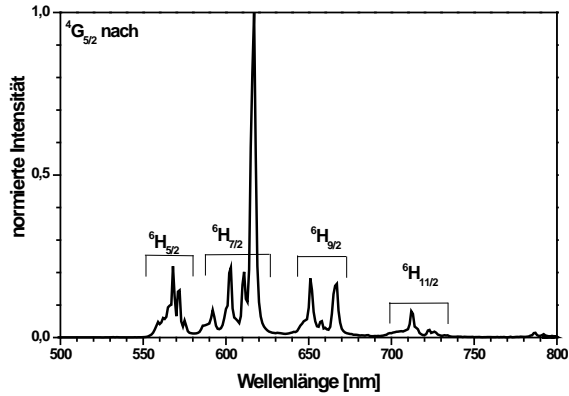


Abb. 3.8 Emissionsspektrum von $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Sm}^{3+}$ ($\lambda_{\text{Ex}} = 404 \text{ nm}$).*

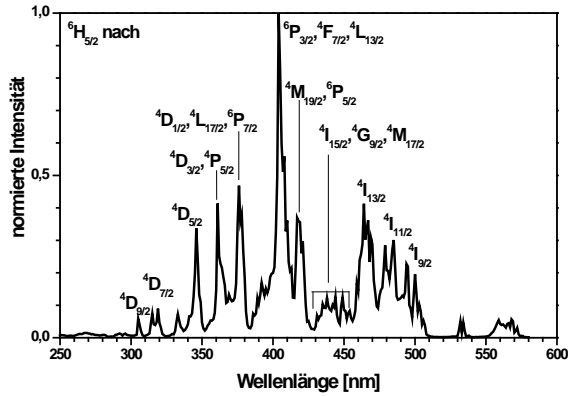


Abb. 3.9 Anregungsspektrum von $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Sm}^{3+}$ ($\lambda_{\text{Em}} = 617 \text{ nm}$).*

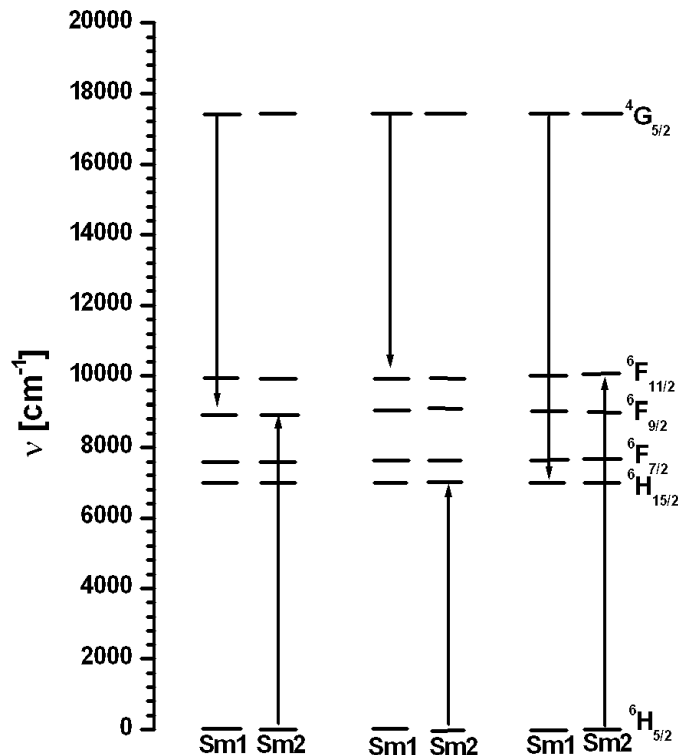


Abb. 3.10 Schematische Darstellung möglicher Lösungsmechanismen durch Cross-Relaxationsprozesse für Sm^{3+} .^[19]

3.2.3 Pr³⁺-Lumineszenz (4f²)

Eine weitere Möglichkeit eines Linienemitters im roten Spektralbereich ist die Verwendung von Pr³⁺ als Aktivator. Praseodym besitzt die Ordnungszahl 59 im Periodensystem der Elemente und als Metall die Elektronenkonfiguration von [Xe]4f³6s² mit einer molaren Masse von 140,908 g/mol. Praseodym kommt in den Oxidationsstufen +III und +IV vor, von denen +III die stabilere ist.^[18]

Die Lumineszenz von Pr³⁺ ist stark abhängig vom Wirtsgitter. So ist es möglich, Emissionen im UV-C, grünen, roten oder sogar im nahen IR-Bereich durch die Auswahl des geeigneten Wirtsgitters zu generieren. Breitbandige Emissionen im UV-C-Spektralbereich beruhen auf paritätserlaubten 4f¹5d¹ → 4f²-Übergänge, wie sie zum Beispiel fast ausschließlich im Lu₃Al₅O₁₂ dotiert mit Pr³⁺ aus Abb. 3.11 beobachtet werden. Die Dotierung von Y₃Al₅O₁₂ mit Pr³⁺ liefert hingegen nicht nur die vom Lu₃Al₅O₁₂ bekannte breite 5d-4f-Emissionsbande zwischen 300 bis 410 nm sondern auch verhältnismäßig stark ausgeprägte Emissionslinien der 4f-4f-Intrakonfigurationsübergänge. Bei den Emissionslinien im grünen Spektralbereich handelt es sich vorwiegend um den Übergang ³P₀ → ³H₅, für rote Emissionen sind die Übergänge ³P₀ → ³H₆ und ¹D₂ → ³H₄ verantwortlich. Die unterschiedlichen Emissionsspektren der mit Pr³⁺ dotierten Granate resultieren aus der Absenkung des 5d-Bandes in Abhängigkeit des Kristallfeldes. So ist die Kristallfeldaufspaltung im Lu₃Al₅O₁₂ für Pr³⁺ kleiner als im Y₃Al₅O₁₂, so dass das 5d₁-Band von Pr³⁺ bei geringerer Energie liegt. In Abb. 3.13 ist das Termschema für Pr³⁺ mit der Lage des 5d-Bandes im Lu₃Al₅O₁₂ und Y₃Al₅O₁₂ dargestellt. Durch die höhere energetische Lage des 5d-Bandes im Lu₃Al₅O₁₂ erfolgt hauptsächlich die direkte Relaxation in die Grundzustandsterme des Pr³⁺. Durch die Rotverschiebung des 5d-Bandes im Y₃Al₅O₁₂ hingegen kommt es neben der 5d-4f-Emission zur Population der ³P_J-Zustände, von denen ausgehend die Linienemission im grünen und roten Spektralbereich erfolgt. Die Anregung der Emission kann zum einen über 4f-5d-Anregung oder durch 4f-4f-Anregung in die ³P_J-Zustände, wie am Beispiel des Y₃Al₅O₁₂ in Abb. 3.12 gezeigt, erfolgen. Zu beachten ist, dass ähnlich wie beim Sm³⁺ Cross-Relaxations-Prozesse für Pr³⁺ schon ab geringen Dotierungsgraden effizient sind und zur starken Löschung der Emissionsintensität führen.^[20]

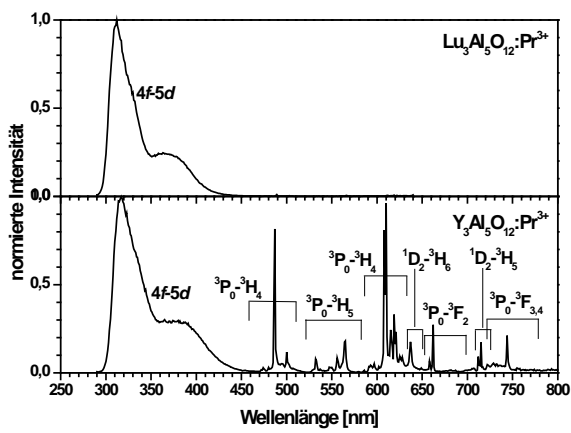


Abb. 3.11 Emissionsspektren von Pr^{3+} in $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ und $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($\lambda_{\text{Ex}} = 290 \text{ nm}$).*

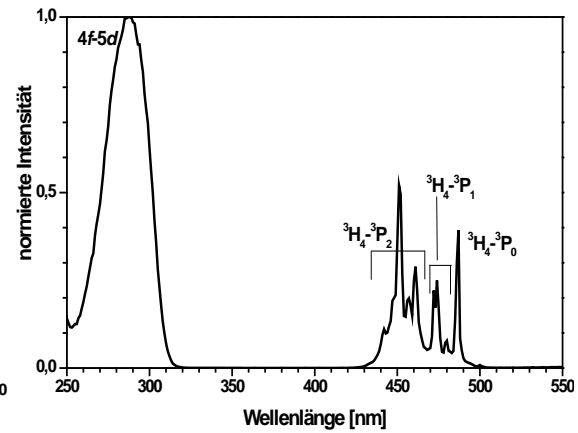


Abb. 3.12 Anregungsspektren von Pr^{3+} in $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($\lambda_{\text{Em}} = 610 \text{ nm}$).*

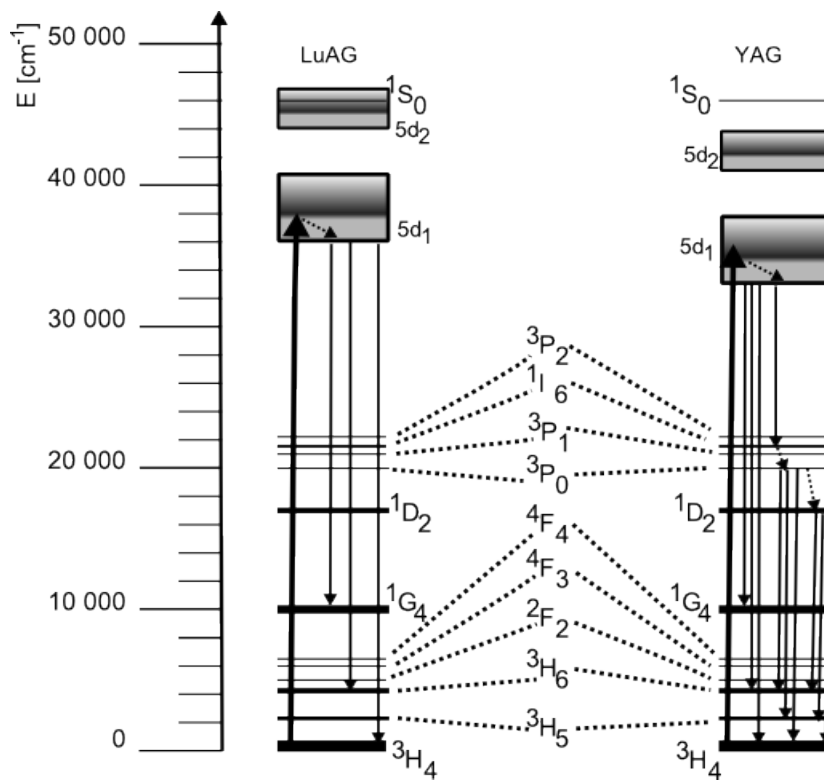


Abb. 3.13 Energetische Lage der $4f$ -Zustände und zwei verschiedene Möglichkeiten für die Position des $5d$ -Bandes von Pr^{3+} in Abhängigkeit vom Wirtsgitter.

3.3 Verwendung von Wolframaten als Wirtsgitter für Lanthanoide

In dieser Arbeit wurden insbesondere die Lumineszenzeigenschaften von Eu^{3+} und Sm^{3+} als rote Linienemitter untersucht. Den Hintergrund dieser Untersuchungen bildet die Entwicklung eines roten linienemittierenden Leuchtpigmentes zur Verminderung der Farbtemperatur, Erhöhung des Lumenäquivalentes und Erhöhung des Farbwiedergabeindex in der warm-weißen LED. Die anorganische Substanzklasse der Wolframate ist aufgrund ihrer hohen Alkalität und ihrer großen Baugruppen (Abb. 3.14) als Wirtsgitter zur Untersuchung der Lumineszenzeigenschaften von Eu^{3+} und Sm^{3+} ausgewählt worden. Die von Borchardt 1963^[21] untersuchten Eu^{3+} -Wolframatverbindungen zeigten damals schon erstaunliche Emissionseffizienzen mit geringer konzentrationsbedingter Löschung. Weitere Untersuchungen und Veröffentlichungen neuer Wolframatleuchtstoffe folgten z.B. von G. Blasse et al.^[22-28], L.G. van Uiter^[29] und J.P.M. van Vliet et. al.^[30].

Im Hinblick auf den Einsatz als Konvertermaterial für eine blaue Leuchtdiode ist der Schwerpunkt der Arbeit auf die Einflüsse des Wirtsgitters und der Kristallstruktur auf die Lumineszenzeigenschaften gelegt worden. Aufgrund der hohen Kovalenz der Eu-O-Bindung in Wolframaten scheinen diese Verbindungen viel versprechend zur Lockerung der Auswahlregeln und somit zur Erhöhung des Absorptionsquerschnittes zu sein. Besonders wurden hier die Änderung des Absorptionsverhaltens, die energetische Lage des Ladungstransfers und die Übergangswahrscheinlichkeit der $4f$ - $4f$ -Intrakonfigurationsübergänge im Anregungsspektrum charakterisiert. Des Weiteren wurden die Emissionseigenschaften und das Abklingverhalten des Aktivators in den unterschiedlichen Wolframatwirtsgittern untersucht. Die vorgelegte Arbeit ist vor allem experimenteller Natur, da die exakte Berechnung der optischen Eigenschaften aufgrund der komplexen Wechselwirkungen der Lanthanoidionen im Wirtsgitter nicht möglich ist.

	Zunahme in der Alkalität →			
Zunahme in der Alkalität ↓	SO_4^{2-} 26 pm	CrO_4^{2-} 58 pm	MoO_4^{2-} 73 pm	WO_4^{2-} 74 pm
	PO_4^{3-} 31 pm	VO_4^{3-} 50 pm	NbO_4^{3-} 62 pm	TaO_4^{3-} 62 pm
	SiO_4^{4-} 40 pm	TiO_4^{4-} 56 pm	ZrO_4^{4-} 73 pm	HfO_4^{4-} 72 pm

Abb. 3.14 Auflistung tetraedrischer Baugruppen mit den Kationenradien der Zentralatome.

Literatur

- [1] G. Blasse, B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials, Vol. 1*, 1 ed., Springer Verlag, Berlin Heidelberg, **1994**.
- [2] M.J. Treadaway, R. C. Powell, *The Journal of Chemical Physics* **1974**, *61*, 4003.
- [3] J.A. Groenink, C. Hakfoort, G. Blasse, *Physica Status Solidi A: Applied Research* **1979**, *54*, 329.
- [4] A.B. Campos, A.Z. Simones, E. Longo, J.A. Varela, V.M. Longo, A.T. de Figueiredo, F.S. De Vicente, A. C. Hernandez, *Applied Physics Letters* **2007**, *91*, 051923 (3).
- [5] M. Anicete-Santos, F.C. Picon, M.T. Escote, E.R. Leite, P.S. Pizani, J.A. Varela, E. Longo, *Applied Physics Letters* **2006**, *88*, 211913.
- [6] N. Klassen, S. Shmurak, B. Redkin, B. Ille, B. Lebeau, P. Lecoq, M. Schneegans, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors, and Associated Equipment* **2002**, *486*, 431.
- [7] F.A. Danevich, A.Sh. Georgadze, V.V. Kobychhev, B.N. Kropivnyansky, V.N. Kuts, A.S. Nikolaiko, V.I. Trtyak, Y. Zdesenko, *Physics Letters B* **1995**, *344*, 72.
- [8] G. Blasse, M. Wiegel, *Journal of Alloys and Compounds* **1995**, *224*, 342.
- [9] R. D. Shannon, *Acta Crystallographica, Section A: Foundations of Crystallography* **1976**, *32*, 751.
- [10] L. Ozawa, M. Itoh, *Chemical Reviews* **2003**, *103*, 3835.
- [11] W.T. Carnall, G.L. Goodman, K. Rajnak, R. S. Rana, *Journal of Chemical Physics* **1989**, *90*, 343.
- [12] H. Lai, B. Chen, W. Xu, Y. Xie, X. Wang, W. Di, *Materials Letters* **in Press**.
- [13] N. Wada, K. Kojima, *Journal of Luminescence* **in press**.
- [14] T. Jüstel, H. Lade, W. Mayr, A. Meijerink, D. U. Wiechert, *Journal of Luminescence* **2003**, *101*, 195.
- [15] T. Jüstel, J.-C. Krupa, D. U. Wiechert, *Journal of Luminescence* **2001**, *93*, 179.
- [16] M. Born, T. Jüstel, *Physik Journal* **2003**, *2*, 43.
- [17] M. Born, T. Jüstel, *Chemie in unserer Zeit* **2006**, *40*, 294.
- [18] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 4 ed., de Gruyter, Berlin, **1999**.
- [19] W. Bryan Smith, R. C. Powell, *The Journal of Chemical Physics* **1982**, *76*, 854.
- [20] K.D. Oskam, A.J. Houtepen, A. Meijerink, *Journal of Luminescence* **2002**, *97*, 107.
- [21] H. J. Borhardt, *The Journal of Chemical Physics* **1963**, *38*, 1251.
- [22] G. Blasse, *Journal of inorganic and nuclear Chemistry* **1968**, *30*, 2091.
- [23] G. Blasse, G. J. Dirksen, *Chemical Physics Letters* **1982**, *85*, 150.
- [24] G. Blasse, G. J. Dirksen, *Journal of Solid State Chemistry* **1982**, *42*, 163.
- [25] G. Blasse, G.J. Dirksen, L. H. Brixner, *Journal of Solid State Chemistry* **1983**, *46*, 294.
- [26] G. Blasse, G. Bokkers, G.J. Dirksen, L. H. Brixner, *Journal of Solid State Chemistry* **1983**, *46*, 215.
- [27] G. Blasse, L. H. Brixner, *Journal of Solid State Chemistry* **1983**, *47*, 368.
- [28] G. Blasse, G.J. Dirksen, L. H. Brixner, *Materials Chemistry and Physics* **1989**, *21*, 293.
- [29] L. G. v. Uitert, *Journal of Luminescence* **1971**, *4*, 1.
- [30] J.P.M. van Vliet, G. Blasse, L. H. Brixner, *Journal of Solid State Chemistry* **1988**, *76*, 160.

4 Experimenteller Teil

4.1 Verwendete Chemikalien

Alle in Tab. 4-1 aufgeführten Chemikalien sind ohne weitere Reinigungsschritte verwendet worden.

Tab. 4-1 Hersteller und Reinheitsangaben der verwendeten Chemikalien.

Name	Summenformel	molare Masse [g/mol]	Hersteller	Reinheit
Bariumcarbonat	BaCO ₃	168,34	Merck	p.A.
Bismutoxid	Bi ₂ O ₃	256,98	Aldrich	99,99%
Calciumcarbonat	CaCO ₃	100,09	Alfa Aesar	99,5%
Cer(III)-nitrat Hexahydrat	Ce(NO ₃) ₃ *6H ₂ O	524,96	Chem Pur	99,9%
Cäsiumcarbonat	Cs ₂ CO ₃	325,82	Alfa Aesar	99,0%
Citronensäure	C ₆ H ₈ O ₇	192,12	Aldrich	99,5+ %
Dysprosium(III)-oxid	Dy ₂ O ₃	373,00	Alfa Aesar	99,9 %
Erbium(III)-oxid	Er ₂ O ₃	382,52	Alfa Aesar	99,9%
Europium(III)-nitrat Hexahydrat	Eu(NO ₃) ₃ *6H ₂ O	536,01	Alfa Aesar	99,9 %
Europium(III)-oxid	Eu ₂ O ₃	351,93	Treibacher	99,99%
Gadolinium(III)-oxid	Gd ₂ O ₃	362,50	Alfa Aesar	99,9%
Holmium(III)-oxid	Ho ₂ O ₃	377,86	Alfa Aesar	99,9%
Kaliumcarbonat	K ₂ CO ₃	138,20	Alfa Aesar	99%
Lanthan(III)-nitrat Hexahydrat	La(NO ₃) ₃ *6H ₂ O	522,95	Alfa Aesar	99,9%
Lanthan(III)-oxid	La ₂ O ₃	325,81	Chem Pur	99,99%
Lithiumcarbonat	Li ₂ CO ₃	73,89	Alfa Aesar	99%
Lithiumnitrat	LiNO ₃	68,95	Merck	98+%
Lutetium(III)-oxid	Lu ₂ O ₃	397,93	Alfa Aesar	99,99%
Magnesiumoxid	MgO	40,30	Merck	p.A.
Natriumhydrogencarbonat	NaHCO ₃	84,01	Merck	p.A.
Neodymium(III)-oxid	Nd ₂ O ₃	336,48	Alfa Aesar	99%
Praseodymium(III)-oxid	Pr ₆ O ₁₁	1021,44	Alfa Aesar	99,99 %
Rubidiumcarbonat	Rb ₂ CO ₃	230,94	Alfa Aesar	99%
Samarium(III)-oxid	Sm ₂ O ₃	348,72	Alfa Aesar	99,9%
Strontiumcarbonat	SrCO ₃	147,63	Lohmann	99,9%
Terbium(III,IV)-oxid	Tb ₄ O ₇	747,69	Alfa Aesar	99,999%
Thulium(III)oxid	Tm ₂ O ₃	385,87	Alfa Aesar	99,9%
Wasserstoffperoxid	H ₂ O ₂	34,01	Acros	p.A.
Wolfram(IV)-oxid	WO ₂	215,84	Alfa Aesar	99,9 %
Wolfram(VI)oxid	WO ₃	231,84	Alfa Aesar	99,8 %
Ytterbium(III)oxid	Yb ₂ O ₃	394,08	Alfa Aesar	99,9%
Yttrium(III)-oxid	Y ₂ O ₃	225,81	Alfa Aesar	99,9%

4.2 Präparationsmethoden

In dieser Arbeit wurden zur Synthese der Wolframatverbindungen zwei unterschiedliche Präparationsmethoden verwendet. Dieses war zum einen die Festkörpersynthese und zum anderen wurde die Synthese mittels einer Citratvorstufe durchgeführt. Ziel war es, den Einfluss des Syntheseweges auf die Kristallinität und Reinheit der hergestellten Verbindungen, der Synthesebedingungen wie Kalzinationstemperatur und -zeit sowie den Einfluss auf die optischen Eigenschaften zu untersuchen.

4.2.1 Festkörpersynthese

Die Proben, welche mittels Festkörpersynthese hergestellt wurden, sind unter Beachtung der stöchiometrischen Verhältnisse aus den Oxiden und Carbonaten der oben aufgeführten Ausgangsmaterialien im Achatmörser mit wenig Aceton intensiv verrieben worden. Das trockene Pulver wurde in Porzellantiegel überführt und unter Luft im Kammerofen bei Temperaturen zwischen 750 und 1050 °C kalziniert. Alle hergestellten Proben wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie auf ihre Phasenreinheit hin untersucht und nochmals kalziniert, falls die Produkte nach der ersten Kalzination nicht phasenrein waren.

Die genauen Synthesebedingungen der in dieser Arbeit diskutierten Proben sind im Anhang 7.3 aufgelistet

4.2.2 Synthese mittels Citratvorstufe

Die Herstellung der Wolframate über eine Citratvorstufe erfolgte durch das Lösen der stöchiometrischen Menge WO_2 unter Erwärmen in einer 5% H_2O_2 -Lösung. Es erfolgte die Zugabe der in Wasser vorgelösten, stöchiometrisch eingewogenen Nitratsalze sowie der Citronensäure zu der blauen Lösung von $[\text{W}_2\text{O}_4]^{2+}$. Das Lösemittel wurde anschließend bei 130 °C im Trockenschrank über Nacht verdampft. Der getrocknete und geschäumte Rückstand wurde gemörsert und anschließend im Kammerofen bei 750 bis 1050 °C unter Luft in die Wolframatverbindungen umgesetzt. Alle hergestellten Proben wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie auf ihre Phasenreinheit hin untersucht und nochmals kalziniert, falls die Produkte nach der ersten Kalzination nicht phasenrein waren.

Die genauen Synthesebedingungen der in dieser Arbeit diskutierten Proben sind im Anhang 7.3 aufgelistet

4.2.3 Vergleich der Synthesemethoden

Der Vergleich der Synthesewege am Beispiel der Systeme LiLaW_2O_8 mit 50 mol-% Eu^{3+} und $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ mit 40 mol-% Eu^{3+} zeigte für LiLaW_2O_8 mit Europium keinen Unterschied in den optischen Eigenschaften. Beim $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ mit Europium zeigten die unterschiedlichen Methoden deutliche Unterschiede. Um vergleichbare Bedingungen zu erhalten, wurden alle vier Proben gleichzeitig bei 850 °C für 6 Stunden im Kammerofen unter Luft umgesetzt. Die in Abb. 4.1 wiedergegebenen Röntgenpulverdiffraktogramme zeigen für die Synthese von LiLaW_2O_8 keine Unterschiede. Auch die bei Philips bestimmten Quantenausbeuten lagen beide bei 79% und die Abklingzeiten wurden auf 53 μs für die Festkörpersynthese und auf 51 μs für die über den Citratprecursor hergestellte Probe bestimmt. Bei der Synthese des $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ hingegen unterscheiden sich die in Abb. 4.2 wiedergegebenen Pulverdiffraktogramme deutlich. Die Herstellung der Probe mittels Citratvorstufe lieferte im Vergleich mit der Referenz phasenreine Produkte. Bei der Festkörpersynthese hingegen sind zwar die erwarteten Reflexe neben einer anderen unbekannteren Verbindung erkennbar, jedoch sind diese deutlich schwächer und verbreitert, was ein Anzeichen dafür ist, dass sich die Ausgangsprodukte umgesetzt haben, aber sehr kleine Kristallite enthält. Mit Erhöhung der Temperatur von 850 °C auf 1000 °C erhält man hingegen ebenfalls phasenreine kristalline Produkte. Die Quantenausbeuten betragen für die $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ -Proben mit 40 mol-% Eu^{3+} 81% für die Herstellung mittels Citratprecursor und via Festkörpersynthese 78% mit Abklingzeiten von 54 μs und 49 μs .

Abschließend kann festgehalten werden, dass die Synthese mittels Citratprecursor die Umsetzungstemperatur verringert, was auf die höhere Reaktivität zurückzuführen ist. Zur Umsetzung der Edukte mittels der klassischen Festkörpersynthese ist darauf zu achten, dass die Umsetzung vollständig erfolgt ist und eine ausreichend hohe Kalzinationstemperatur gewählt wurde. Ein Einfluss der Synthesemethode ist jedoch bei vollständiger Umsetzung auf die optischen Eigenschaften der hergestellten Verbindungen nicht zu erwarten. Für die anschließende Diskussion der Ergebnisse wurde darauf geachtet, dass z.B. Konzentrationsreihen unter identischen Bedingungen hergestellt worden sind.

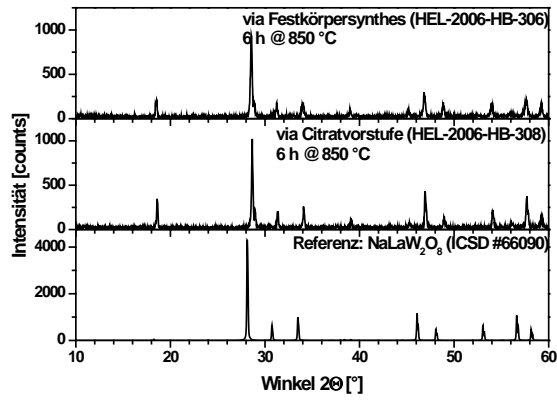


Abb. 4.1 Pulverröntgendiffraktogramme der verglichenen Synthesemethoden für LiLaW_2O_8 mit 50 mol-% Eu^{3+} .

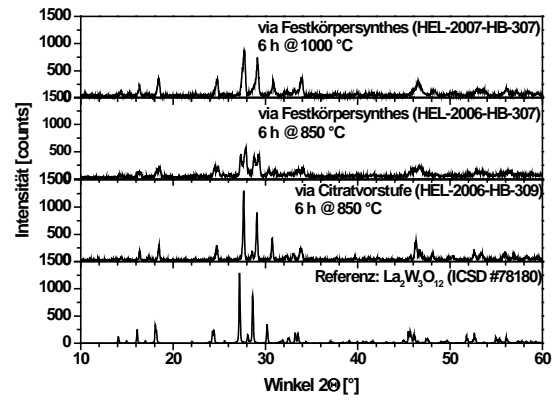


Abb. 4.2 Pulverröntgendiffraktogramme der verglichenen Synthesemethoden für $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ mit 40 mol-% Eu^{3+} .

4.3 Verwendete Geräte und deren Messmethoden

Mit * gekennzeichnete Graphen beruhen auf eigene Messungen oder Berechnungen.

4.3.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Aufnahme der Röntgenpulverdiffraktogramme erfolgte an einem Philips-Pulverdiffraktometer Typ PD 1130/00 in Bragg-Brentano-Geometrie und einer Cu K_{α} -Röhre (1.54053 Å) als Röntgenquelle, betrieben mit einer Spannung von 30 kV und einer Stromstärke von 25 mA. Die Aufnahme der Pulverdiffraktogramme erfolgte in einem Bereich 2θ von 10° bis 60° mit einer Schrittweite von $0,02^{\circ}$ und einer Integrationszeit von 1 s. Dieser Messaufbau (Abb. 4.3) enthält die Röntgenröhre (L), einen Nickelfilter (G) zur Entfernung der höher energetischen Strahlung aus der Röntgenquelle, eine Blende (B), die Pulverprobe (P) als Pulverschüttung in einem Aluminiumhalter auf Tesa-Film, einer erneuten Blendeneinheit (D, F) und einem evtl. zwischengeschalteten Monochromator (E) sowie den Detektor (T). Aus der winkelabhängigen Bewegung von Probe und Detektor resultiert der gemessene Winkelwert 2θ in Grad [$^{\circ}$].

Die Röntgenbeugungsexperimente an Pulvern wurden durchgeführt, um strukturelle Informationen über die hergestellten Proben zu erhalten. Jede kristalline Substanz besitzt, ähnlich einem Fingerabdruck, ein eigenes charakteristisches Röntgenpulverdiffraktogramm, das zur Identifizierung benutzt werden kann. Die aufgenommenen Diffraktogramme geben strukturelle Informationen über die Elementarzelle und Symmetrien innerhalb des Kristallgitters. Zudem liefern sie Aussagen über die Kristallinität und Phasenzusammensetzung der hergestellten Proben. Da eine vollständige Strukturaufklärung an Pulvern sehr genaue Messbedingungen und viel Erfahrung in der Interpretation und Berechnung der Struktur erfordert, wurden in dieser Arbeit die erzeugten Diffraktogramme ausschließlich durch den Vergleich bekannter, in Datenbanken (Inorganic crystal structure database (ICSD) und powder diffraction files (PDF)) gespeicherter Diffraktogramme ausgewertet. Dadurch war es möglich, die Produkte zu identifizieren.

Die Netzebenenabstände d hängen nach der Braggschen Gleichung aus den 2θ -Werten der Reflexe nach

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad 4-1$$

Berechnet werden.^[1]

Abb. 4.4 zeigt beispielhaft ein aufgenommenes Pulverdiffraktogramm von $\text{Eu}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$, in dem die Intensität der gemessenen Probe über den Winkel 2θ in $^\circ$ aufgetragen wird. Das Reflexmuster ist charakteristisch für jede Probe und kann durch den Vergleich mit Referenzdiffraktogrammen auf die ausgebildete Struktur und die Phasenkomposition hin untersucht werden.

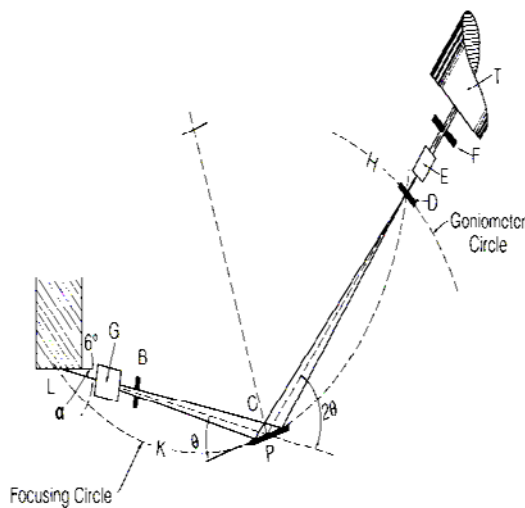


Abb. 4.3 Schematischer Messaufbau in Bragg-Brentano Geometrie.

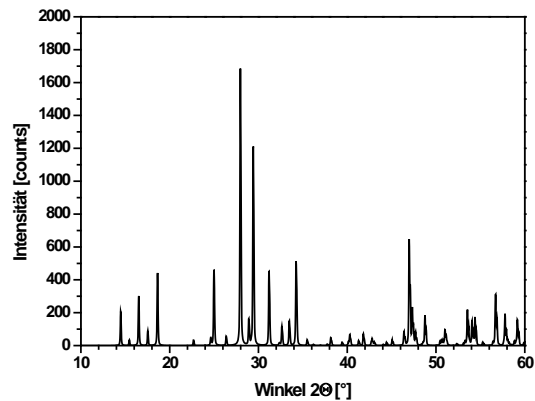


Abb. 4.4 Beispiel für ein aufgenommenes Pulverdiffraktogramm von $\text{Eu}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$.*

4.3.2 Reflexionsmessungen

Die Messung der Reflexionsspektren erfolgte an einem Fluoreszenzspektrometer von Acton Research Instruments, ausgestattet mit einer 450 W Xenontladungslampe, einem Anregungs- und Emissionsmonochromator in Czerny-Turner-Optik, einer über Lichtleitfasern angeschlossene Ulbrichtkugel und einem Photomultiplier als Detektor. Die Spektren wurden mit einer Schrittweite von 1 nm, einer Spaltbreite von 2 mm, einer Integrationszeit von 400 ms sowie einer Detektorspannung von 600 mV aufgenommen. Alle Reflexionsspektren wurden gegen BaSO₄ (Sigma-Aldrich #243353, 99,9% Reinheit) als Weißstandard vermessen und korrigiert.

Der Messaufbau für die Aufnahme von Reflexionsspektren (Abb. 4.5) besteht aus einer Anregungsquelle (1), zwei Monochromatoren (2 + 4), der über Lichtleitfasern gekoppelten Ulbrichtkugel als Probenkammer (3) sowie einem Photomultiplier als Detektor (5). Das Licht der Anregungsquelle fällt auf den Eingangsspalt des Anregungsmonochromators, der das einfallende Licht in die einzelnen Wellenlängen zerlegt, so dass monochromatisches Licht auf die Probe hinter dem Austrittsspalt fällt. Durch die Verwendung einer Ulbrichtkugel als Probenkammer wird das an der Probe gestreute und reflektierte Licht über alle Streuwinkel integriert gemessen. Das aus der Ulbrichtkugel austretende Licht wird nun in einem Emissionsmonochromator spektral zerlegt, so dass nur Streulicht, jedoch kein Fluoreszenzlicht der Probe auf den Detektor fällt. Dieser wandelt die eintreffenden Photonen in ein elektrisches Signal um.

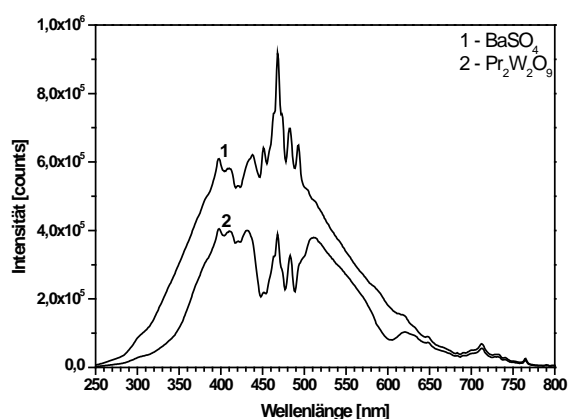
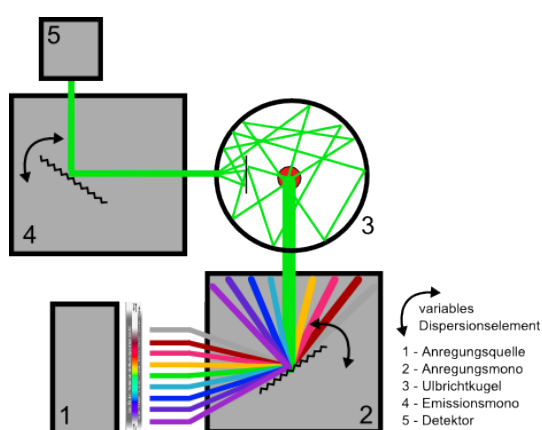


Abb. 4.5 Schematischer Aufbau eines Reflexionsspektrometers.

Abb. 4.6 Synchronscans von 1- BaSO₄ als Weißstandard und 2- Pr₂W₂O₉ beispielhaft als Probe.*

Die in Abb. 4.6 dargestellten Spektren zeigen die Synchronscans (beide Monochromatoren werden synchron durchgestimmt) von BaSO₄ (1) und einer Probe (2), hier Pr₂W₂O₉. Die BaSO₄-Messung repräsentiert das Lampenspektrum, die eingebauten optischen Elemente sowie die Detektorempfindlichkeit. Diese Messung wird als Weißstandard verwendet, welcher über den gesamten gemessenen Spektralbereich keine Absorption aufweist und die Reflexion somit 100% entspricht. Bei der Messung einer Probe (2) kommt es nun zur Absorption von Teilen des eingestrahnten Lichtes und ein Unterschied zum BaSO₄ im aufgenommenen Spektrum resultiert. Allgemein gültig für die Messung von Reflexionsspektren gilt folgender physikalischer Zusammenhang:

$$\text{Absorption (A) + Reflexion (R) + Transmission (T) = 100\%} \quad 4-2$$

Da die Transmission einer halbumendlichen Schicht bei anorganischen Partikeln im Mikro- und Submikrometerbereich vernachlässigbar klein wird, gilt:

$$\text{Absorption (A) + Reflexion (R) = 100\%} \quad 4-3$$

Dividiert man die Messung der Probe durch die von BaSO₄, so erhält man das Reflexionsspektrum aus Abb. 4.7. Hieraus lassen sich Informationen über die Art der vorhandenen Absorptionsbanden und -linien, deren Stärke sowie über Verunreinigungen und Defektdichten im Material ablesen. Aus dem im Spektrum hervorgehobenen Stellen können folgende Informationen gewonnen werden:

- (1) liefert die Position der *4f-5d*-Absorptionsbande. Der starke Abfall der Reflexion auf unter 20% zeugt davon, dass es sich um einen stark erlaubten Übergang handelt.
- (2) ist der Schnittpunkt der an die Absorptionskante angelegten Tangente und der oberen x-Achse bei einer Reflexion von 100%. Dieser Wert gibt die Lage der Absorptionskante wieder. Die Steigung der Absorptionskante ist ein Hinweis auf Kristallinität und Defektdichte, je steiler der Verlauf der Absorptionskante, desto kristalliner und defektärmer ist die Probe.
- (3) sind die charakteristischen Absorptionslinien der *4f-4f*-Intrakonfigurationsübergänge von Pr³⁺. Diese Absorptionslinien sind charakteristisch für das Pr³⁺-Ion, dessen Stärke und Aufspaltung der Linien vom Wirtsgitter abhängig sind, so dass dadurch Informationen über die direkte Umgebung des Aktivators gewonnen werden können. Da diese Linien eine hohe Absorption zeigen und im blauen und roten Bereich des sichtbaren Spektrums liegen, ist die resultierende Körperfarbe des Pulvers grün.

(4) gibt Auskunft über die Vergrauung des Materials. Je näher der obere Bereich des Reflexionsspektrums an 100% liegt, desto brillanter ist seine Farbe und weniger Defekte, Farbzentren oder Verunreinigungen sind enthalten.

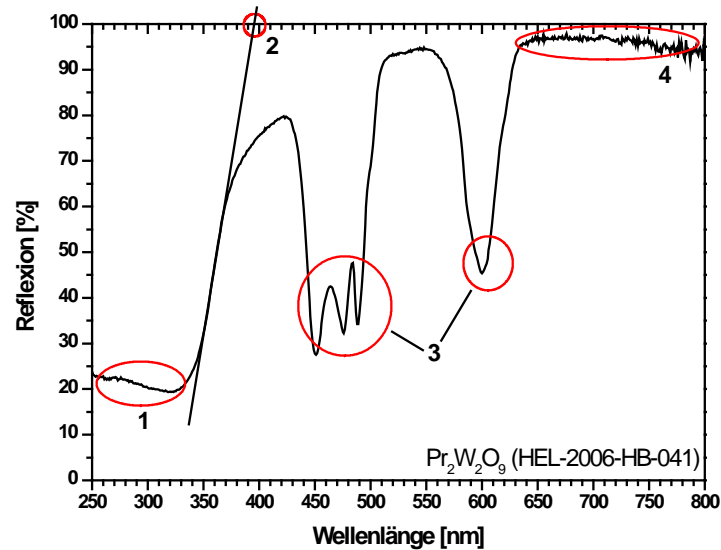


Abb. 4.7 Resultierendes Reflexionsspektrum aus der Division der gemessenen Probe $\text{Pr}_2\text{W}_2\text{O}_9$ durch die BaSO_4 -Messung aus Abb. 4.6.*

Auch wenn Reflexionsspektren Hinweise liefern, an welcher Stelle Energie absorbiert wird, ist es nicht zwingend nötig, dass Emission daraus resultiert. Diese aufgenommene Energie kann durch Gitterschwingungen oder Lösungsprozesse auch nicht strahlend in Wärme umgewandelt werden. Sie sind jedoch eine große Hilfe in der Charakterisierung unbekannter Aktivatoren und Wirtsgitter, um mögliche Anregungswellenlängen auszuwählen.

4.3.3 Fluoreszenzmessungen

Alle gemessenen Anregungs- und Emissionsspektren wurden an einem Fluoreszenzspektrometer FSL920 der Firma Edinburgh Instruments aufgenommen. Als Anregungsquelle diente eine ozonfreie 450 W Xenontladungslampe. Des Weiteren verfügt das Spektrometer über einen Anregungs- und Emissionsmonochromator TMS300 in Czerny-Turner-Optik sowie einer Probenkammer, ausgestattet mit einer Spiegeloptik zur Messung von Pulverproben. Zur Detektion wurde ein Single Photon Counting Photomultiplier R2658P der Firma Hamamatsu im Kühlgehäuse bei -18°C verwendet.

Der Aufbau des Fluoreszenzspektrometers ist dem der Reflexionsmessung ähnlich (Abb. 4.8). Das verwendete Gerät besitzt ebenfalls eine kontinuierliche Xenontladungslampe als Anregungsquelle (1), zwei Monochromatoren (2 + 4) und einen Photomultiplier als Detektor (5), jedoch ist hier anstelle einer Ulbrichtkugel eine Probenkammer mit Spiegeloptik in 90° Messgeometrie integriert (Abb. 4.9).

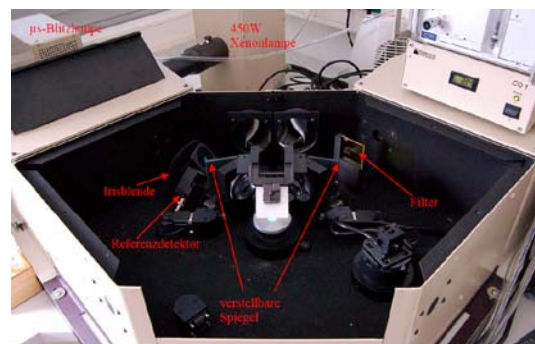
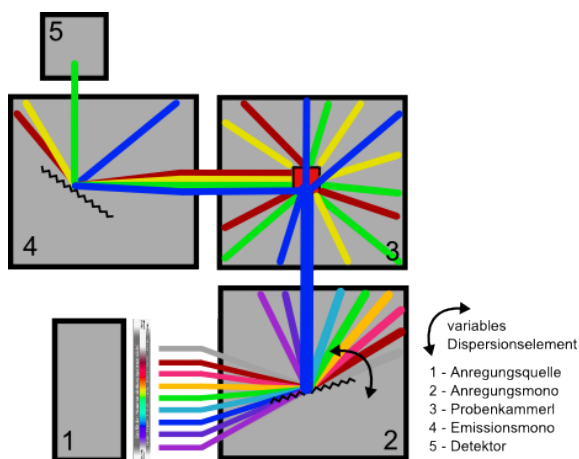


Abb. 4.8 Vereinfachter schematischer Aufbau des verwendeten Fluoreszenzspektrometers.

Abb. 4.9 Photographische Aufnahme der geöffneten Probenkammer des FSL920-Gerätes.

Für die Aufnahme der Anregungsspektren wird der Emissionsmonochromator (4) auf einer bekannten Emissionswellenlänge, im Beispiel aus Abb. 4.10 von $\text{Tb}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ bei 544 nm , fixiert. Der Anregungsmonochromator (2) hingegen wird in einem ausgewählten, energetisch höher liegenden Bereich als die detektierte Emission durchgestimmt (im Beispiel von 250 bis 530 nm). Durch die Auftragung der gemessenen Intensität über den gemessenen Wellenlängenbereich des Anregungsmonochromators erhält man das

Anregungsspektrum. Aus diesem können folgende Information über die $Tb_2W_3O_{12}$ -Probe gewonnen werden:

- (1) zeigt den breitbandig anregbaren $4f-5d$ -Übergang,
- (2) zeigt die Linien der $4f-4f$ -Intrakonfigurationsübergänge von Tb^{3+} in die angeregten Zustände (5H_7 , 5L_J und 5G_J) und bei
- (3) handelt es sich um die Anregungswellenlänge des Emissionsspektrums aus Abb. 4.11. Dieser Übergang wurde ausgewählt, da er intensiv ist und der gesamte sichtbare Spektralbereich ab 400 nm gemessen werden kann. Der Übergang bei 485 nm ist zwar im Anregungsspektrum am intensivsten, liegt jedoch zu weit im sichtbaren Bereich.

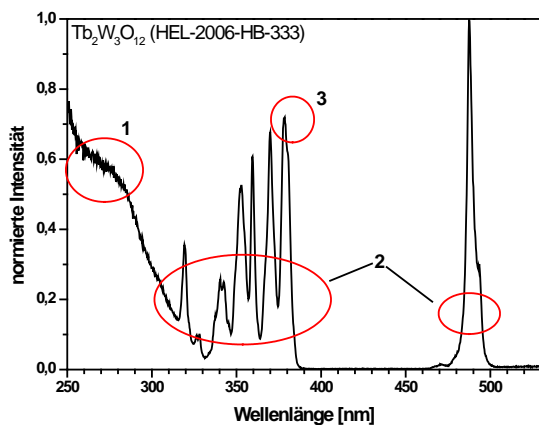


Abb. 4.10 Anregungsspektrum von $Tb_2W_3O_{12}$ detektiert bei 544 nm.*

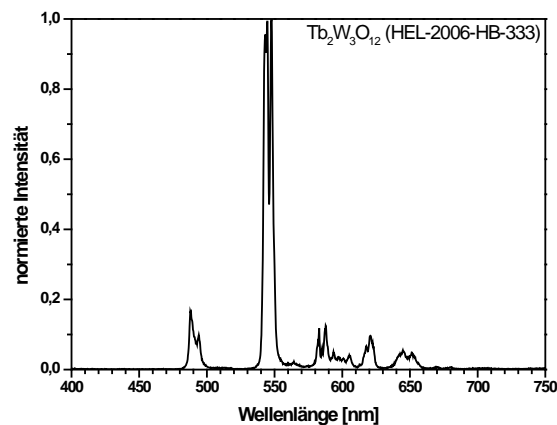


Abb. 4.11 Emissionsspektrum von $Tb_2W_3O_{12}$ angeregt bei 378 nm.*

Die Messung des Emissionsspektrums erfolgt, indem man bei einer konkreten Wellenlänge die Probe anregt und der Emissionsmonochromator durchgestimmt wird, um die Energieverteilung der Emission im gewünschten Wellenlängenbereich aufzunehmen. Abb. 4.11 zeigt das Emissionsspektrum von $Tb_2W_3O_{12}$, welches bei 378 nm angeregt und im Bereich von 400 bis 750 nm aufgenommen wurde. Wichtig anzumerken ist, dass sich das Emissionsspektrum in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge ändern kann. Dieses gilt auch für das Anregungsspektrum, wenn auf einer anderen Emissionslinie detektiert wird.

Aus dem Emissionsspektrum können neben den maximalen Wellenlängen und elektronischen Übergänge noch folgende lichttechnische Größen bestimmt werden:

(1) Die centroide Wellenlänge ($\lambda_{\text{centroid}}$)

Die Aufnahme von Emissionsspektren liefert über den gesamten Spektralbereich Emissionslinien oder -banden, jeweils abhängig vom Wirtsgitter und verwendeten Aktivator. Die Angabe des Emissionsmaximums gibt zwar Auskunft über den am stärksten erlaubten Übergang im Emissionsspektrum. In Abb. 4.12 ist zum einen eine symmetrische Glockenkurve (schwarz) dargestellt, in welcher die centroide der maximalen Wellenlänge entspricht. Ist der Kurvenverlauf nicht mehr symmetrisch (rot), so liegt die centroide Wellenlänge nicht mehr bei der Wellenlänge maximaler Intensität, sondern gibt den Wert an, an welcher Stelle im Spektrum die Flächen rechts und links von der centroiden Wellenlänge gleich sind. Betrachtet man diesen Wert bei Linienspektren, so kann es sein, dass die centroide Wellenlänge wie z.B. beim $\text{Gd}_2\text{WO}_6:\text{Sm}^{3+}$ aus Abb. 4.13 in einem Minimum oder bei der mit Eu^{3+} dotierten Verbindung in einem Nebenmaximum des Emissionsspektrums liegt.

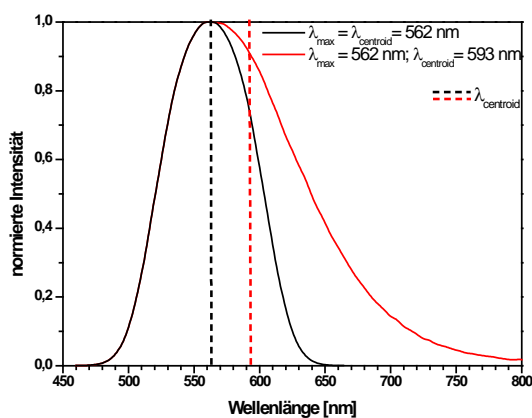


Abb. 4.12 Darstellung der centroiden Wellenlänge an einer symmetrischen und asymmetrischen Glockenkurve.*

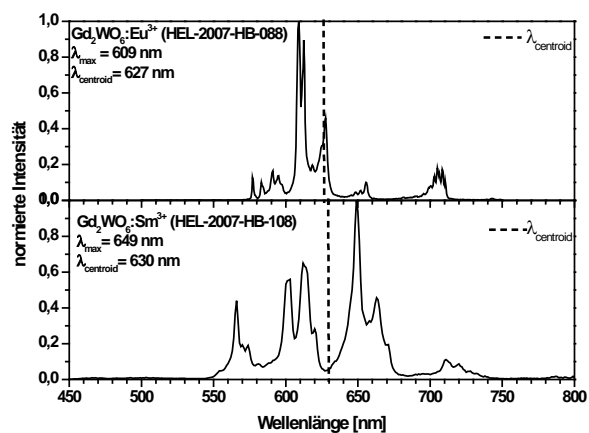


Abb. 4.13 Darstellung der centroiden Wellenlängen von Gd_2WO_6 für die Aktivatoren Eu^{3+} und Sm^{3+} .*

Die Berechnung der centroiden Wellenlänge erfolgt nach Gleichung 4-4, in der der Quotient aus dem Integral der mit den Wellenlängen λ multiplizierten Intensitäten $I(\lambda)$ und dem Integral der Intensität $I(\lambda)$ gebildet wird.

$$\lambda_{centroid} = \frac{\int_{\lambda_{Start}}^{\lambda_{Ende}} (I(\lambda) \cdot \lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_{Start}}^{\lambda_{Ende}} I(\lambda) d\lambda}$$

Die Berechnung der centroiden Wellenlänge wird durchgeführt, da dieser Wert der Emissionsfarbe auf dem Linienzug des C.I.E.-Diagrammes entspricht.

(2) Das Lumenäquivalent (LE)

Die gemessenen Emissionsspektren geben zwar die Intensität in Abhängigkeit ihrer Wellenlänge wieder, jedoch wird nicht die wellenlängenabhängige Empfindlichkeit des menschlichen Auges für elektromagnetische Strahlung berücksichtigt. So wird z.B. eine rote ($\lambda = 660 \text{ nm}$) und eine grüne LED ($\lambda = 560 \text{ nm}$), die beide dieselbe Strahlungsleistung besitzen, mit unterschiedlicher Helligkeit wahrgenommen. Im Vergleich erscheint die grüne LED etwa 16mal so hell wie die rote, was zeigt, dass die Augenempfindlichkeit stark wellenlängenabhängig ist. Von der Commission Internationale de l'Eclairage (C.I.E.) wurden mit einer großen Anzahl von Testpersonen Vergleiche durchgeführt und das Helligkeitsempfinden eines Standard-Beobachters definiert. Abb. 4.14 zeigt die von der C.I.E. ermittelte Augenempfindlichkeitskurve bei Tageslicht (photopische Anpassung).

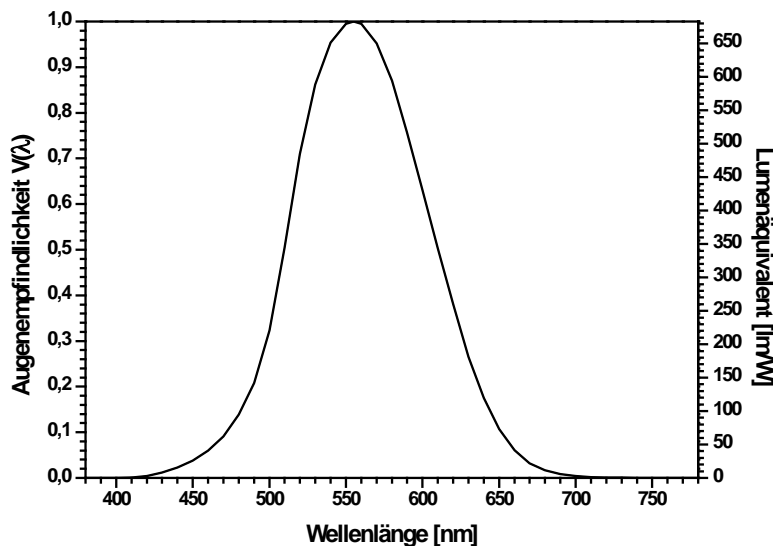


Abb. 4.14 Empfindlichkeitskurve bei photooptischer Anpassung des menschlichen Auges.^[2]

Die relative spektrale Empfindlichkeit des menschlichen Auges wird als spektraler Hellempfindlichkeitsgrad $V(\lambda)$ bezeichnet und besitzt ein Maximum bei 555 nm, bei dem $V(\lambda_{\max}) = 1$ gesetzt wurde. Der Quotient aus dem physiologisch wahrgenommenen Lichtstrom Φ und dem physikalischen Strahlungsfluss Φ_e ergibt das photometrische Strahlungsäquivalent $K(\lambda)$, dessen Maximalwert (K_m) bei 555 nm 683 lm/W beträgt. Durch $K_m V(\lambda)$ ergibt sich $K(\lambda)$ für alle anderen Wellenlängen.^[2, 3]

Unter Berücksichtigung der Augenempfindlichkeit $V(\lambda)$ und des photometrischen Strahlungsäquivalentes $K(\lambda)$ lässt sich folgende Gleichung für die Berechnung des Lumenäquivalentes (LE) des integralnormierten Emissionsspektrums mit der Intensität I , ableiten:

$$\text{LE} = 683 \cdot \int_{380\text{nm}}^{780\text{nm}} I(\lambda) \cdot V(\lambda) d\lambda \quad 4-5$$

So kann mit Hilfe des Lumenäquivalentes eine Aussage darüber getroffen werden, wie gut das vom Leuchtstoff emittierte Licht einerseits vom Menschen wahrgenommen und andererseits dadurch quantifiziert wird.

(3) Der Farbpunkt (x, y gemäß C.I.E. 1931)

Die in dieser Arbeit ermittelten Farbpunkte x und y wurden nach dem von der C.I.E. 1931 festgelegten psychophysikalischen Ansatz berechnet. Zur Festlegung der Farbmetrik wurden drei Primärvalenzen folgender Wellenlängen R = 700,0 nm, G = 546,1 nm und B = 435,8 nm willkürlich bestimmt. Durch die additive Mischung der drei Primärvalenzen war es möglich, eine große Anzahl verschiedener Farbreize (Strahlung, die durch Reizung der Netzhaut eine Farbwahrnehmung hervorruft) darzustellen. Da es in der additiven Farbmischung nicht möglich ist, gesättigtere Mischfarben zu erzielen als die Sättigung der verwendeten Grundfarben, wurden virtuelle errechnete Primärvalenzen (virtuelle Tristimuluswerte) eingeführt, welche mit X (virtuelles Rot), Y (virtuelles Grün) und Z (virtuelles Blau) bezeichnet werden. Die errechneten Normspektralwerte der Primärvalenzen werden $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ und $z(\lambda)$ genannt, woraus sich die Normspektralwertkurven aus Abb. 4.15 ergeben. Die $y(\lambda)$ -Kurve wurde so gewählt, dass sie mit der Augenempfindlichkeitskurve des helladaptierten Auges aus Abb. 4.14 übereinstimmt. Dadurch lässt sich eine direkte Aussage durch den Normfarbwert Y über die Helligkeit einer Farbe treffen. Für ein ideales Weiß (totale Reflexion für alle Wellenlängen) wurden die Normfarbwerte X, Y und Z so gewählt, dass sie in Summe 100 ergeben. Diese Aussage trifft jedoch streng

genommen nur zu, wenn das Betrachtungslicht ebenfalls ein energiegeliches Spektrum aufweist. Werden zur Betrachtung nicht kontinuierliche Lichtquellen benutzt, so besitzt das ideale Weiß nicht gleiche Normfarbwerte.^[4]

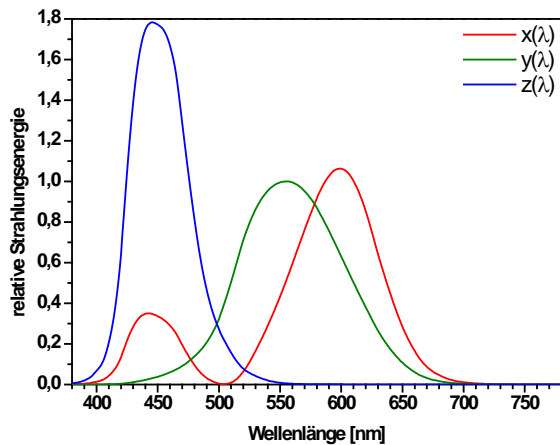


Abb. 4.15 Tristimuluswerte des menschlichen Auges.^[5]

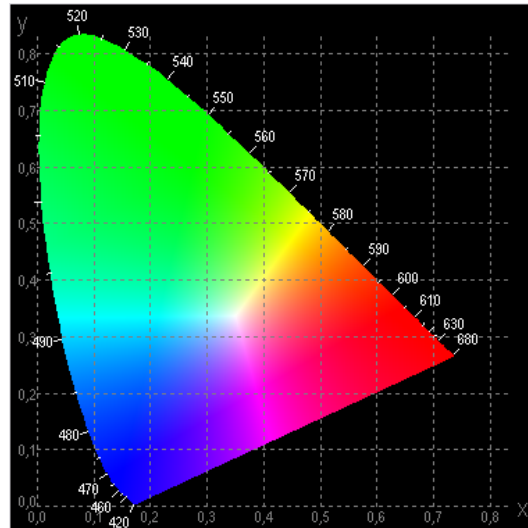


Abb. 4.16 C.I.E.-Farbdreieck von 1931.^[6]

Um Informationen über den Farbton und die Sättigung der Farbe durch die Verknüpfung der Normfarbwerte zu erhalten, bekommt man die Normfarbwertanteile x, y und z aus Gleichung 4-6, welche in Summe 1 ergeben.

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \tag{4-6}$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z} \text{ mit } x + y + z = 1$$

$$z = \frac{Z}{X + Y + Z}$$

Durch die Verknüpfung der Normfarbwertanteile x, y und z ist es möglich, die Farbpunkte durch zwei Werte zu beschreiben, wobei die Einigung auf die Angabe der Werte x und y fiel. Durch die zusätzliche Angabe von Y kann ebenfalls noch eine Aussage über die Helligkeit der Farbe getroffen werden. Trägt man die Normfarbwerte x und y graphisch in ein Koordinatensystem ein, so werden die Zusammenhänge erkennbar und jede Farbvalenz lässt sich durch einen Punkt in der Ebene beschreiben. Abb. 4.16 zeigt den resultierenden hufeisenförmigen Kurvenzug des C.I.E.-Farbdreiecks, auf dem die Farborte der Spektralfarben von 380 bis 770 nm liegen.

Verbindet man die Werte von 380 und 770 nm durch eine Gerade, so erhält man die Purpurlinie, auf welcher die Magentatöne liegen.

Die Berechnung der Normfarbwerte X, Y und Z aus den ermittelten Emissionsspektren erfolgt nach Gleichung 4-7, in welcher das Integral aus dem Produkt der Intensität und den Normspektalwerten $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ oder $z(\lambda)$ der Primärvalenzen gebildet wird.

$$\begin{aligned} X &= \int_{380nm}^{780nm} I(\lambda) * x(\lambda) d\lambda \\ Y &= \int_{380nm}^{780nm} I(\lambda) * y(\lambda) d\lambda \\ Z &= \int_{380nm}^{780nm} I(\lambda) * z(\lambda) d\lambda \end{aligned} \quad 4-7$$

(4) Quantenausbeute (QA)

Die Quantenausbeute ist definiert als das Verhältnis der Anzahl der emittierten (n_e) zu der Anzahl absorbierter Photonen (n_a) aus Gleichung 4-8.

$$QA = \frac{n_e}{n_a} \quad 4-8$$

Die Bestimmung der Quantenausbeute kann zum einen absolut durch eine Messung der Emissionsspektren über die Anregungsbande in der Ulbrichtkugel oder zum anderen als Relativmessung gegen einen bekannten Standard mit ähnlicher Morphologie unter Berücksichtigung der Absorptionsstärke der Anregungswellenlänge berechnet werden. In der Absolutmessung der Quantenausbeute bildet die Differenz der Flächen in der Anregungsbande, ermittelt durch die Messung eines Weißstandards und der Probe, die Anzahl der absorbierten Photonen und die Fläche des Emissionsspektrums die Anzahl der emittierten Photonen. Zu beachten ist, dass für diese Bestimmung die optischen Eigenschaften der verwendeten Komponenten von Dispersionselementen, Linsen und Detektor bekannt sein müssen.

Die Berechnung der Quantenausbeute gegen eine bekannte Referenzprobe erfolgt nach Gleichung 4-9, wobei die Quantenausbeute der Referenz bekannt sein muss und die Emissionsspektren der Probe, Referenz und eines Schwarzstandards sowie die Reflexionswerte der Probe und Referenz bei der Anregungswellenlänge bestimmt werden müssen.

$$QA = QA_{\text{Referenz}} \frac{\int (I_{\text{Probe}} - I_{\text{Schwarz}}) d\lambda}{\int (I_{\text{Referenz}} - I_{\text{Schwarz}}) d\lambda} * \frac{1 - R_{\text{Referenz}@}\lambda_{\text{Ex}}}}{1 - R_{\text{Probe}@}\lambda_{\text{Ex}}} \quad 4-9$$

Die Bestimmung der Quantenausbeuten in dieser Arbeit erfolgte ausschließlich in den Philips Forschungslaboratorien Aachen, da die Quantenausbeutebestimmung von Linienemittern eine hohe Messpräzision erfordert und geringe Abweichungen in der Intensität und den Reflexionswerten zu großen Fehlern führen.

4.3.4 Bestimmung von Abklingzeiten

Die Bestimmung der Abklingzeiten erfolgte ebenfalls am Fluoreszenzspektrometer FSL920 der Firma Edinburgh Instruments mit den oben angegebenen Spektrometerkomponenten. Jedoch diente zur Anregung eine μs -Blitzlampe Typ μF920H , die mit Pulsfrequenzen zwischen 10 bis 100 Hz betrieben wird.

Eine wichtige Schlüsselrolle für effizient lumineszierende Systeme ist die Bestimmung der Abklingzeit. Somit besitzen erlaubte radiative Übergänge kurze Abklingzeiten im Bereich von ns bis μs (z.B. $\pi\text{-}\pi^*$ und $4f\text{-}5d$ Übergänge), stark verbotene Übergänge wie $4f\text{-}4f$ -Übergänge finden hingegen in einem Zeitraum von mehreren μs bis ms statt. Im einfachsten Fall eines Überganges (two-level System) aus dem angeregten in den Grundzustand gilt für die Abnahme des bevölkerten angeregten Zustandes folgender Zusammenhang:

$$\frac{dN_e(t)}{dt} = -N_e(t)P_{eg} \quad \begin{array}{l} 4-1 \\ 0 \end{array}$$

in dem N_e die Anzahl der lumineszierenden Ionen im angeregten Zustand zur Zeit t und P_{eg} die Wahrscheinlichkeit der spontanen Emission aus dem angeregten in den Grundzustand ist. Die Integration von Gleichung 4-10 führt zu 4-11

$$N_e(t) = N_e(0)e^{-P_{eg}t} \quad 4-11$$

welches auch als

$$N_e(t) = N_e(0)e^{-t/\tau_R} \quad 4-12$$

beschrieben werden kann, wobei $\tau_R (= P_{eg}^{-1})$ die radiative Abklingzeit ist. Die logarithmische Auftragung der Intensität über die Zeit ergibt für einen solchen monoexponentiellen Zerfall einen linearen Kurvenverlauf wie in Abb. 4.17. Nach der Zeit τ_R , hier als τ_1 bezeichnet, ist die Population des angeregten Zustandes auf e^{-1} verringert.

Liegen in einem Leuchtstoffsystem verschiedene angeregte Spezies vor, z.B. Aktivatoren in unterschiedlichen kristallographischen Lagen des Kristallgitters, so liefern diese unterschiedliche Beiträge zum Abklingverhalten. So zeigt z.B. Gd_2WO_6 mit 25 mol-% Samarium einen triexponentiellen Zerfall (Abb. 4.18). Neben unterschiedlichen kristallographischen Lagen führen bei Samarium noch Lösungsprozesse wie Cross-Relaxation zu einem nicht monoexponentiellen Zerfall.

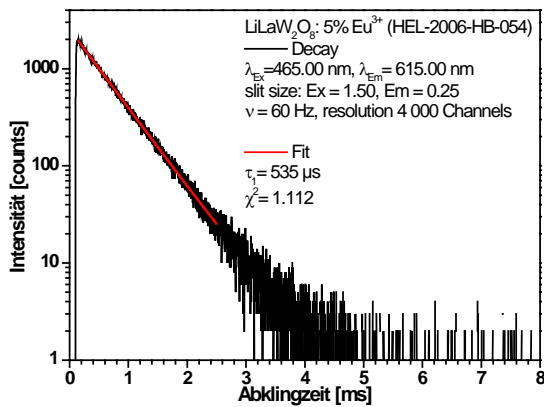


Abb. 4.17 Beispiel für einen monoexponentiellen Zerfall des angeregten Zustandes.*

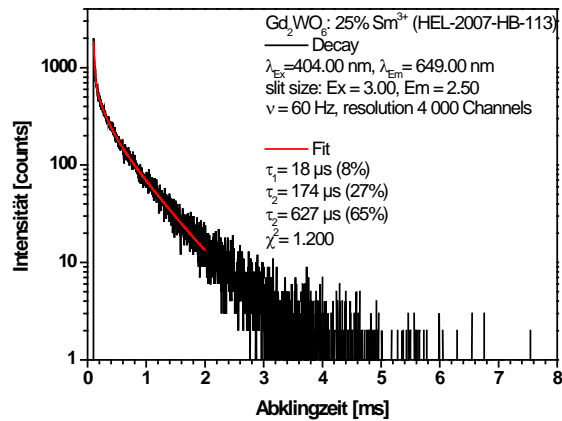


Abb. 4.18 Beispiel eines triexponentielles Abklingverhaltens von Sm^{3+} in Gd_2WO_6 .*

Für die Berechnung der Abklingzeiten der einzelnen Prozesse wird die gemessene Lumineszenzabklingkurve nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an folgendes Modell angepasst:

$$I(t) = A_0 + B_1 e^{-t/\tau_1} + B_2 e^{-t/\tau_2} + B_3 e^{-t/\tau_3} + \dots \quad 4-13$$

Aus den so ermittelten einzelnen Abklingzeiten kann unter Berücksichtigung des folgenden Zusammenhanges die mittlere Abklingzeit berechnet werden:

$$\tau_x = \frac{\tau_1^2 \cdot B_1 + \tau_2^2 \cdot B_2 + \tau_3^2 \cdot B_3 + \dots}{\tau_1 \cdot B_1 + \tau_2 \cdot B_2 + \tau_3 \cdot B_3 + \dots} \quad 4-14$$

Des Weiteren kann durch die Bestimmung der Abklingzeit eine Aussage über die Quantenausbeute getroffen werden, wenn die Abklingzeit τ_0 des Aktivators ohne nicht-strahlende Übergänge im Wirtsgitter bekannt ist. Es ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen der Quantenausbeute (QA), der gemessenen Abklingzeit (τ_x) und der intrinsischen Abklingzeit (τ_0) des Aktivators in unendlicher Verdünnung im Wirtsgitter von Gleichung 4-15:

$$QA = \frac{\tau_x}{\tau_0} \quad 4-15$$

Daraus folgt, dass sich die Quantenausbeute proportional zur Abklingzeit verhält.

Literatur

- [1] A. R. West, *Grundlagen der Festkörperchemie*, VCH, Weinheim, **1992**.
- [2] H. Kuchling, *Taschenbuch der Physik, Vol. 16. Auflage*, Fachbuchverlag Leipzig im Carl-Hanser-Verlag, München; Wien, **1999**.
- [3] E. Hering, R. Martin, M. Stohrer, *Physik für Ingenieure*, 7 ed., Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg, **1999**.
- [4] **2002**.
- [5] http://www.cie.co.at/index_ie.html; **2009**
(CIE 1931 Standard Colorimetric Observer x2, y2, and z2 (lambda) data (between 380 nm and 780 nm at 5 nm intervals))
- [6] <http://www.efg2.com/Lab/Graphics/Colors/Chromaticity.htm>; **2009**

5 Ergebnisse und Diskussion

Die Verbindungsklassen der Wolframate mit den allgemeinen Zusammensetzungen $M\text{LnW}_2\text{O}_8$, Ln_2WO_6 , $\text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$ und $\text{Ln}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$, wobei M für die Alkaliionen von Lithium bis Cäsium und Ln für die Lanthanoide von Yttrium bis Lutetium stehen, sind in dieser Arbeit für den Einsatz als rotes Konvertermaterial in warm weißen LEDs untersucht worden. Die Lumineszenzeigenschaften wurden ausschließlich von Eu^{3+} in MLaW_2O_8 und $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ sowie von Eu^{3+} und Sm^{3+} in Gd_2WO_6 , $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ und $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ untersucht, da diese Verbindungen gleiche Kristallstrukturen verglichen zu den reinen Europium- und Samariumverbindungen ausbilden.

5.1 Röntgenographische Untersuchungen

5.1.1 Anmerkung

Die in diesem Kapitel diskutierten Kristallstrukturen sind, soweit die Referenzen vorhanden, im Anhang 7.1 mit den Kristalldaten und Bindungslängen von Ln-O (Ln – Lanthanoide) und W-O in Anhang 7.2 angegeben. Bei allen in der folgenden Diskussion genannten Bindungslängen handelt es sich um die gemittelten Bindungslängen von Ln-O und W-O, was jedoch für die Betrachtung der unterschiedlichen Strukturen ausreicht.

5.1.2 Versuche zu MWO_4 (M = Mg, Ca, Sr, Ba)

Die Präparation der Erdalkalimetallwolframate MWO_4 mit M = Mg, Ca, Sr und Ba erfolgte durch die stöchiometrische Einwaage von WO_3 und MgO beziehungsweise CaCO_3 , SrCO_3 oder BaCO_3 . Nach der Probenhomogenisierung wurden die Proben bei 1000 °C für 3 Stunden unter Luft im Kammerofen kalziniert. Der Vergleich der bei Raumtemperatur aufgenommenen Pulverdiffraktogramme der hergestellten Proben mit den in der Literatur veröffentlichten Referenzdiffraktogrammen aus Abb. 5.1 zeigt eine Übereinstimmung der Reflexmuster. Somit kristallisiert MgWO_4 in der monoklinen Raumgruppe $P 1 2/c 1$ (#13) mit den Gitterkonstanten $a = 4,68\text{ Å}$, $b = 5,66\text{ Å}$, $c = 4,92\text{ Å}$ und $\beta = 90,333^\circ$.^[1] Die Erdalkalimetallwolframate der allgemeinen Zusammensetzung MWO_4 mit M = $\text{Ca}^{[2]}$, $\text{Sr}^{[3]}$ und $\text{Ba}^{[3]}$ kristallisieren hingegen im tetragonalen Scheelitstrukturtyp in der Raumgruppe $I 41/a S$ (#88). Mit zunehmendem Kationenradius von Ca^{2+} über Sr^{2+} zu Ba^{2+} nehmen auch die Kristallparameter $a = b$ von $5,243\text{ Å}$ über $5,40\text{ Å}$ zu $5,638\text{ Å}$ und für c von $11,378\text{ Å}$ über $11,91\text{ Å}$ zu $12,72\text{ Å}$ zu.

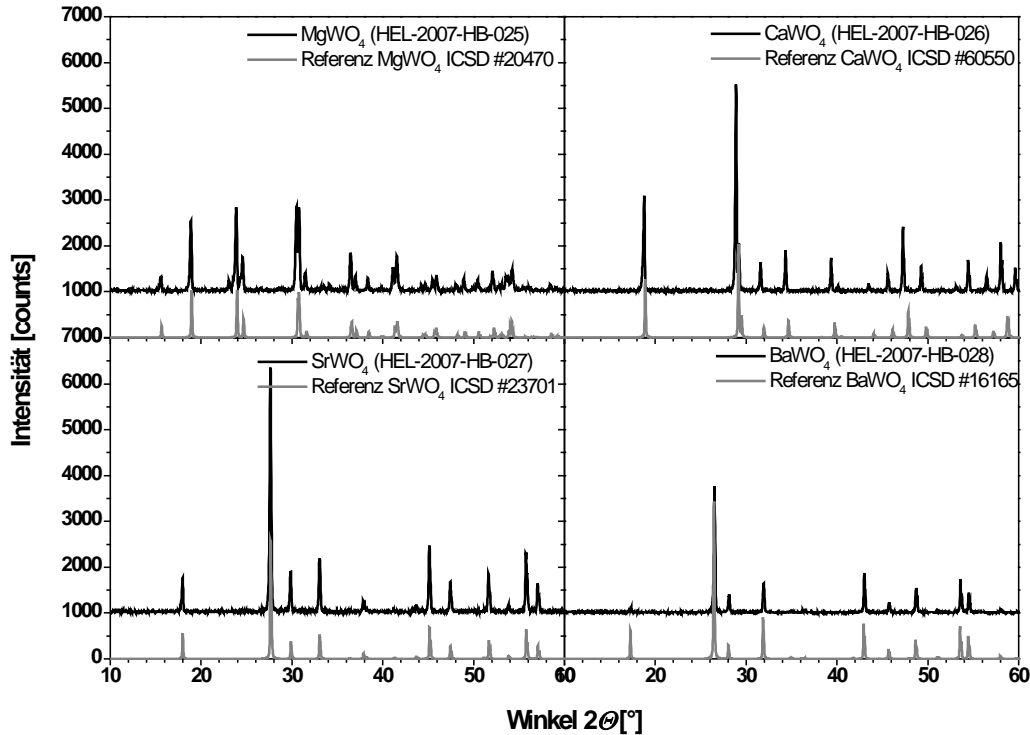


Abb. 5.1 Pulverdiffraktogramme von MWO_4 mit $M = Mg^{[1]}, Ca^{[2]}, Sr^{[3]}, Ba^{[3]}$.

Der Hauptreflex $hkl\ 1\ 1\ 2$ der Scheelitstruktur liegt für $CaWO_4$ bei $28,72^\circ$ ($28,88^\circ$ gem), für $SrWO_4$ bei $27,64^\circ$ ($27,62^\circ$ gem) und für $BaWO_4$ bei $26,46^\circ$ ($26,52^\circ$ gem). Die Netzebenenabstände berechnet nach Gleichung 5-1 betragen $3,106\ \text{Å}$, $3,325\ \text{Å}$ und $3,367\ \text{Å}$.

$$d_{hkl}(\text{tetragonal}) = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2}} \quad 5-1$$

Die Verschiebung des Reflexes zu kleineren 2θ -Werten und die Vergrößerung der Netzebenenabstände von Ca^{2+} zu Ba^{2+} sind durch die Zunahme des Kationenradius von $126\ \text{pm}^{[4]}$ für Ca^{2+} über $140\ \text{pm}^{[4]}$ für Sr^{2+} hin zu $156\ \text{pm}^{[4]}$ für Ba^{2+} zu erklären.^[5]

In der tetragonalen Modifikation der Erdalkalimetallwolframate mit Ca, Sr und Ba ist Wolfram tetraedrisch koordiniert. Die $\{WO_4\}$ -Tetraeder liegen als isolierte Tetraeder in der Kristallstruktur vor. Die Kationen besetzen nur eine kristallographische Lage, wobei sie von 8 Sauerstoffatomen dodekaedrisch umgeben sind (Abb. 5.2).

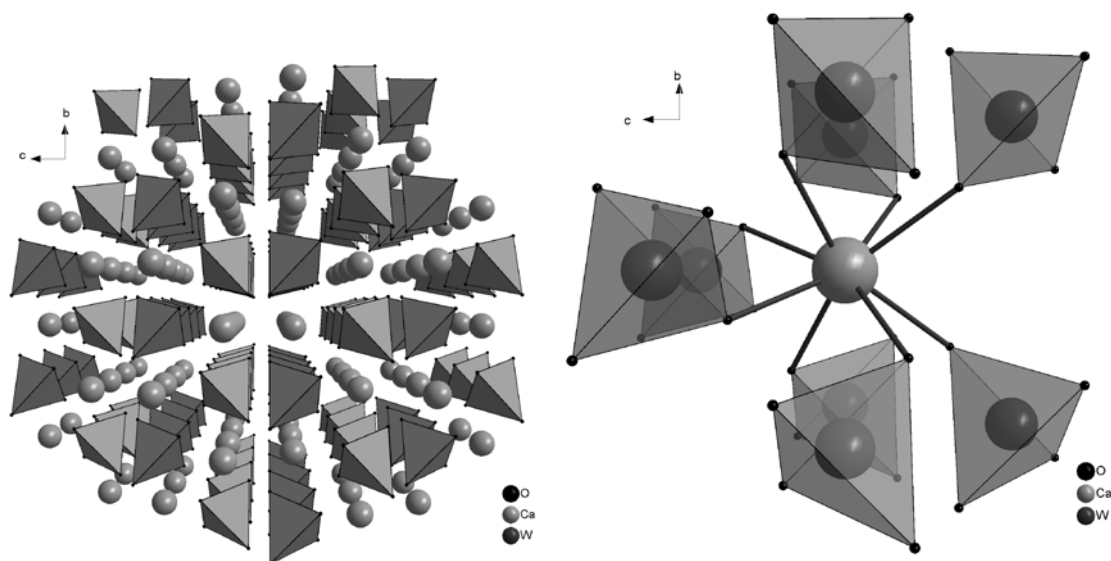


Abb. 5.2 Darstellung der Kristallstruktur von CaWO_4 und der Koordinationsgeometrie von Ca umgeben von 8 $\{\text{WO}_4\}$ -Tetraedern.

Im MgWO_4 liegen Wolframatoktaeder $\{\text{WO}_6\}$ vor, die nicht wie im Scheelitstrukturtyp isoliert, sondern über Kanten miteinander verbunden sind und eine Schichtstruktur ausbilden. Die Magnesiumkationen besetzen im Gitter ebenfalls nur eine kristallographische Lage und liegen zwischen den Wolframschichten. Das Magnesium ist jeweils von 6 Sauerstoffatomen oktaedrisch umgeben, von denen 4 Sauerstoffatome auf den Ecken von 4 unterschiedlichen $\{\text{WO}_6\}$ -Oktaeder liegen und 2 Sauerstoffatome von je zwei Kanten verknüpfter $\{\text{WO}_6\}$ -Oktaeder, unterschiedlicher Baugruppen, stammen. Somit sind die Mg^{2+} -Ionen in der ersten Koordinationssphäre von 8 $\{\text{WO}_6\}$ -Oktaedern umgeben. (Abb. 5.3) Die Bindungslängen betragen im Mittel für den Abstand W-O in den $\{\text{WO}_6\}$ -Oktaeder $1,956 \text{ \AA}$ und für den Abstand Mg-O $2,047 \text{ \AA}$ im $\{\text{MgO}_6\}$ -Oktaeder.

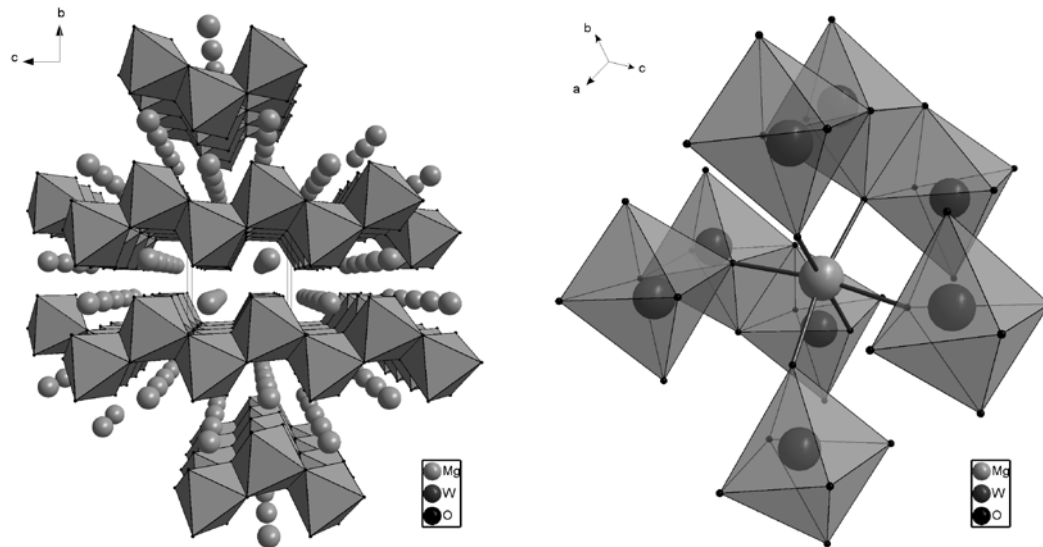


Abb. 5.3 Darstellung der Kristallstruktur von MgWO_4 und der Koordinationsgeometrie von Mg umgeben von 8 $\{\text{WO}_6\}$ -Oktaedern.

Der Vergleich der Bindungslängen des Erdalkalimetallkations zu Sauerstoff zeigt, dass der Bindungsabstand von Mg zu Ba von $2,047 \text{ \AA}$ für Mg über $2,458 \text{ \AA}$ für Ca, $2,595 \text{ \AA}$ für Sr zu $2,758 \text{ \AA}$ beim Ba hin zunimmt, was sich ebenfalls durch die Zunahme im Ionenradius mit steigender Ordnungszahl erklären lässt. Vergleicht man nun den Bindungsabstand von W-O für die genannten vier Strukturen, so ist der mittlere Abstand im MgWO_4 mit $1,956 \text{ \AA}$ deutlich größer als bei Ca, Sr und Ba, bei denen der Abstand mit $1,785 \text{ \AA}$, $1,779 \text{ \AA}$ und $1,782 \text{ \AA}$ etwa gleich ist. Dies erklärt sich aus der höheren Koordinationszahl von Wolfram im MgWO_4 (6) gegenüber der von Wolfram in Calcium-, Strontium und Bariumwolframat (4). Durch die höhere Koordinationszahl wird mehr Raum benötigt, da zum einen die Bindung zum Zentralatom weicher und die elektrostatische Abstoßung zwischen den einzelnen Liganden größer ist.

5.1.3 Versuche zu $M\text{LnW}_2\text{O}_8$

Vollständige Substitution von zwei M^{2+} -Kationen durch je ein ein- und ein dreiwertiges Kation führt zu der allgemeinen Form von $M^I M^{III} \text{W}_2\text{O}_8$ oder auch als $M^I M^{III} (\text{WO}_4)_2$ beschriebene Summenformel. Zuerst soll auf die Änderung der Kristallparameter am Beispiel von $M^I \text{LaW}_2\text{O}_8$ mit $M = \text{Li}, \text{Na}^{[6]}, \text{K}^{[7]}, \text{Rb}^{[8]}$ und $\text{Cs}^{[9]}$ eingegangen und anschließend die Änderung der Struktur bei der Substitution von La in LiLaW_2O_8 durch weitere Lanthanoide diskutiert werden.

5.1.3.1 Versuche zu $M\text{LaW}_2\text{O}_8$

Die Größe der Kationen ist für die Ausbildung der Kristallstruktur entscheidend, wie schon in Kapitel 5.1.2 am Beispiel von $M\text{WO}_4$ ($M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) gezeigt wurde. Die Proben der in Abb. 5.4 dargestellten Pulverdiffraktogramme von $M\text{LaW}_2\text{O}_8$ mit $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ und Cs wurden mittels Festkörpersynthese durch zweimalige Kalzination bei 850°C für 6 Stunden im Kammerofen unter Luft hergestellt. Hierzu wurden die Edukte WO_3 , La_2O_3 und die entsprechenden Carbonatverbindungen Li_2CO_3 , NaHCO_3 , K_2CO_3 , Rb_2CO_3 und BaCO_3 im stöchiometrischen Verhältnis eingewogen und mit wenig Aceton im Achatmörser homogenisiert. Beim Vergleich der bei Raumtemperatur aufgenommenen Pulverdiffraktogramme wird eine Änderung der Phase von Kalium zu Rubidium erkennbar. Durch den Vergleich der gemessenen Diffraktogramme mit Literaturdaten, konnten vier von fünf Proben mit Hilfe der Referenzdaten zugeordnet werden. So betragen die Gitterparameter im $\text{CsLaW}_2\text{O}_8^{[9]}$ für $a = b = 6,553 \text{ \AA}$ und $c = 9,642 \text{ \AA}$. $\text{RbLaW}_2\text{O}_8^{[8]}$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 4 2/n m c$ (# 137) mit den Kristallparametern von $a = 10,43 \text{ \AA}$, $b = 10,93 \text{ \AA}$ und $c = 7,69 \text{ \AA}$ sowie $\gamma = 126,5^\circ$. $\text{KLaW}_2\text{O}_8^{[7]}$ und $\text{NaLaW}_2\text{O}_8^{[6]}$ kristallisieren im tetragonalen Scheelitstrukturtyp I 41/a Z (#88). Für die Verbindung LiLaW_2O_8 konnte kein Referenzdiffraktogramm in der Literatur gefunden werden, jedoch ist das Reflexmuster dem der Natrium- und Kaliumverbindung ähnlich, so dass angenommen wird, das LiLaW_2O_8 ebenfalls im Scheelitstrukturtyp I 41/a Z (#88) kristallisiert.

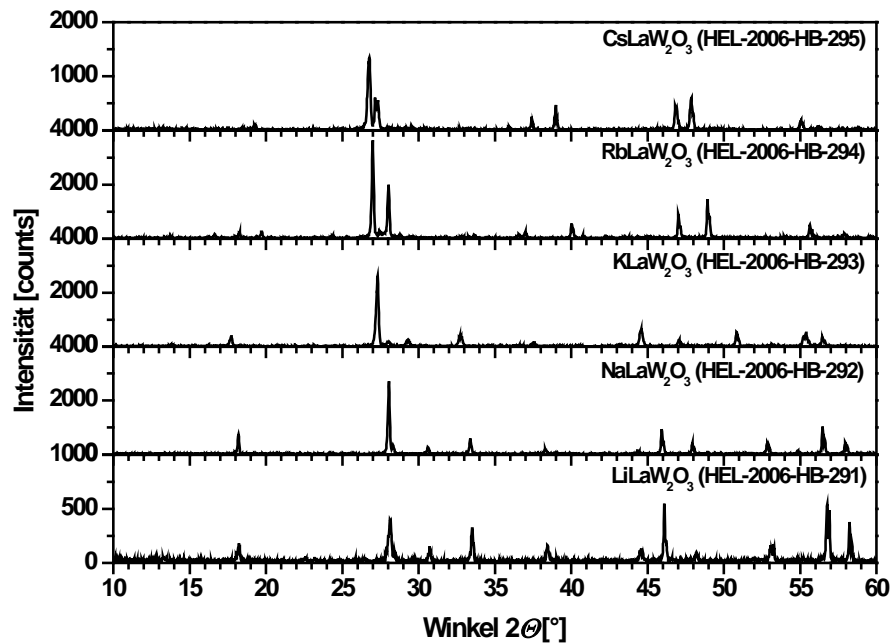
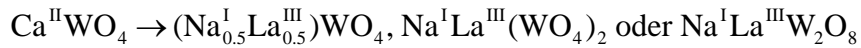


Abb. 5.4 Pulverdiffraktogramme der Proben MLaW_2O_8 mit $\text{M} = \text{Li}$, Na ^[6], K ^[7], Rb ^[8] und Cs ^[9].

Die Kristallstruktur von NaLaW_2O_8 ^[6] (Abb. 5.5) ist analog zu der von CaWO_4 . Sie besteht ebenfalls aus isolierten $\{\text{WO}_4\}$ -Tetraedern und dodekaedrisch koordinierten La- bzw. Na- Plätzen, welche statistisch zu gleichen Anteilen die Ca-Atome ersetzen.



Der Vergleich der Bindungslängen zeigt eine Vergrößerung des Bindungsabstandes von M-O ($\text{M} = \text{Ca}$ bzw. Na , La) von 2,458 Å im CaWO_4 zu 2,533 Å in NaLaW_2O_8 , was mit der größeren Elementarzelle von $a = b = 5,349$ c = 11,628, übereinstimmt und ebenfalls mit der Zunahme der Ionenradien ($\text{KZ} = 8$; $\text{Ca}^{2+} = 126$ pm, $\text{Na}^+ = 132$ pm, $\text{La}^{3+} = 130$ pm)^[4] korreliert. Der Bindungsabstand hingegen von W-O bleibt mit 1,781 Å (CaWO_4 : 1,785 Å) nahezu unverändert. Auch bei der Substitution von Natrium durch das noch größere Kation Kalium bleibt der Abstand zwischen W und O mit 1,790 Å nahezu unverändert.

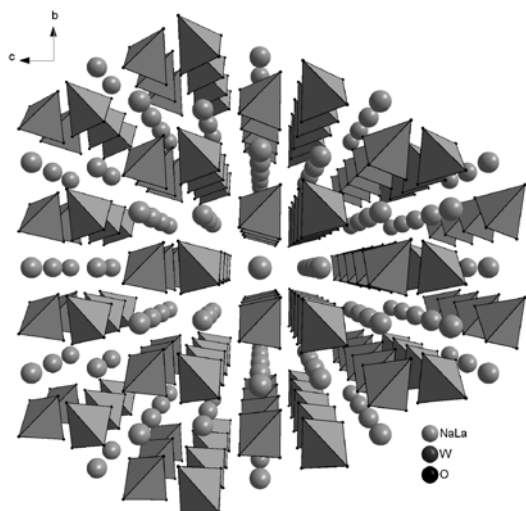


Abb. 5.5 Kristallstruktur NaLaW₂O₈ in Blickrichtung der a-Achse.

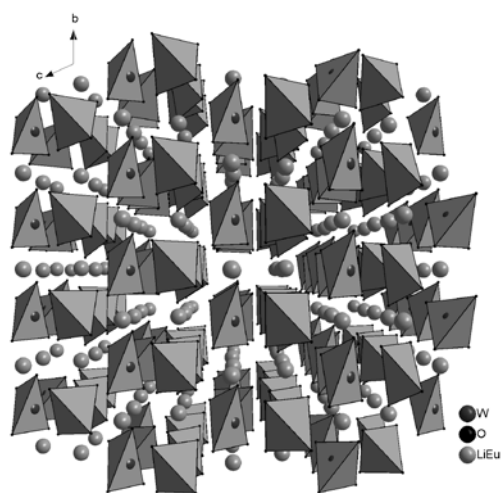


Abb. 5.6 Kristallstruktur LiEuW₂O₈ in Blickrichtung der a-Achse.

5.1.3.2 Versuche zu LiLnW_2O_8

Die Synthese von LiLnW_2O_8 mit Ln = Yttrium, Lanthan bis Lutetium ohne Promethium und Thulium erfolgte durch die stöchiometrische Einwaage von Li_2CO_3 , WO_3 und der Lanthanoidoxide. Nach der Probenhomogenisierung erfolgte die Umsetzung der Proben bei 750°C für 6 Stunden unter Luft im Kammerofen. Die Strukturen der Verbindungen LiPrW_2O_8 ^[10], LiNdW_2O_8 ^[11], LiEuW_2O_8 ^[12] und LiYbW_2O_8 ^[13] sind bereits in der Literatur beschrieben und wurden zum Vergleich der Reflexmuster als Referenzdiffraktogramme verwendet. In Abb. 5.7 sind die bei Raumtemperatur aufgenommenen Pulverdiffraktogramme der hergestellten Proben dargestellt, welches zeigt, dass das Reflexmuster für die Verbindungen LiLaW_2O_8 bis LiEuW_2O_8 identisch ist. Die Reflexe im Pulverdiffraktogramm von LiGdW_2O_8 weisen schon eine deutliche Verbreiterung auf und ab LiTbW_2O_8 kommt es zu einer Änderung des Reflexmusters, welches jedoch für die Verbindungen bis LiLuW_2O_8 und LiYW_2O_8 ebenfalls ähnlich ist. Untersuchungen der Einkristallstrukturdaten in der Literatur zeigen jedoch, dass es sich bei den Verbindungen von Lanthan bis Europium um eine trikline Strukturvariante des Scheelitstrukturtyps mit der Raumgruppe P -1 handelt (Abb. 5.6). Die Gitterparameter für LiEuW_2O_8 betragen $10,4287 \text{ \AA}$, $5,2079 \text{ \AA}$ und $6,7350 \text{ \AA}$ für a, b und c sowie $112,764^\circ$, $112,716^\circ$ und $89,930^\circ$ für α , β und γ . Der Übergang erfolgt in eine monokline Phase mit der Raumgruppe P 1 2/n 1 (#13) und den Gitterkonstanten für LiYbW_2O_8 ^[13] mit $a = 9,89 \text{ \AA}$, $b = 5,77 \text{ \AA}$, $c = 4,98$ und $\beta = 93,5^\circ$. Da jedoch für die folgenden Diskussionen der optischen Eigenschaften nur die Konzentrationsreihe von $\text{LiLa}_{1-x}\text{Eu}_x\text{W}_2\text{O}_8$ mit x von 0 bis 1 betrachtet werden, wird an dieser Stelle auf weitere Ausführungen zu den Kristallstrukturen verzichtet.

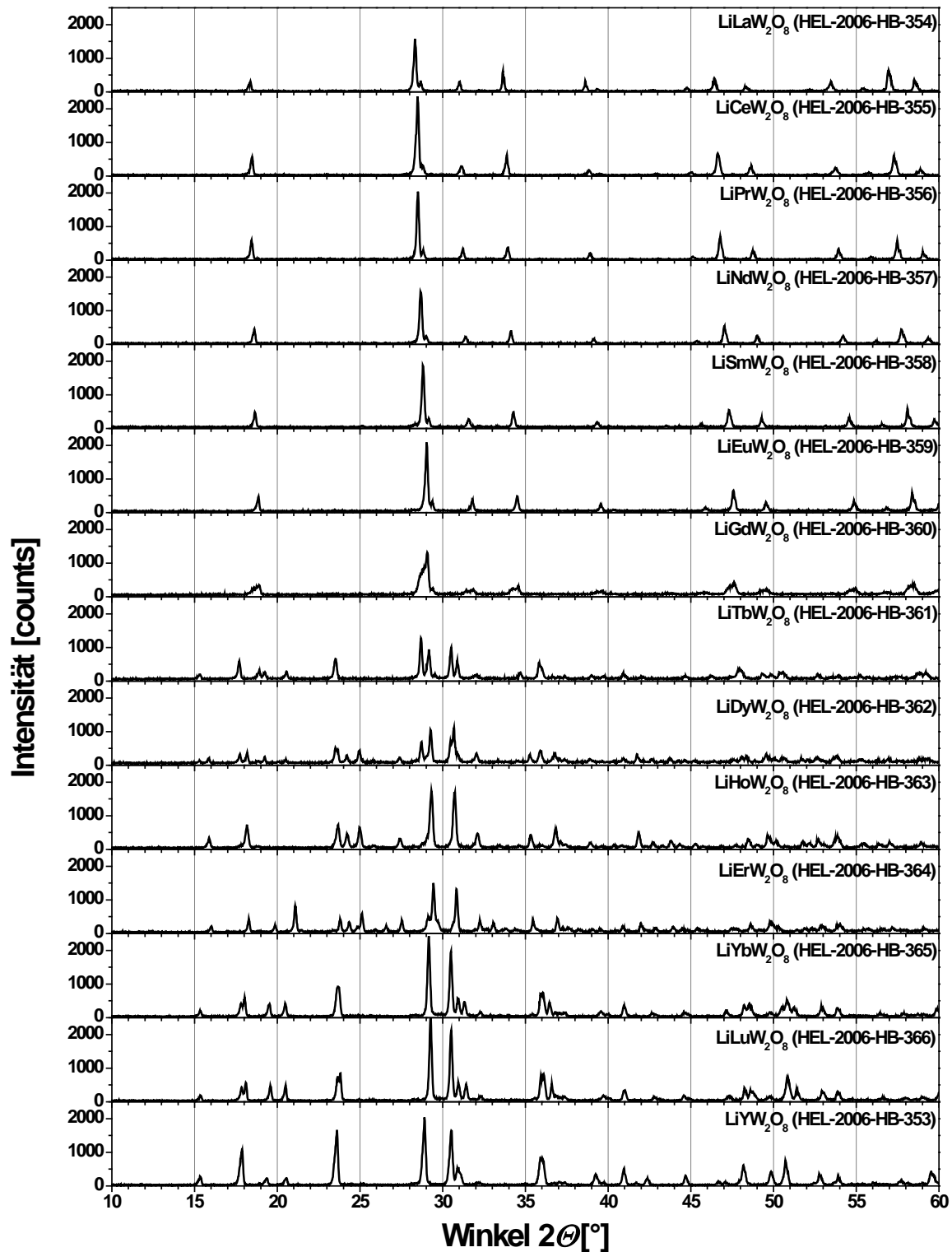


Abb. 5.7 Pulverröntgendiffraktogramme der Zusammensetzung LiLnW_2O_8 mit $\text{Ln} = \text{Y, La} - \text{Lu}$ (Pm und Tm fehlen). Die Beschreibung der Struktur folgender Verbindungen LiPrW_2O_8 ^[10], LiNdW_2O_8 ^[11], LiEuW_2O_8 ^[12] und LiYbW_2O_8 ^[13] sind in der Literatur bekannt.

5.1.4 Versuche zu Ln_2WO_6

Eine weitere in der Literatur veröffentlichte Wolframatverbindung mit einem dreiwertigen Kationenplatz ist Gd_2WO_6 ^[14], was für den Einbau und die optischen Eigenschaften von Eu^{3+} und Sm^{3+} interessant ist. Die Synthese der Ln_2WO_6 -Verbindungen erfolgte durch die stöchiometrische Einwaage von WO_3 und den entsprechenden Lanthanoidoxiden. Die Edukte wurden im Achatmörser mit wenig Aceton homogenisiert und anschließend im Kammerofen für 6 Stunden bei 1050 °C an Luft umgesetzt. Abb. 5.8 zeigt die bei Raumtemperatur aufgenommenen Pulverdiffraktogramme der hergestellten Proben. Neben den Lanthanoiden ist zusätzlich versucht worden die Verbindung mit Wismuth darzustellen, da es ebenfalls für die Dotierung mit Eu^{3+} verwendet werden kann und von G. Balsse und G.J. Dirksen untersucht wurde.^[15, 16]

Bereits wurden die Strukturen der Verbindungen Bi_2WO_6 ^[16], Nd_2WO_6 ^[17], Gd_2WO_6 ^[14], Er_2WO_6 ^[18] und Lu_2WO_6 ^[19] in der Literatur veröffentlicht. Für alle weiteren Verbindungen konnten keine Referenzdaten in der Literatur gefunden werden. Jedoch wird davon ausgegangen, dass die Verbindungen von Sm_2WO_6 bis Y_2WO_6 ähnliche Strukturen ausbilden, da die Reflexmuster nahezu identisch sind. Mit den Kationen von Lanthan bis Neodym war es nicht möglich, die monokline Struktur phasenrein darzustellen. Im Falle von Pr_2WO_6 und Nd_2WO_6 handelt es sich hier um eine Mischung aus der monoklinen Phase $I 12/c 1$ und der orthorhombischen Phase $P 21 21 21$ beide mit der Zusammensetzung von Ln_2WO_6 . Der Hauptreflex von Gd_2WO_6 mit hkl 2 2 1 liegt in den aufgenommenen Diffraktogrammen bei 2θ -Werten von 28,46° und verschiebt sich mit größeren Kationenradien zum kleineren Winkel, z.B. Sm^{3+} $2\theta = 28,24^\circ$, und mit kleineren Kationenradien zum größeren Winkel, z.B. Lu^{3+} $2\theta = 29,32^\circ$.

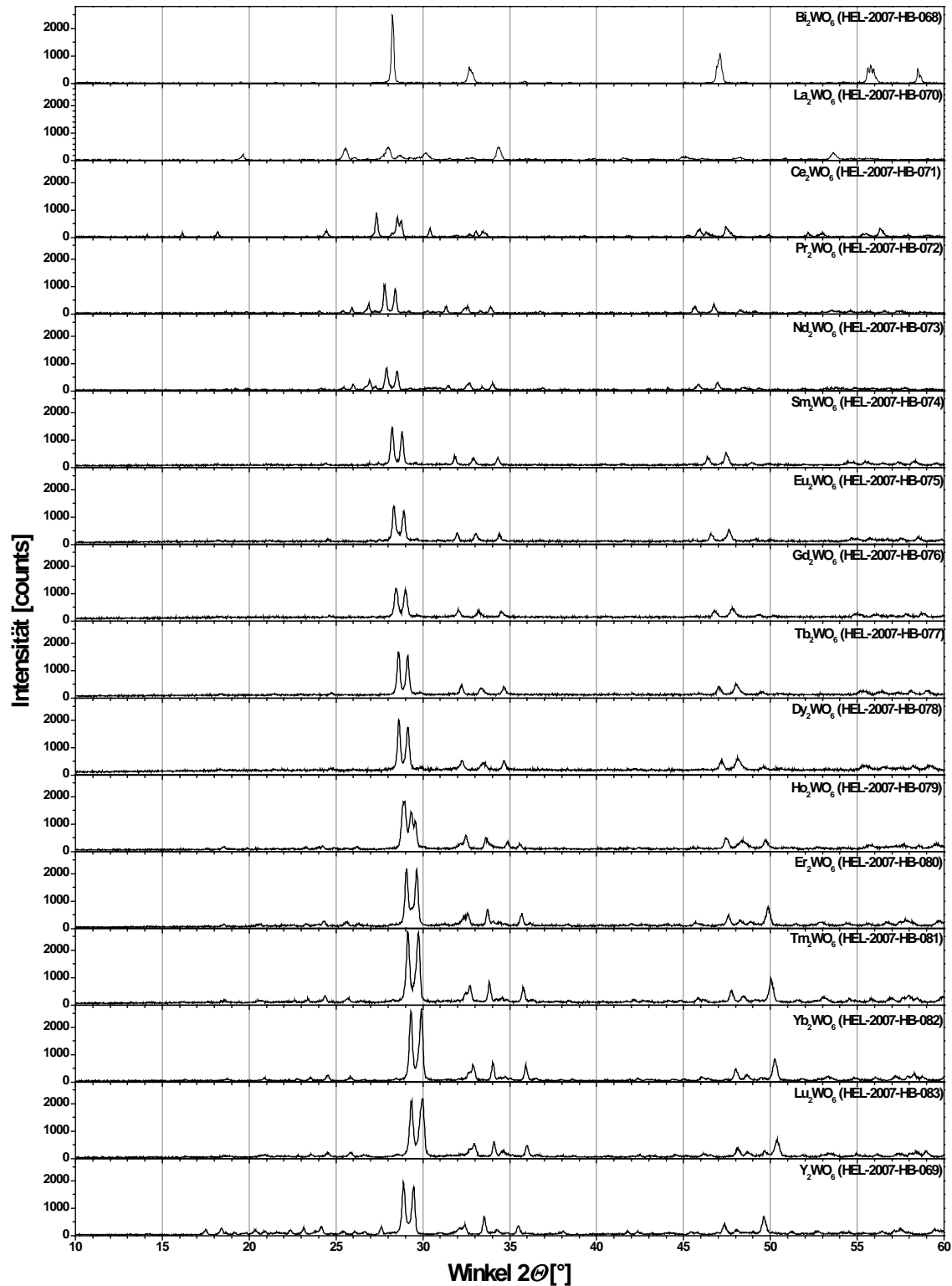


Abb. 5.8 Pulverröntgendiffraktogramme der Zusammensetzung Ln_2WO_6 mit $\text{Ln} = \text{Y, La-Lu}$ mit Ausnahme von Pm . Die Beschreibung der Struktur folgender Verbindungen Bi_2WO_6 ^[16], Nd_2WO_6 ^[17, 20], Gd_2WO_6 ^[14], Er_2WO_6 ^[18, 21] und Yb_2WO_6 ^[22] sind in der Literatur bekannt.

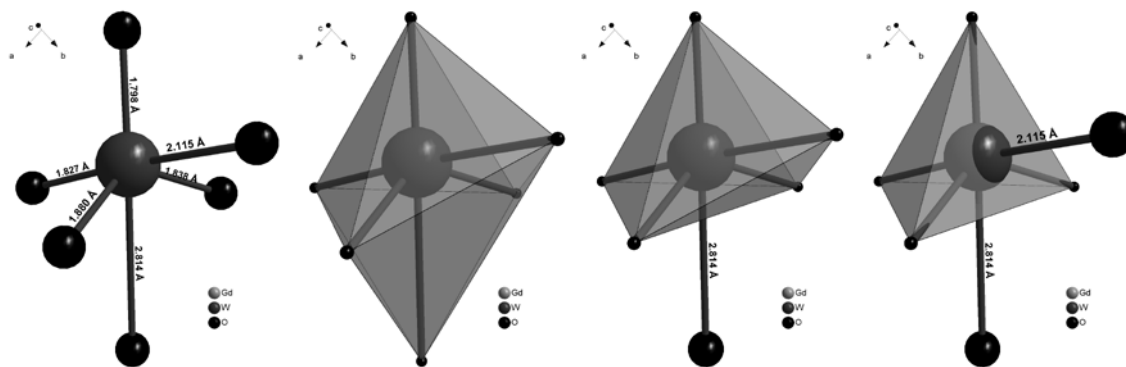


Abb. 5.9. Koordinationspolyeder von Wolfram zu Sauerstoff mit möglichen Koordinationsgeometrien.

Gd_2WO_6 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C 1 2/c 1$ (#15) mit den Gitterparametern $a = 16,380 \text{ \AA}$, $b = 11,159 \text{ \AA}$, $c = 5,420 \text{ \AA}$ und $\beta = 107,63^\circ$. Die Beschreibung des Koordinationspolyeders von Wolfram in Gd_2WO_6 ist aufgrund der unterschiedlichen Bindungslängen von W-O nicht ganz trivial. Wolfram ist in der Struktur von 6 Sauerstoffatomen umgeben. Abb. 5.9 zeigt zum einen Wolfram mit den umgebenden Sauerstoffatomen sowie derer Bindungslängen und zum anderen die daraus möglichen Koordinationsgeometrien von oktaederisch (KZ = 6), quadratisch pyramidal (KZ = 5) oder tetraedrisch (KZ = 4). In dieser Arbeit wird angenommen, dass es sich um $\{\text{WO}_6\}$ -Oktaeder handelt, was G. Blasse in Gd_2WO_6 ebenfalls als absorbierende Gruppe beschrieben hat^[23] und für die folgenden Diskussionen der Lumineszenzeigenschaften von Bedeutung ist.

Im Vergleich zu der tetragonalen Scheelitstruktur mit nur einer Punktlage für das dreiwertige Ion gibt es hier drei verschiedene Punktlagen mit der Koordinationszahl 8 mit den mittleren Gd-O Bindungslängen von Gd1-O $2,432 \text{ \AA}$, Gd2-O $2,399 \text{ \AA}$ und Gd3-O $2,423 \text{ \AA}$. Die Koordinationsgeometrie entspricht einem verzerrten Würfel von Sauerstoff koordiniert, von denen Gd3 die stärkste Verzerrung aufweist. In der ersten Koordinationssphäre der Gadoliniumatome scheinen alle drei unterschiedlichen Punktlagen nahezu identisch zu sein. Ergänzt man hingegen die Wolframtpolyeder, so werden deutliche Unterschiede sichtbar (Abb. 5.10). Wolfram liegt wie im monoklinen MgWO_4 als verzerrte $\{\text{WO}_6\}$ -Oktaeder in der Gd_2WO_6 -Struktur vor. Die Koordination zum Gd1 erfolgt von je zwei Sauerstoffatomen zweier $\{\text{WO}_6\}$ -Oktaeder und vier weiteren „freien“ Sauerstoffatomen zum Zentralatom. Gd2 hingegen wird von sechs $\{\text{WO}_6\}$ -Oktaedern koordiniert, von denen 2 Oktaeder je zwei koordinative Bindungen von zwei Sauerstoffatomen zu Wolfram ausbilden. Gd3 wird von zwei freien Sauerstoffatomen und fünf

{WO₆}-Oktaedern umgeben. Vier der fünf Oktaeder sind je zu zweit über die Kanten verbunden, von denen einmal drei und einmal zwei Sauerstoffatome das Gd³⁺ umgeben. Der fünfte einzelne {WO₆}-Oktaeder koordiniert mit einem Sauerstoffatom zum Gd³⁺. Der Aufbau der Kristallstruktur sowie die Verknüpfung der „freien“ Sauerstoffatome zum Gadolinium ist in Abb. 5.11 dargestellt.

Auf die Betrachtung der weiteren Kristallstrukturen wird an dieser Stelle verzichtet, da in der folgenden Diskussion nur die optischen Eigenschaften von Gd₂WO₆ dotiert mit Eu³⁺ und Sm³⁺ sowie die reinen Verbindungen von Eu₂WO₆ und Sm₂WO₆ untersucht worden sind.

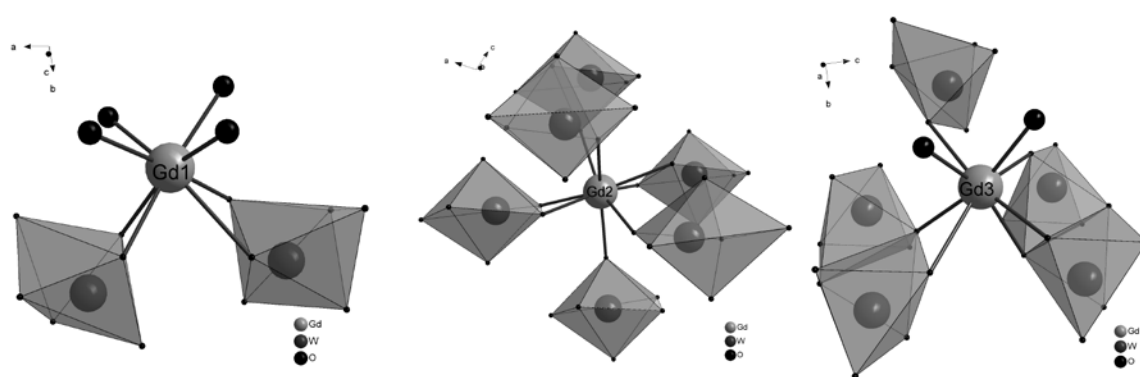


Abb. 5.10 Koordinationsgeometrie von Gd1, Gd2 und Gd3 in Gd₂WO₆.

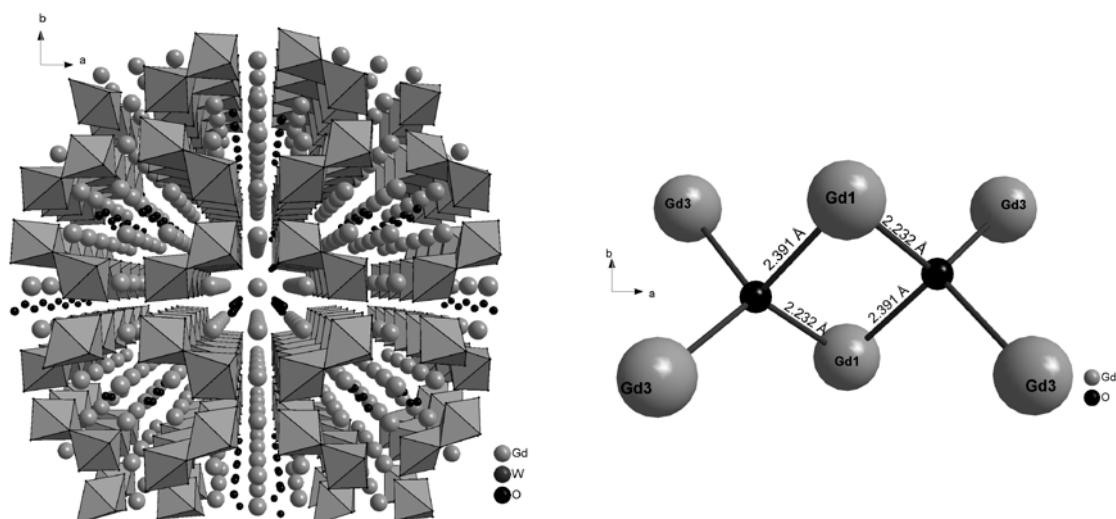


Abb. 5.11 Schematische Darstellung der Gd₂WO₆-Struktur in Blickrichtung der c-Achse sowie die Verknüpfung der „freien“ Sauerstoffatome.

5.1.5 Versuche zu $\text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$

Erweitert man Ln_2WO_6 um eine weitere Wolframateinheit, so gelangt man zu der Summenformel $\text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$. Zur Herstellung dieser Verbindungsklasse wurden die Lanthanoidoxide mit Wolfram(VI)-oxid im stöchiometrischen Verhältnis eingewogen und im Achatmörser mit wenig Aceton homogenisiert. Die Umsetzung der Proben erfolgte im Kammerofen an Luft bei 1050 °C für 6 Stunden. Die bei Raumtemperatur gemessenen Pulverdiffraktogramme der hergestellten Proben zeigen in Abb. 5.12 deutliche Unterschiede in ihren Reflexmustern. So scheinen die Verbindungen von $\text{Pr}_2\text{W}_2\text{O}_9$ bis $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$, $\text{Tb}_2\text{W}_2\text{O}_9$ und $\text{Dy}_2\text{W}_2\text{O}_9$ sowie $\text{Er}_2\text{W}_2\text{O}_9$ bis $\text{Y}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ähnliche Strukturen auszubilden. Einkristallstrukturanalysen der Verbindungen $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ^[24], $\text{Pr}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ^[25] und $\text{Nd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ^[26] wurden bereits publiziert. Die Übereinstimmung der Zielstruktur $\text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$ unter den oben genannten Synthesebedingungen konnte nur für die Verbindungen für $\text{Pr}_2\text{W}_2\text{O}_9$ bis $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ermittelt werden. Als Referenz diente das in der Raumgruppe P 1 21/c (#14) monoklin kristallisierende $\text{Pr}_2\text{W}_2\text{O}_9$. Für die synthetisierten Verbindungen $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ konnte eine 90%-ige Übereinstimmung mit der orthorhombischen Struktur von $\text{La}_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{81}$ ^[27] (P b c n, #60) erzielt werden. Die Ansätze von $\text{Ce}_2\text{W}_2\text{O}_9$, $\text{Tb}_2\text{W}_2\text{O}_9$ und $\text{Dy}_2\text{W}_2\text{O}_9$ lieferten nicht die gewünschte Verbindung $\text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$ sondern scheinen hauptsächlich $\text{Ln}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ ^[28] auszubilden, auf dessen Struktur im folgenden Kapitel eingegangen wird. Die dargestellten Verbindungen von Holmium bis Lutetium und Yttrium können keiner bekannten Phase eindeutig zugeordnet werden und scheinen eine neue noch nicht veröffentlichte Struktur auszubilden.

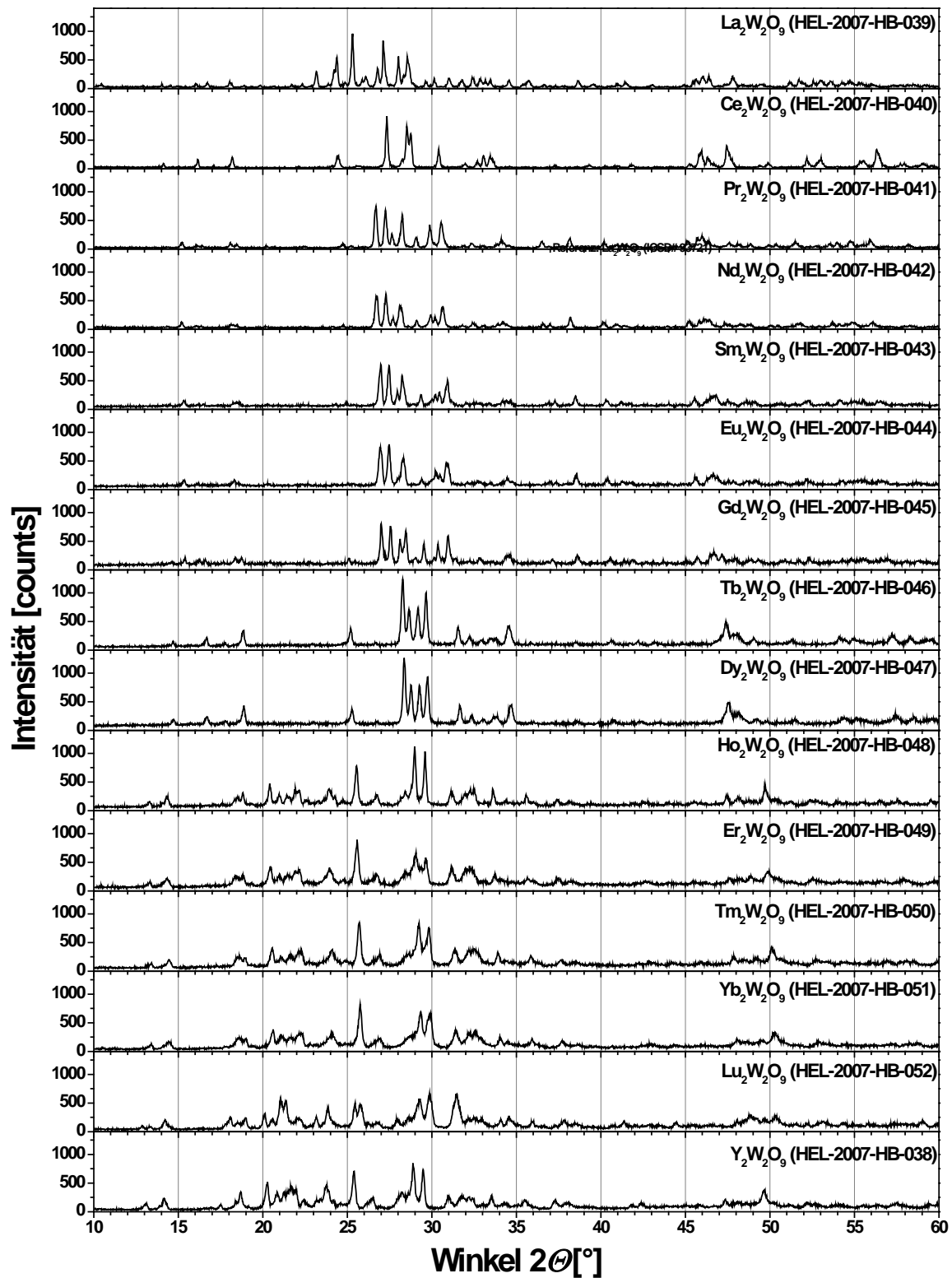


Abb. 5.12 Pulverdiffraktogramme der Verbindungen $\text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$ (Ln = La bis Lu und Y, Pm und Tm fehlen). Die Beschreibung der Struktur folgender Verbindungen $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ^[24], $\text{Pr}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ^[25] und $\text{Nd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ^[26] sind in der Literatur bekannt.

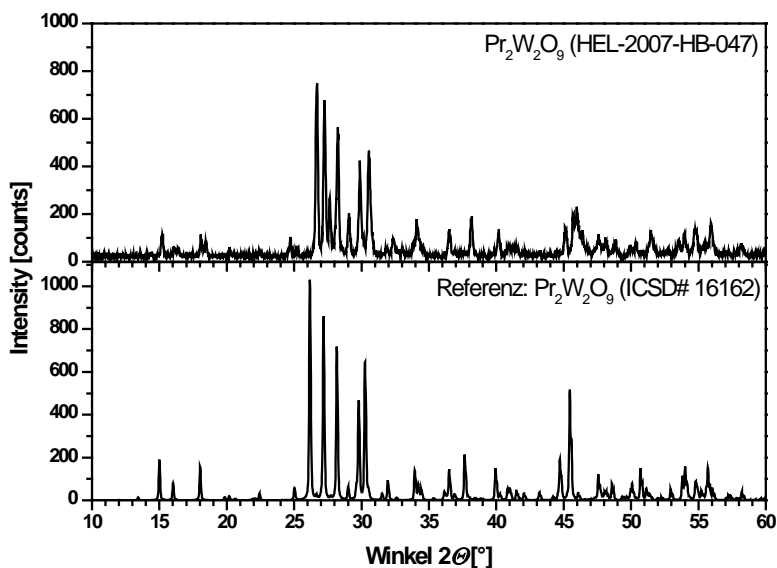


Abb. 5.13 Vergleich des Röntgenpulverdiffraktogramms der Probe $\text{Pr}_2\text{W}_2\text{O}_9$ mit dem Referenzdiffraktogramm^[25].

Die monoklinen Verbindungen von $\text{Pr}_2\text{W}_2\text{O}_9$ bis $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ kristallisieren in der Raumgruppe $P 1 21/c 1$ (#14) mit den Gitterparametern für $\text{Pr}_2\text{W}_2\text{O}_9$ von $a = 7,700 \text{ \AA}$, $b = 9,840 \text{ \AA}$, $c = 9,270$ und $\beta = 106,50^\circ$.^[25] Der genaue Vergleich der Pulverdiffraktogramme von $\text{Pr}_2\text{W}_2\text{O}_9$ mit der Referenz in Abb. 5.13 zeigt die Übereinstimmung der Reflexe. Es kann davon ausgegangen werden, dass das Reflexmuster ebenfalls für die Proben $\text{Sm}_2\text{W}_2\text{O}_9$, $\text{Eu}_2\text{W}_2\text{O}_9$ und $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ mit der Referenz übereinstimmen. In Abb. 5.14 ist der Aufbau der Struktur und sind die Koordinationspolyeder der Pr^{3+} -Zentralionen dargestellt. Die Struktur baut sich aus kettenverknüpften $\{\text{WO}_6\}$ -Oktaedern in Richtung der c -Achse auf. In der Kristallstruktur sind zwei verschiedene Lagen für Pr^{3+} vorhanden. Die Koordinationszahl beträgt für Pr1 8 und für Pr2 9. Pr1 ist von 7 $\{\text{WO}_6\}$ -Oktaedern umgeben, von welchen drei Oktaeder über eine Kante und eine Ecke verbunden sind, die mit drei Sauerstoffatomen zum Pr1 koordinieren. Von den restlichen Oktaedern koordinieren drei über ein Sauerstoffatom und einer über zwei Sauerstoffatome. Die mittlere Bindungslänge beträgt für Pr1-O $2,5176 \text{ \AA}$ und $2,567 \text{ \AA}$ für Pr2-O. Da die Untersuchungen der Lumineszenzeigenschaften von Eu^{3+} und Sm^{3+} nur in $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ erfolgten, können die weiteren Strukturen an dieser Stelle vernachlässigt werden.

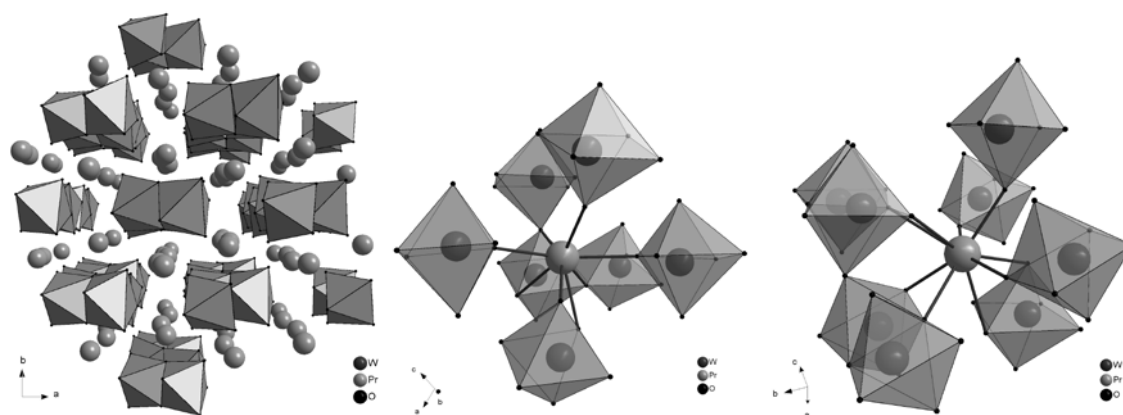


Abb. 5.14 Darstellung der Kristallstruktur von $\text{Pr}_2\text{W}_2\text{O}_9$ und der Koordinationsgeometrie von Pr1 und Pr2 in $\text{Pr}_2\text{W}_2\text{O}_8$

5.1.6 Versuche zu $\text{Ln}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$

Die Herstellung von $\text{Ln}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ erfolgte durch die stöchiometrische Einwaage von WO_3 und dem entsprechendem Lanthanoidoxid, der Homogenisierung mit wenig Aceton im Achatmörser und der anschließenden Umsetzung im Kammerofen unter Luft für 4 Stunden bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Die bei Raumtemperatur aufgenommenen Pulverdiffraktogramme zeigen in Abb. 5.16 ein identisches Reflexmuster für die Proben von Lanthan bis Dysprosium. Diese Reflexmuster stimmen mit dem in der Literatur veröffentlichten Diffraktogramm von $\text{Eu}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ ^[28] überein. $\text{Eu}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C 1 2/c 1$ (#15) mit den Gitterparametern von $a = 7,676\text{ \AA}$ $b = 11,463\text{ \AA}$ $c = 11,396\text{ \AA}$ und $\beta = 109,63^\circ$. Im Kristallgitter gibt es für ein Ion der Seltenen Erden eine kristallographische Lage mit der Koordinationszahl 8 und einem mittleren Eu-O-Abstand von $2,424\text{ \AA}$. Wolfram ist nicht wie im $\text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$ und Ln_2WO_6 oktaedrisch, sondern wie im CaWO_4 tetraedrisch von Sauerstoff koordiniert und besitzt einen mittleren Abstand von W-O von $1,762\text{ \AA}$. Europium ist als Zentralion von 8 $\{\text{WO}_4\}$ -Tetraedern umgeben, von welchen zwei Tetraeder über eine Kante verbunden sind. (Abb. 5.15)

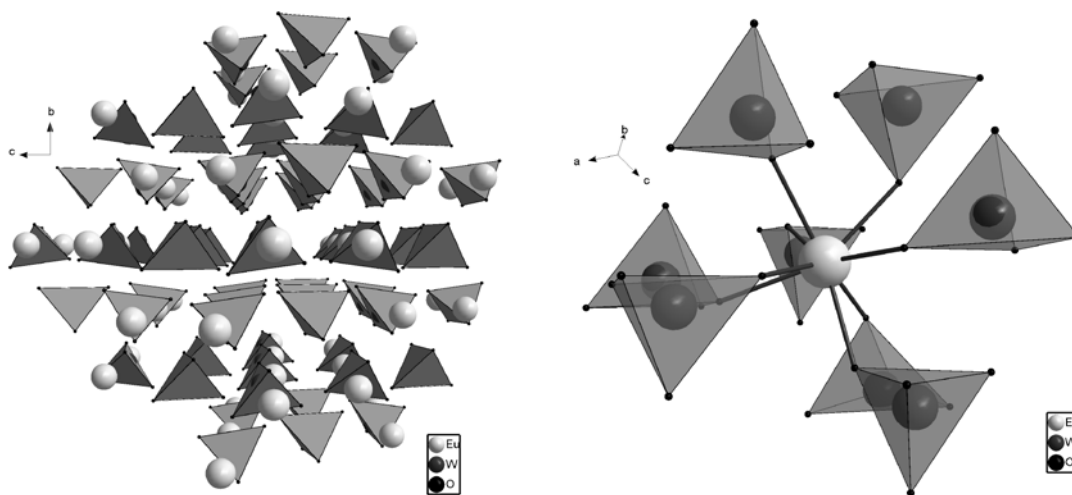


Abb. 5.15 Darstellung der Kristallstruktur von $\text{Eu}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ in Blickrichtung a und der Koordinationsgeometrie von $\text{Eu}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$.

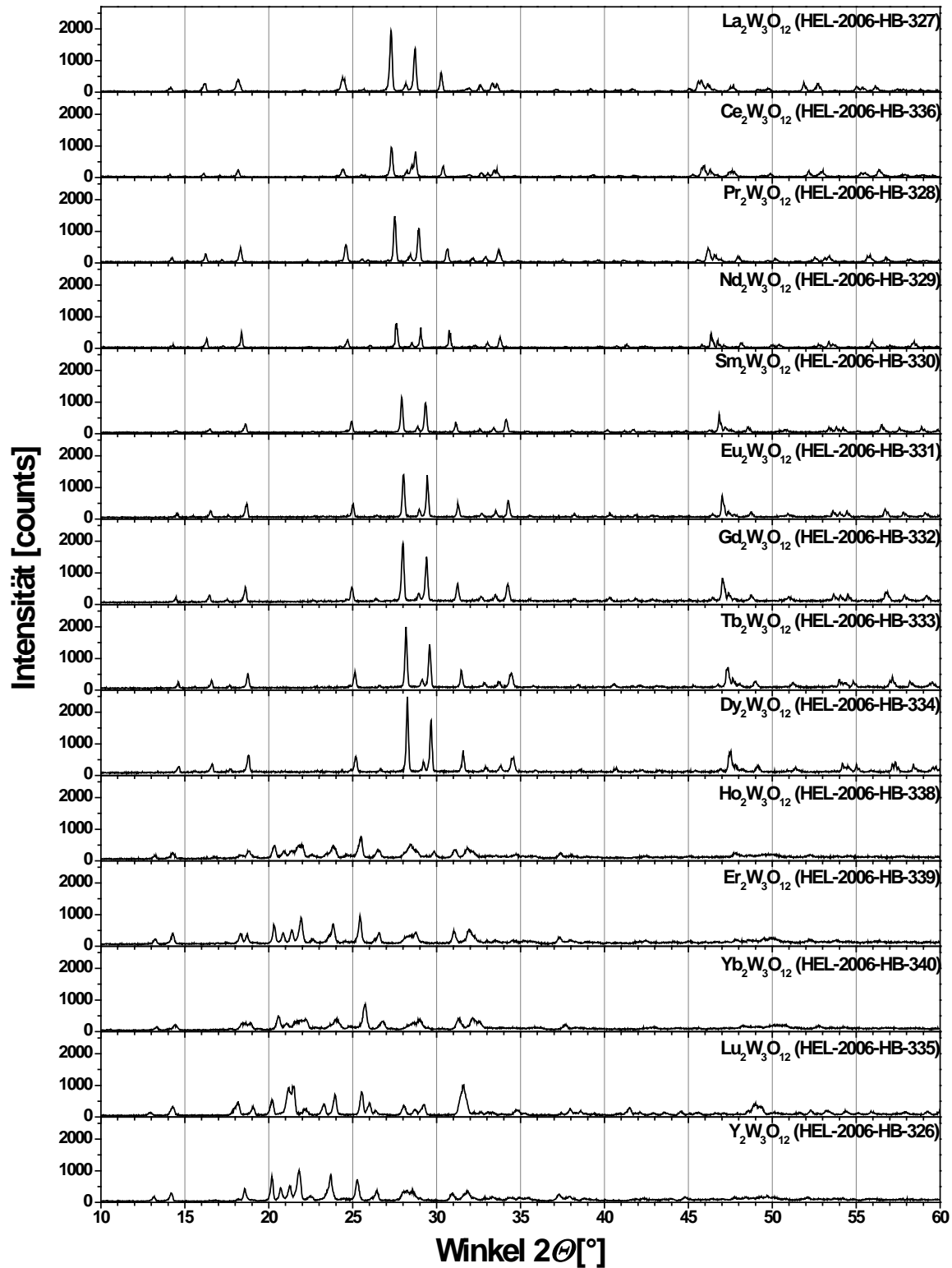


Abb. 5.16 Pulverdiffraktogramme der Proben der Zusammensetzung $\text{Ln}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ (Ln = Y, La – Lu, Pm und Tm fehlen). Die Beschreibung der Struktur folgender Verbindungen $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ ^[29], $\text{Ce}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ ^[30], $\text{Eu}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ ^[28] und $\text{Y}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ ^[31] sind in der Literatur bekannt.

$\text{Y}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ ^[31] kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnca$ (#60) mit den folgenden Gitterparametern: $a = 10,070 \text{ \AA}$ $b = 13,937 \text{ \AA}$ $c = 9,980 \text{ \AA}$. Auch hier gibt es nur eine kristallographische Lage für die Lanthanoidionen. Dort beträgt die Koordinationszahl sechs und die Ionen sind oktaedrisch koordiniert. Yttrium wird von sechs einzelnen Tetraedern umgeben, wobei der mittlere Bindungsabstand für Y-O $2,228 \text{ \AA}$ beträgt. Wolfram ist ebenfalls wie im $\text{Eu}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ tetraedrisch von Sauerstoff umgeben. Aufgrund fehlender Referenzen und keiner weiteren Relevanz in dieser Arbeit, wird auf die Diskussion der fehlenden Kristallstrukturen verzichtet.

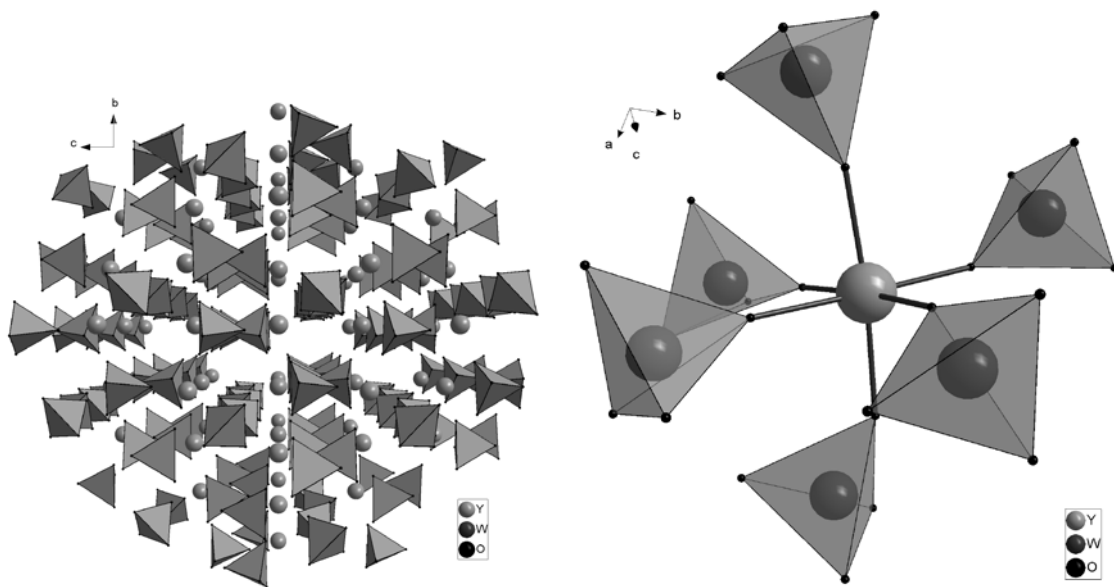


Abb. 5.17 Orthorhombische Kristallstruktur von $\text{Y}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ und die Darstellung der Koordinationsgeometrie von Yttrium.

5.2 Reflexionsmessungen an Wolframaten

5.2.1 $M\text{LnW}_2\text{O}_8$

5.2.1.1 $M\text{LaW}_2\text{O}_8$

Die Reflexionsmessungen der reinen untersuchten Wirtsgitter der Reihe $M\text{LaW}_2\text{O}_8$ mit den Alkalimetallionen (M) Li, Na, K, Rb und Cs, zeigen ausschließlich starke, breite Absorptionsbanden in Abb. 5.18 von 250 nm bis in den blauen Spektralbereich um 465 nm. Da das La^{3+} -Ion eine komplett leere $4f$ -Schale besitzt, kommt es auch nicht, wie von den meisten Lanthanoiden bekannt, zur schmalen Linienabsorption durch $4f$ - $4f$ -Intrakonfigurationsübergänge. Die Absorptionsbanden sind auf den Ladungsübertrag (CT) vom Sauerstoff auf das W^{6+} -Kation mit leeren $5d$ -Orbitalen zurückzuführen. Während diesem elektronischen Übergang wird ein Elektron aus einem nicht-bindenden (vom Sauerstoff) in ein anti-bindendes Orbital (vom Wolfram) angeregt. Dadurch wird die Bindung stark geschwächt und die daraus resultierende Verschiebung von ΔR der Konfigurationsparabeln ist groß, so dass breite Absorptionsbanden resultieren. Generell gilt, dass sich die Absorptionsbande mit dem Einbau größerer Kationen blau verschiebt. Dies ist auf einen größeren Bindungsabstand von W-O mit größerem Kation zurückzuführen, wodurch der Energieübertrag von Sauerstoff auf Wolfram erschwert und somit zu höheren Energien verschoben wird. Aufgrund der hier vorliegenden unterschiedlichen Kristallstrukturen ist es schwierig einen Trend auszumachen.

Die zweite Absorptionsbande der Reflexionsspektren liegt genau in dem Bereich, wo die Wolframatlumineszenz stattfindet. Dabei handelt es sich ebenfalls um elektronische Übergänge vom Typ Ladungsübertrag energetisch etwas höher liegender Zustände. Die gemessenen Reflexionsspektren sind mit denen von William Yen und Marvin Weber im „Phosphor Cookbook“^[32] veröffentlichten Wolframaten vergleichbar und zeigen ebenfalls starke breite Anregungsbanden. Die Wolframatlumineszenz in den untersuchten Wirtsgittern ist zum Teil stark bis vollkommen bei Raumtemperatur gelöscht.

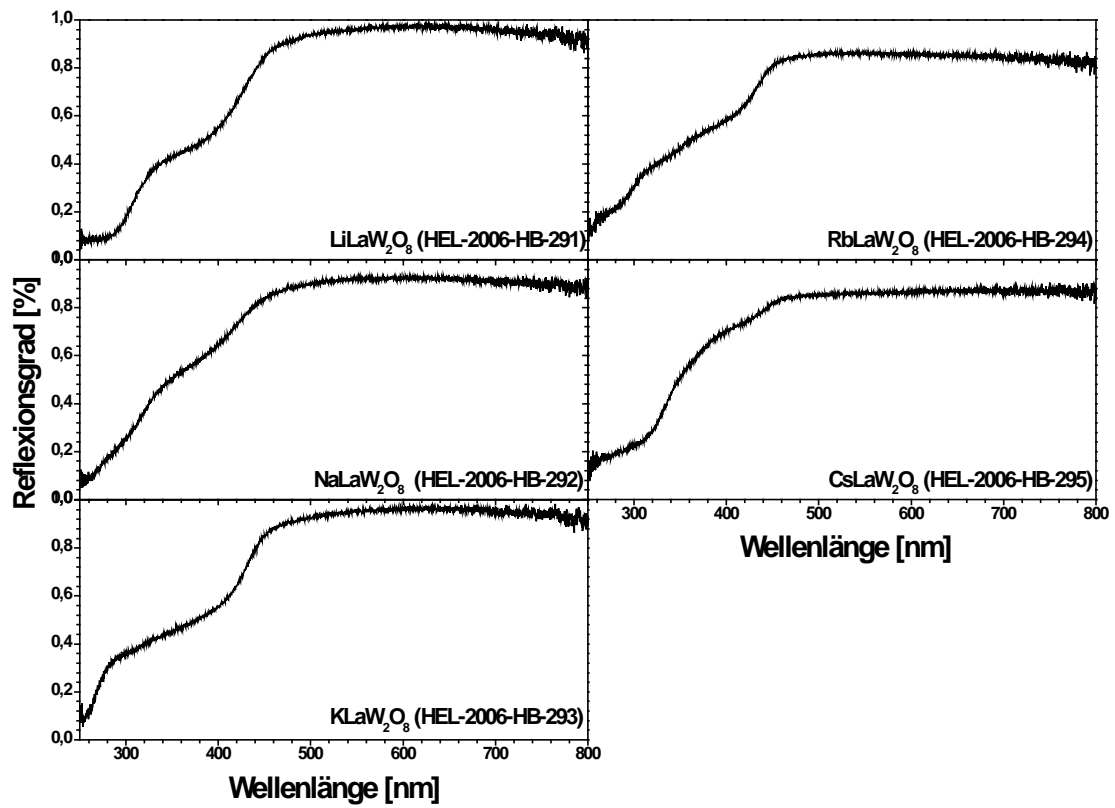


Abb. 5.18 Reflexionsspektren der Verbindungen MLaW₂O₈ mit M= Li, Na, K, Rb und Cs.

5.2.1.2 LiLnW₂O₈

Beim Vergleich der Reflexionsspektren der reinen Lithium-Lanthanoid-Biswolframate werden die breiten Absorptionsbanden der CT-Übergänge und $4f-5d$ -Übergänge sowie die Linienabsorptionen der $4f-4f$ -Intrakonfigurationsübergänge ersichtlich. (Abb. 5.20) Auffällig ist, dass die ansonsten streng verbotenen $4f-4f$ -Übergänge stark ausgeprägt sind und Absorptionen von bis zu 90% im LiNdW₂O₈ beim $^4I_{5/2} \rightarrow ^2G_{7/2}$ -Übergang bei 585 nm beobachtet werden. Auch die Reflexion von Pr³⁺ in LiPrW₂O₈ am 3H_4 zum 3P_2 -, 3P_1 - und 3P_0 -Übergang ist mit 15%, 20% und 17% erstaunlich niedrig. Durch diese stark ausgeprägten $4f-4f$ -Absorptionslinien erscheinen viele der synthetisierten Wolframate farbig. So ist die Körperfarbe von z.B. LiPrW₂O₈ hellgrün, von LiNdW₂O₈ blau-violett und von LiEuW₂O₈ durch die Absorption im blauen Spektralbereich leicht rosa. Die graphische Auswertung der Absorptionskanten für die Verbindungen LiLnW₂O₈ in Abb. 5.20 lässt keine eindeutige Aussage über eine Verschiebung der Absorptionskante mit Änderung der Kristallstruktur treffen. Es scheint, dass sich die Absorptionskante beim Phasenwechsel leicht blau verschiebt, dieses ist jedoch aufgrund des hohen Messfehlers in der graphischen Auswertung nicht eindeutig. Die Absorptionskante von LiNdW₂O₈ konnte aufgrund starken $4f-4f$ -Absorptionslinien im Bereich des CT-Übergang nicht bestimmt werden.

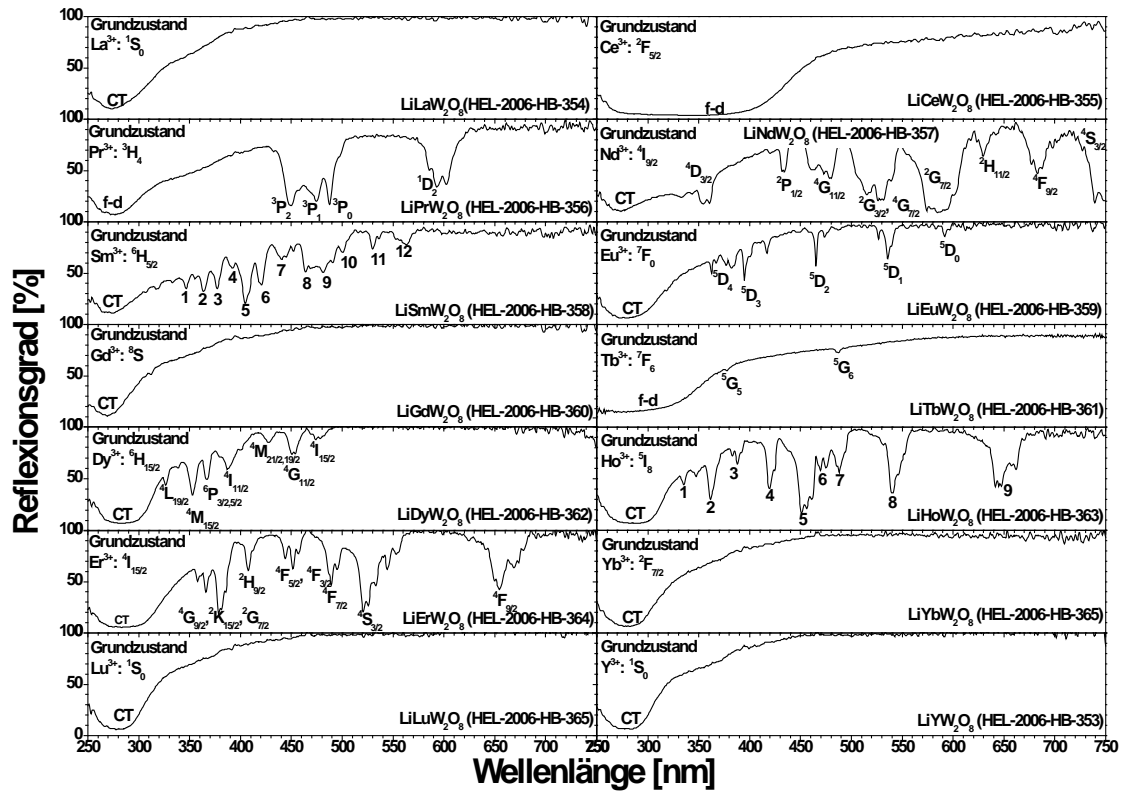


Abb. 5.19 Reflexionsspektren der Wolframatverbindungen LiLnW_2O_8 (mit $\text{Ln} = \text{Y, La bis Lu, Pm und Tm}$ fehlen). Folgende Übergänge können LiSmW_2O_8 1 - $^4\text{D}_{7/2}$, $^4\text{D}_{9/2}$; 2 - $^4\text{D}_{3/2}$, $^4\text{P}_{5/2}$; 3 - $^4\text{D}_{1/2}$, $^4\text{L}_{17/2}$, $^6\text{P}_{7/2}$; 4 - $^4\text{H}_{11/2}$, $^6\text{M}_{15/2}$, $^4\text{M}_{21/2}$; 5 - $^6\text{P}_{3/2}$, $^4\text{F}_{7/2}$, $^4\text{L}_{13/2}$; 6 - $^4\text{M}_{19/2}$, $^6\text{P}_{5/2}$; 7 - $^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{G}_{9/2}$, $^4\text{M}_{17/2}$; 8 - $^4\text{I}_{13/2}$; 9 - $^4\text{I}_{9/2}$; 10 - $^4\text{G}_{7/2}$; 11 - $^4\text{F}_{3/2}$; 12 - $^4\text{G}_{5/2}$ und LiHoW_2O_8 1 - $^5\text{G}_3$, $^3\text{L}_9$; 2 - $^3\text{H}_6$; 3 - $^3\text{K}_7$, $^5\text{G}_4$; 4 - ($^5\text{G}, ^3\text{G}$)₅; 5 - $^5\text{F}_1$, $^5\text{G}_6$; 6 - $^3\text{K}_8$, $^5\text{F}_2$; 7 - $^5\text{F}_3$; 8 - $^5\text{F}_4$, $^5\text{S}_2$; 9 - $^5\text{F}_5$ zugeordnet werden.

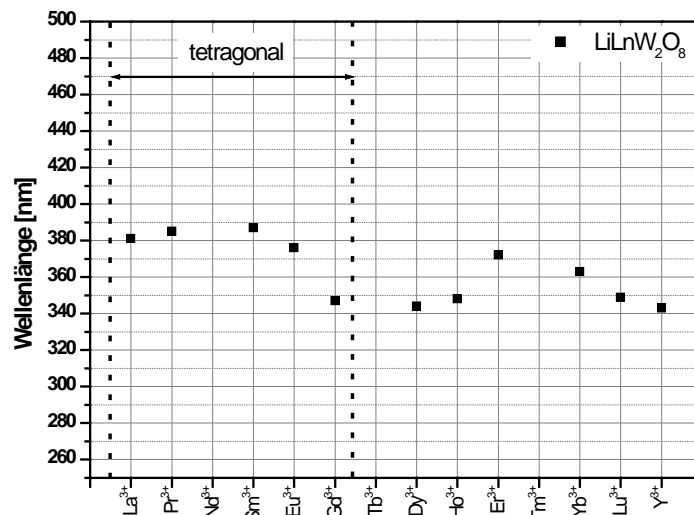


Abb. 5.20 Lage der Absorptionskanten in LiLnW_2O_8 ($\text{Ln} = \text{Y, La bis Lu, Pm und Tm}$ fehlen).

5.2.2 Ln_2WO_6

Vergleichend für die Verbindung Ln_2WO_6 zeigen sich in Abb. 5.21 wieder die breiten Energietransferabsorptionen unterhalb von 350 nm sowie für Ce^{3+} den ebenfalls sehr breiten $4f-5d$ -Übergang und die schmalen charakteristischen Linienabsorptionen der $4f-4f$ -Übergänge. Alle Reflexionsspektren mit Ausnahme von Ce_2WO_6 zeigen außerhalb der $4f-4f$ -Übergänge eine hohe Reflexion im sichtbaren Spektralbereich, welches eine hohe Farbbrillanz auszeichnet und zeigt, dass keine Vergrauung des Pulvers vorliegt. Die Absorptionskanten von Nd_2WO_6 konnte ebenfalls aufgrund der starken Überlagerung mit den $4f-4f$ -Absorptionslinien nicht bestimmt werden. Die graphisch ermittelten Absorptionskanten aus Abb. 5.22 liegen zwischen 350 und 370 nm.

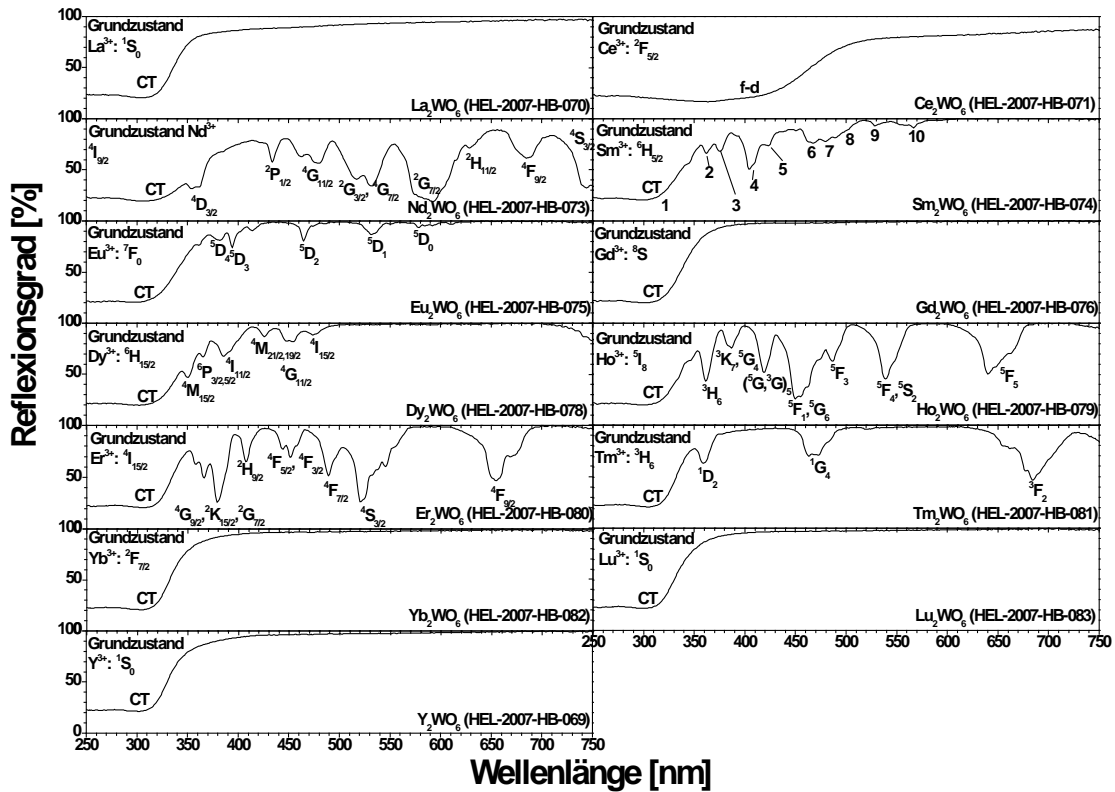


Abb. 5.21 Reflexionsspektren der Wolframatverbindungen mit der Summenformel Ln_2WO_6 (mit Ln = Y, La bis Lu, Pm fehlt). Folgende Übergänge können Sm_2WO_6 1 - $^4\text{D}_{7/2}$, $^4\text{D}_{9/2}$; 2 - $^4\text{D}_{3/2}$, $^4\text{P}_{5/2}$; 3 - $^4\text{D}_{1/2}$, $^4\text{L}_{17/2}$, $^6\text{P}_{7/2}$; 4 - $^6\text{P}_{3/2}$, $^4\text{F}_{7/2}$, $^4\text{L}_{13/2}$; 5 - $^4\text{M}_{19/2}$, $^6\text{P}_{5/2}$; 6 - $^4\text{I}_{13/2}$; 7 - $^4\text{I}_{9/2}$; 8 - $^4\text{G}_{7/2}$; 9 - $^4\text{F}_{3/2}$; 10 - $^4\text{G}_{5/2}$ zugeordnet werden.

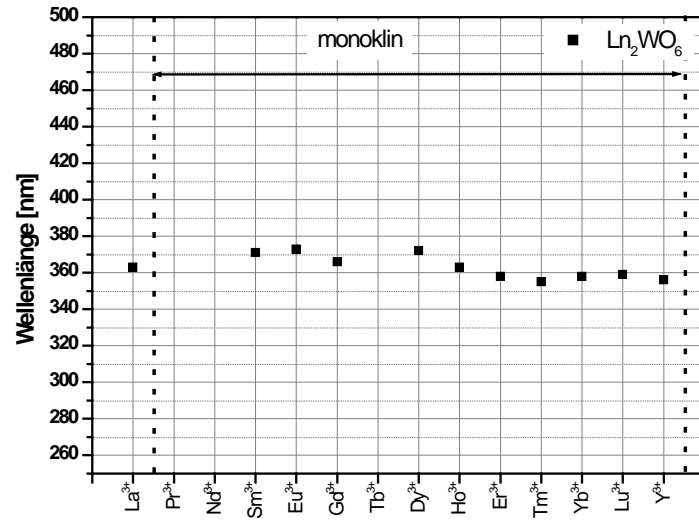


Abb. 5.22 Lage der Absorptionskanten in Ln_2WO_6 (mit Ln = Y, La bis Lu, Pm fehlt).

5.2.3 $\text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$

Die Reflexionsspektren (Abb. 5.23) der Verbindungen $\text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$ mit $\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}$ bis Lu zeigen, wie im Ln_2WO_6 einen sehr breiten Energietransfer- bzw. einen $4f$ - $5d$ -Übergang mit einer Absorptionskante von ca. 350 bis 400 nm. Ebenfalls sind die verbotenen $4f$ - $4f$ -Intrakonfigurationsübergänge sehr stark ausgeprägt. Die starke Verbreiterung der Linien kann auf die zwei unterschiedlichen kristallographischen Lagen der Ln^{3+} -Kationen zurückgeführt werden. Die recht starke Absorption der elektronischen Zustände der $4f$ - $4f$ -Übergänge sind ebenfalls für die Farbigkeit der Verbindungen verantwortlich. Somit erscheinen die Verbindungen mit Praseodym hellgrün, Neodym blau-violett, Samarium gelblich, Europium hell rosa, Holmium und Erbium unter Tageslicht rosa. Die hohe Reflektivität im sichtbaren Spektralbereich, mit Ausnahme von $\text{Ce}_2\text{W}_2\text{O}_9$ und $\text{Tb}_2\text{W}_2\text{O}_9$, gibt die hohe Farbbrillanz wieder. Im Falle von $\text{Ce}_2\text{W}_2\text{O}_9$ und $\text{Tb}_2\text{W}_2\text{O}_9$ kann die Vergrauung der Proben auf eine nicht vollständige Reduktion von Ce^{IV} zu Ce^{III} bzw. von Tb^{IV} zu Tb^{III} und zum anderen auf die nicht phasenreine Probe zurückgeführt werden. Die Proben mit Lanthan, Gadolinium, Ytterbium, Lutetium und Yttrium besitzen aufgrund fehlender Übergänge im sichtbaren Spektralbereich eine weiße Körperfarbe. Die Abflachung der Absorptionskante im $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ und $\text{Y}_2\text{W}_2\text{O}_9$ zwischen 350 und 400 nm wird als Urbach-Tailing bezeichnet, das durch Defektstellen im Wirtsgitter hervorgerufen wird.

Wie schon in Kapitel 5.2.2 beschrieben ist es nicht möglich eine direkte Aussage über den Zusammenhang von Kristallstruktur und Absorptionskante zu treffen. (Abb. 5.22) Als Trend ist höchstens eine leichte Blauverschiebung der Absorptionskante von $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ hin zu $\text{Y}_2\text{W}_2\text{O}_9$ auszumachen.

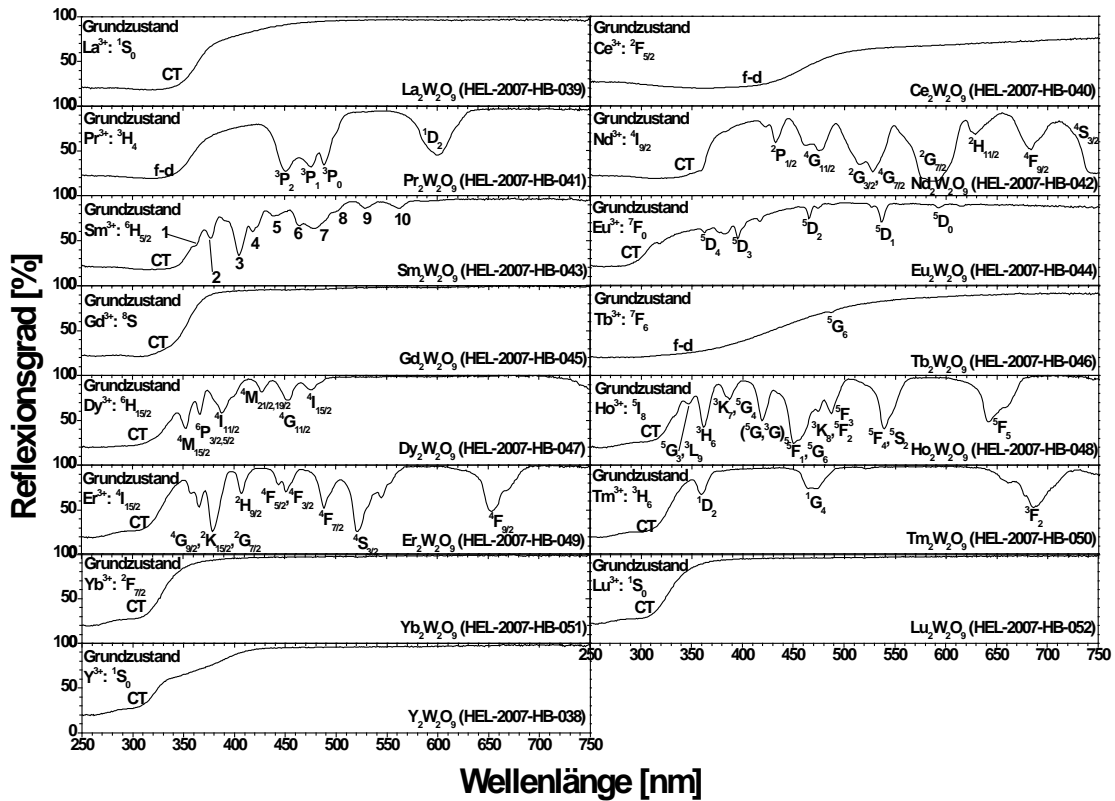


Abb. 5.23 Reflexionsspektren der Wolframaterbindungen mit der Zusammensetzung $\text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$ (mit $\text{Ln} = \text{Y}, \text{La bis Lu}, \text{Pm fehlt}$). Folgende Übergänge können $\text{Sm}_2\text{W}_2\text{O}_9$ 1 - $^4\text{D}_{3/2}$, $^4\text{P}_{5/2}$; 2 - $^4\text{D}_{1/2}$, $^4\text{L}_{17/2}$, $^6\text{P}_{7/2}$; 3 - $^6\text{P}_{3/2}$, $^4\text{F}_{7/2}$, $^4\text{L}_{13/2}$; 4 - $^4\text{M}_{19/2}$, $^6\text{P}_{5/2}$; 5 - $^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{G}_{9/2}$, $^4\text{M}_{17/2}$; 6 - $^4\text{I}_{13/2}$; 7 - $^4\text{I}_{9/2}$; 8 - $^4\text{G}_{7/2}$; 9 - $^4\text{F}_{3/2}$; 10 - $^4\text{G}_{5/2}$ zugeordnet werden.

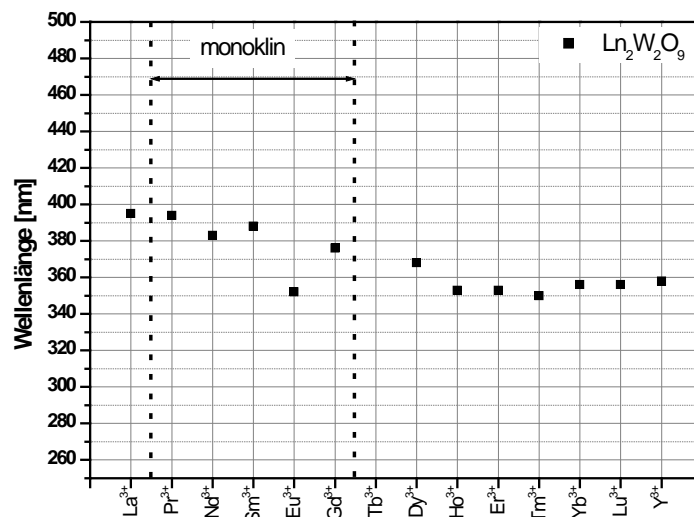


Abb. 5.24 Lage der Absorptionskanten in $\text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$ (mit $\text{Ln} = \text{Y}, \text{La bis Lu}, \text{Pm fehlt}$).

5.2.4 $\text{Ln}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$

In $\text{Ln}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ ist die Lage des Energietransferüberganges im Vergleich zu $\text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$, und Ln_2WO_6 blau verschoben und ist vergleichbar mit der Lage in den Verbindungen LiLnW_2O_8 . Auf die Verschiebung des CT-Überganges zu kürzeren Wellenlängen wird jedoch im folgenden Abschnitt 5.2.5 ausführlich eingegangen. Des Weiteren sind die Linien der $4f$ - $4f$ -Übergänge schmaler und weisen im Vergleich zum Ln_2WO_6 und $\text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$ eine feinere Strukturierung auf. Dieses hingegen ist auf die unterschiedlichen kristallographischen Lagen im Wirtsgitter zurückzuführen. Somit besitzt Ln^{3+} in $\text{Ln}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ nur eine Punktlage, in $\text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$ zwei Punktlagen und in Ln_2WO_6 drei Punktlagen, was eine Verbreiterung der Absorptionslinien verursacht. Aber auch hier ist die starke Absorption der $4f$ - $4f$ -Intrakonfigurationsübergänge für die starke Farbigkeit der Proben $\text{Pr}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ (hellgrün), $\text{Nd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ (blau-violette), $\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ (hellgelb), $\text{Ho}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ (gelb rosa) und $\text{Er}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ (rosa) verantwortlich. Im Falle von $\text{Ln}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ findet ein Phasenübergang der Kristallstruktur zwischen Dysprosium und Holmium statt. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ bis $\text{Dy}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $C 1 2/c 1$, $\text{Ho}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ bis $\text{Lu}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ und $\text{Y}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ hingegen kristallisieren orthorhombisch. Es lässt sich jedoch auch hier kein Zusammenhang zwischen den beiden Kristallstrukturen und der Absorptionskante feststellen. (Abb. 5.26)

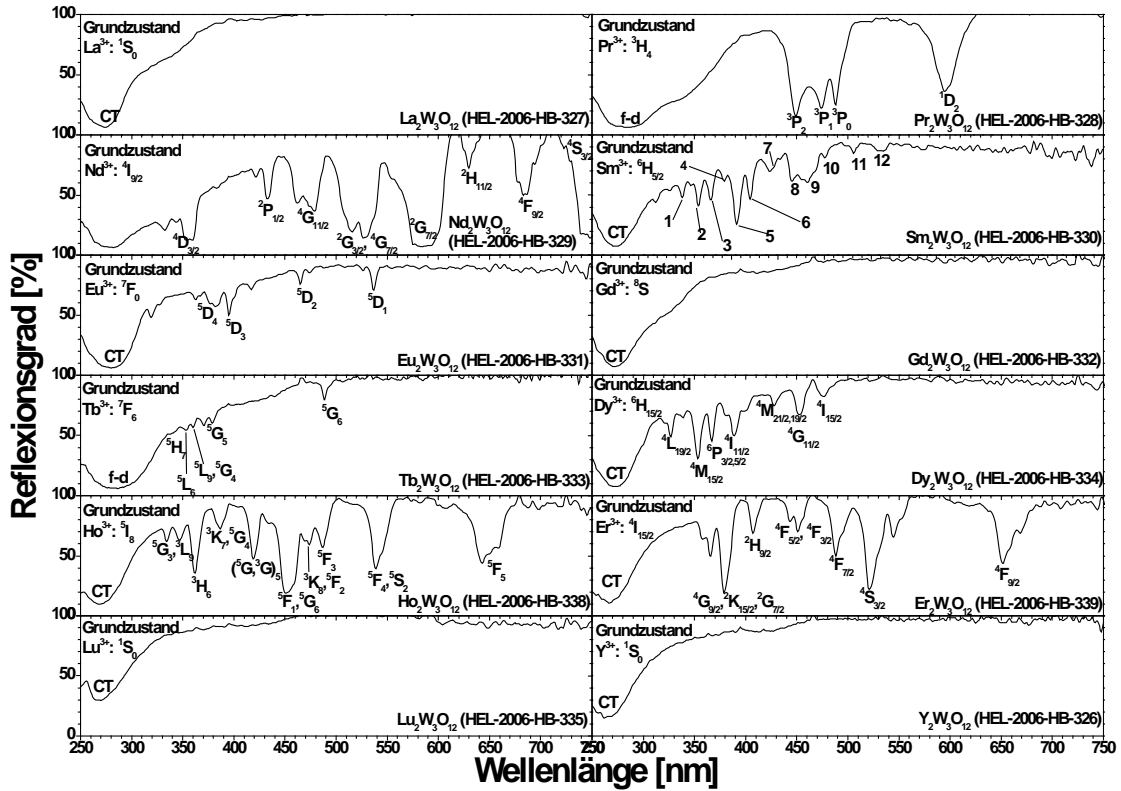


Abb. 5.25 Reflexionsspektren der Wolframatverbindungen mit der Summenformel $\text{Ln}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ (mit $\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}$ bis Lu, Pm und Tm fehlen). $\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 1 - $^4\text{D}_{7/2}, ^4\text{D}_{9/2}$; 2 - $^4\text{D}_{3/2}, ^4\text{P}_{5/2}$; 3 - $^4\text{D}_{1/2}, ^4\text{L}_{17/2}, ^6\text{P}_{7/2}$; 4 - $^4\text{H}_{11/2}, ^6\text{M}_{15/2}, ^4\text{M}_{21/2}$; 5 - $^6\text{P}_{3/2}, ^4\text{F}_{7/2}, ^4\text{L}_{13/2}$; 6 - $^4\text{M}_{19/2}, ^6\text{P}_{5/2}$; 7 - $^4\text{I}_{15/2}, ^4\text{G}_{9/2}, ^4\text{M}_{17/2}$; 8 - $^4\text{I}_{13/2}$; 9 - $^4\text{I}_{9/2}$; 10 - $^4\text{G}_{7/2}$; 11 - $^4\text{F}_{3/2}$; 12 - $^4\text{G}_{5/2}$ zugeordnet werden.

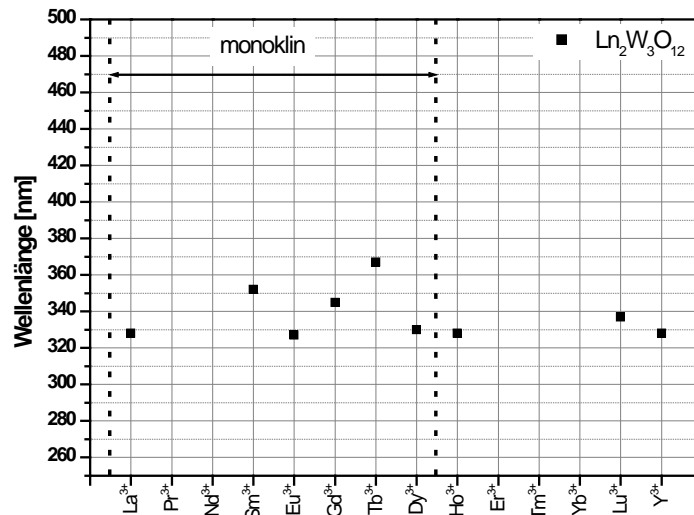


Abb. 5.26 Lage der Absorptionskanten in $\text{Ln}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ (mit $\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}$ bis Lu, Pm und Tm fehlen).

5.2.5 Vergleich der Reflexionsspektren

Von den untersuchten Wolframatwirtsgittern sind Verbindungen mit keiner oder nur sehr geringer Linienabsorption für den Vergleich der Lage der Absorptionsbanden und -linien im Reflexionsspektrum ausgewählt worden. In Abb. 5.27 werden die Wirtsgitter LiLnW_2O_8 , Ln_2WO_6 , $\text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$ und $\text{Ln}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ mit $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{La}, \text{Y}$ und Lu verglichen. In den Reflexionsspektren der Gadoliniumwolframate LiGdW_2O_8 und $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ ist die leichte Linienabsorption vom Grundzustand ^8S in das $^6\text{P}_{7/2}$ -Niveau bei 312 nm von Gd^{3+} zu erkennen. Durch die stärkere und breitere CT-Absorption im Gd_2WO_6 und $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ist keine Linienabsorption des Gd^{3+} bei 312 nm sichtbar. Vergleicht man den Verlauf der Absorptionskanten aller Reflexionsspektren in Abb. 5.27, so zeigt sich der Trend, dass die Absorptionskante der Verbindungen LiLnW_2O_8 und $\text{Ln}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ bei höheren Energien liegt als die der Verbindungen Ln_2WO_6 und $\text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$.

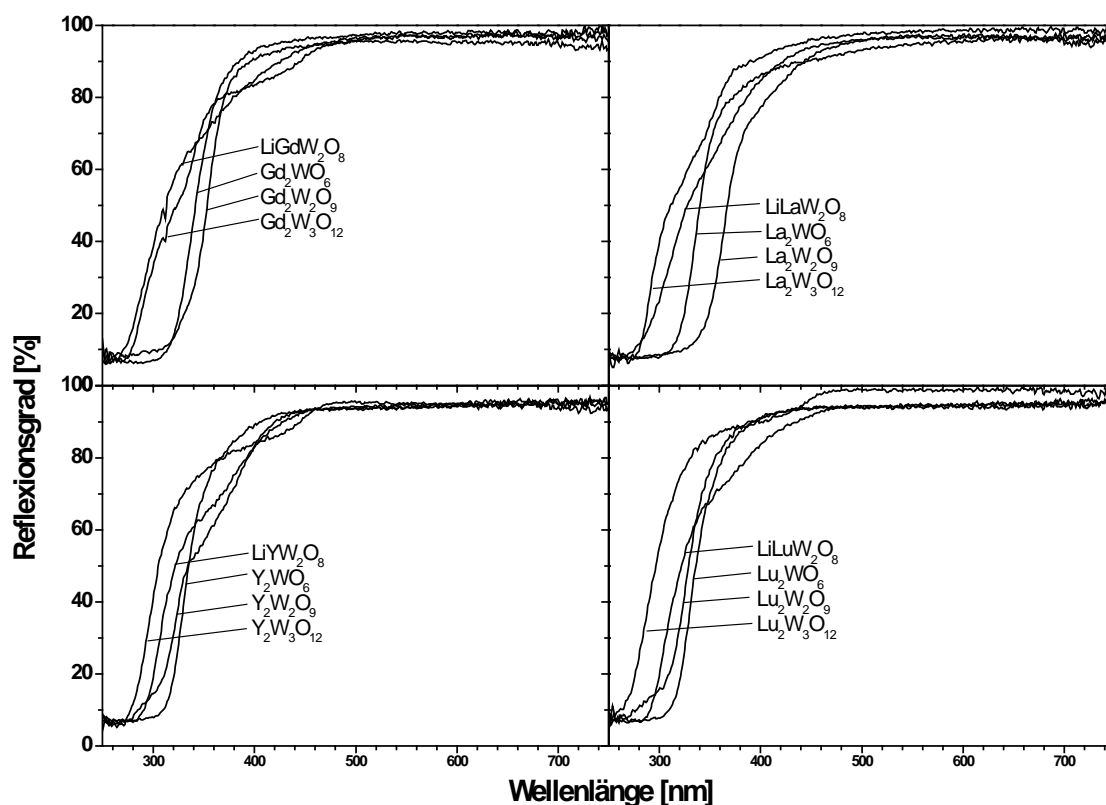


Abb. 5.27 Vergleich der Reflexionsspektren der Wirtsgitter LiLnW_2O_8 , Ln_2WO_6 , $\text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$ und $\text{Ln}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ mit $\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Y}$ und Lu .

Die aus den Reflexionsspektren graphisch ermittelten Werte der Absorptionskanten sind in der Tab. 5-1 aufgeführt. Der Vergleich bestätigt die zu kürzeren Wellenlängen verschobene Lage der Absorptionskante für alle vier dargestellten Lanthanoidionen in LiLnW_2O_8 und $\text{Ln}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ mit Ausnahme von LiLaW_2O_8 . Dieses liegt an dem nicht so steilen Verlauf der Absorptionskante.

Tab. 5-1 Absorptionskanten in nm der in Abb. 5.27 dargestellten Reflexionsspektren von LiLnW_2O_8 , Ln_2WO_6 , $\text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$ und $\text{Ln}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ mit Ln = La, Gd, Lu und Y.

	La	Gd	Lu	Y
	[nm]	[nm]	[nm]	[nm]
LiLnW_2O_8	371	347	349	343
Ln_2WO_6	363	366	359	356
$\text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$	395	376	356	358
$\text{Ln}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$	332	345	337	328

Dieser Trend erklärt sich durch die unterschiedlichen Wolframtopolyeder in den Strukturen. In LiLnW_2O_8 und $\text{Ln}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ liegt Wolfram als $\{\text{WO}_4\}$ -Tetraeder und in Ln_2WO_6 und $\text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$ als $\{\text{WO}_6\}$ -Oktaeder vor. Durch die höhere Elektronendichte in den $\{\text{WO}_6\}$ -Baupropen ist es leichter als von den kleineren $\{\text{WO}_4\}$ -Tetraedern ein Elektron auf die Selten Erdionen zu übertragen und erklärt somit die unterschiedlichen Lagen der Absorptionskanten. Dieser Unterschied ist von G. Blasse und B.C. Grabmeier beschrieben und die ersten Absorptionsbanden sind für $\{\text{WO}_4\}$ -Baupropen mit $40\,000\text{ cm}^{-1}$ (250 nm) und für $\{\text{WO}_6\}$ -Baupropen mit $35\,000\text{ cm}^{-1}$ (286 nm) angegeben worden.^[33]

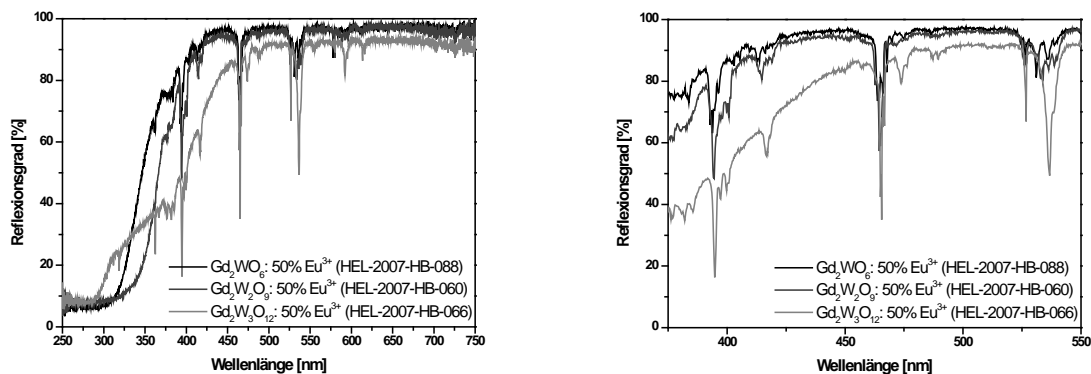


Abb. 5.28 Vergleich der Reflexionsspektren von Gd_2WO_6 , $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ und $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ jeweils mit 50% Eu^{3+} dotiert.

Die Reflexionsspektren der Abb. 5.28 von Gd_2WO_6 , $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ und $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ mit je 50 mol-% Eu^{3+} zeigen die oben diskutierte Verschiebung der Absorptionskante mit Änderung der Wolframatkoordinationspolyeder. Folglich liegt die Absorptionskante von $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ bei kürzeren Wellenlängen als die des $\text{Gd}_2\text{WO}_6:\text{Eu}^{3+}$ und die Absorptionskante von $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ist durch Ausbildung von Wolframatketten innerhalb der Struktur am weitesten rot verschoben. Deutlich sichtbar ist die Absorption von $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ zwischen 300 und 450 nm, dieses entspricht einem weiteren Ladungsübertrag ($\text{O}^{2-}-\text{Eu}^{3+}$ -CT), was mit der energetischen Lage der Wolfratlumineszenz übereinstimmt. Die rechte Graphik zeigt den vergrößerten Ausschnitt zwischen 375 und 550 nm, um Unterschiede in der Linienabsorption besser erkennbar zu machen. Dadurch wird deutlich, dass die Aufspaltung der $4f-4f$ -Übergänge, obwohl es sich um den gleichen Aktivator handelt, stark unterscheiden. Die Linienbreite nimmt von $\text{Gd}_2\text{WO}_6:\text{Eu}^{3+}$ über $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9:\text{Eu}^{3+}$ hin zum $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ ab, was von den zur Verfügung stehenden kristallographischen Lagen im Wirtsgitter abhängig ist. Es sind drei unterschiedliche Punktlagen im Gd_2WO_6 , zwei unterschiedliche Punktlagen im $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ und nur eine kristallographische Punktlage für Eu^{3+} im $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ verfügbar. Alle unterschiedlichen Punktlagen in einem Kristallsystem besitzen eine andere Symmetrie und liefern einen etwas anderen Beitrag zum Absorptions- und Emissionsmuster, wodurch eine Linienverbreiterung resultiert.

Die Betrachtung des Reflexionsverhaltens in Abhängigkeit der Dotierungskonzentration einzelner $4f-4f$ -Übergänge ausgewählter Aktivatoren zeigt, dass mit steigendem Aktivatorgehalt der Reflexionsgrad abnimmt. In Abb. 5.29 wurden die Reflexionswerte am ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ -Übergang (465 nm) gegen den Eu^{3+} -Gehalt in den untersuchten Wirtsgittern aufgetragen. In allen fünf untersuchten Strukturen zeigte sich das erwartete Verhalten, dass mit steigendem Eu^{3+} -Gehalt die Reflexionsstärke ab- und somit die Absorptionsstärke zunimmt. Vergleicht man nun die Stärke der Absorption in den unterschiedlichen Wirtsgittern, so zeigt Eu^{3+} in $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ die stärksten Absorptionen. Annähernd gleich starke Absorptionswerte werden für Eu^{3+} in $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ erreicht. Die schwächste Absorption wird in $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ erzielt. Im Falle des untersuchten Aktivators Sm^{3+} zeigt sich ebenfalls in Abb. 5.31 die erwartete exponentielle Abnahme in der Reflexion am ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{3/2}, {}^4\text{F}_{7/2}, {}^4\text{L}_{13/2}$ -Übergang bei 404 nm mit steigender Sm^{3+} -Konzentration. Die Absorption von Sm^{3+} am ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{3/2}, {}^4\text{F}_{7/2}, {}^4\text{L}_{13/2}$ -Übergang ist im Wirtsgitter $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ am stärksten, gefolgt von $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ und mit der schwächsten Absorption im Gd_2WO_6 .

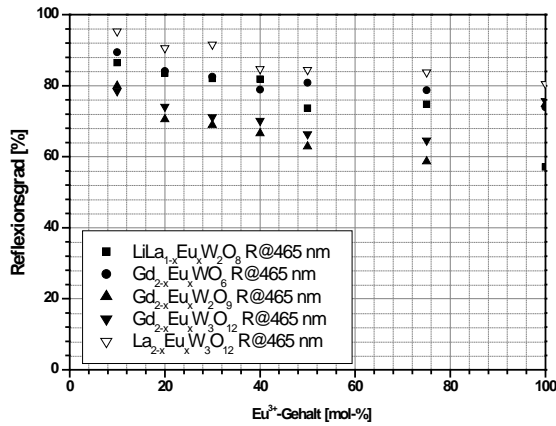


Abb. 5.29 Vergleich des Reflexionsgrades in Abhängigkeit von der Konzentration bei 465 nm am ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ -Übergang für Eu^{3+} dotierte Wolframatverbindungen.

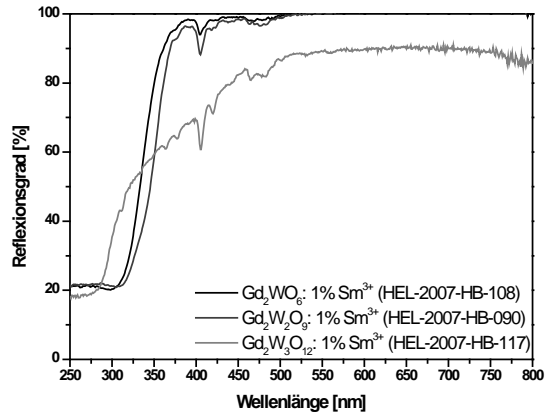


Abb. 5.30 Vergleich der Reflexionsspektren von Gd_2WO_6 , $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ und $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ jeweils mit 1% Sm^{3+} dotiert.

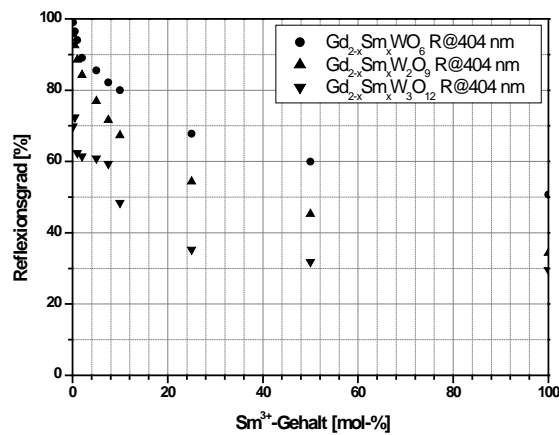


Abb. 5.31 Vergleich der konzentrationsabhängigen Absorptionsstärke bei 404 nm am ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6P_{3/2}, {}^4F_{7/2}, {}^4L_{13/2}$ -Übergang für Sm^{3+} dotierte Wolframatverbindungen.

5.3 Diskussion der Anregungsspektren

5.3.1 Allgemeine Anmerkung

Die im folgenden Kapitel betrachteten Anregungsspektren zeigen zum einen breitbandige CT-Übergänge und zum anderen linienförmige $4f$ - $4f$ -Intrakonfigurationsübergänge. Anregungsspektren unterschiedlicher Wirtsgitter wurden zum Vergleich auf ihre maximale Intensität auf eins normiert, um unterschiedliche Verläufe oder Verschiebungen im Anregungsspektrum zu verdeutlichen. Der Intensitätsverlauf der Anregungsspektren ist analog zu dem der Reflexionsspektren aus Kapitel 5.2. Jedoch ist die Auflösung der $4f$ - $4f$ -Übergänge in den hier diskutierten Anregungsspektren viel besser als im Reflexionsspektrum, wodurch genauere Aussagen möglich sind.

Beim Vergleich der Übergangintensitäten von CT- zu den $4f$ - $4f$ -Übergängen ist Vorsicht geboten, da es sich bei der CT-Bande um einen erlaubten Übergang mit großen Absorptionskoeffizienten handelt. Im Vergleich zu den Intrakonfigurationsübergängen ist die Eindringtiefe der anregenden Strahlung bei kleineren Wellenlängen der CT-Übergänge geringer, so dass es nur zur Anregung der Oberflächenschichten mit evtl. geringerer Quantenausbeute kommt. Somit ist die CT-Bande im Anregungsspektrum oft als zu klein dargestellt, welches auch durch den Vergleich mit den Reflexionsspektren ersichtlich wird. Auch ist zumeist die Form der CT-Bande durch einen Intensitätseinbruch bei kürzeren Wellenlängen nicht wahr.

Die hier in dieser Arbeit angestellten Vergleiche von CT- und $4f$ - $4f$ -Übergängen konnten durch die Reflexionsspektren bestätigt werden.

5.3.2 $M\text{LnW}_2\text{O}_8$

5.3.2.1 $M\text{LaW}_2\text{O}_8$

Im Vergleich der Anregungsspektren der Syntheseriehe $M\text{LaW}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{3+}$ mit $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ und Cs werden Unterschiede zwischen den einzelnen Verbindungen deutlich. Betrachtet man die oberste Reihe der dargestellten Graphen in Abb. 5.32 von LiLaW_2O_8 bis CsLaW_2O_8 mit je 5 mol-% Eu^{3+} , so ist die Änderung im Signalverhältnis zwischen dem CT-Übergang und den $4f-4f$ -Übergängen auffällig. Bei dem in Kapitel 5.1.3 beschriebenen Phasenübergang zwischen KLaW_2O_8 und RbLaW_2O_8 von der Scheelitstruktur in eine weitere tetragonale Phase findet die Umkehrung des Signalverhältnisses vom CT zu den $4f-4f$ -Übergängen statt. Das Verhältnis vom CT- zum ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ -Übergang ändert sich von für Lithium 0,12:1, über Natrium 0,24:1 und Kalium 0,13:1 zu Rubidium 1:0,90 und Cäsium 1:0,62.

Die Änderung des Anregungsspektrums bei der Substitution von Lithium (106 pm, KZ = 8) durch Natrium (132 pm), Kalium (165 pm), Rubidium (175 pm) und Cäsium (188 pm) ist auf folgende Gründe zurückzuführen:

1. Es erfolgt ein Strukturwechsel zwischen Kalium und Rubidium, was einen entscheidenden Einfluss auf die Emissionseigenschaften hat.
2. Die Stärke der $4f-4f$ -Übergänge nimmt mit größerem Kation ab, da der Bindungsüberlapp zum Eu^{3+} schlechter wird, die Kovalenz der Bindung dadurch abnimmt und somit die direkte Anregung am Eu^{3+} verbotener wird.
3. Die Zunahme des CT-Überganges mit zunehmendem Kationenradius ist auf die steigende Alkalität der $\{\text{WO}_4\}$ -Tetraeder und somit auf einen erleichterten Ladungstransfer zum Eu^{3+} zurückzuführen ist.

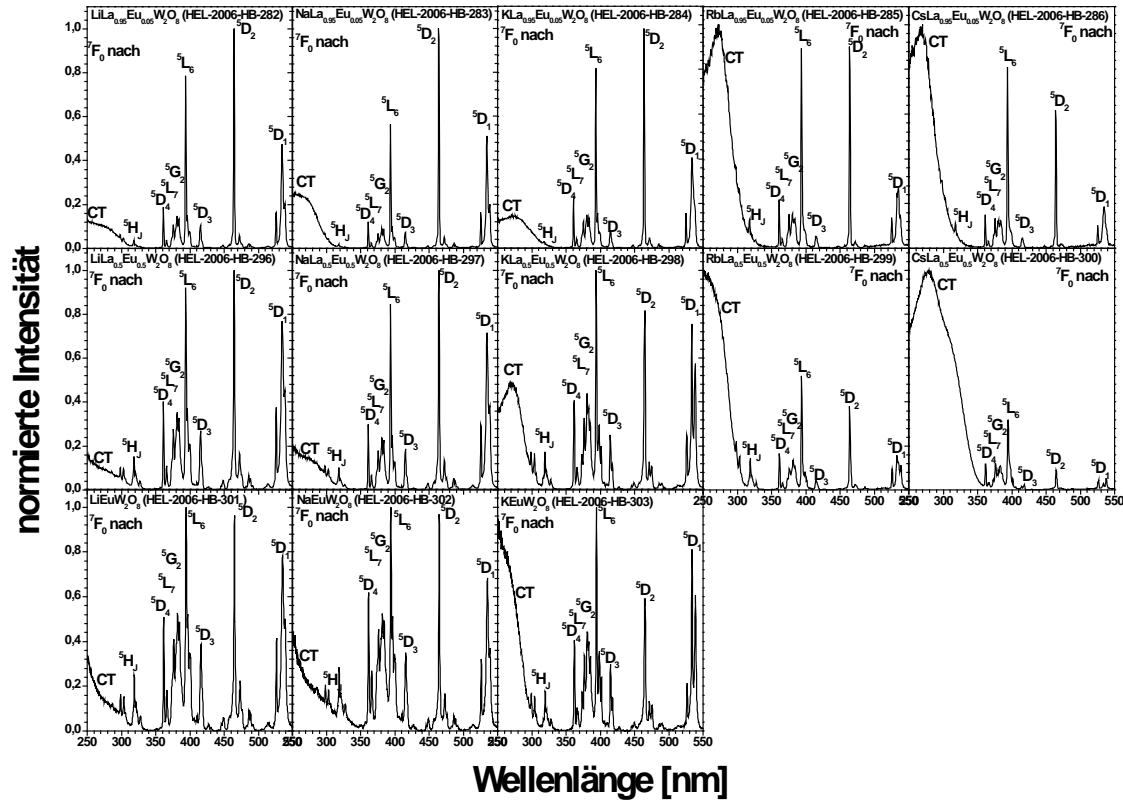


Abb. 5.32 Anregungsspektren von MLaW_2O_8 mit $M = \text{Li, Na, K, Rb}$ und Cs mit 5 mol-%, 50 mol-% und 100 mol-% Eu^{3+} .

Bei Erhöhung der Eu^{3+} -Konzentration von 5 mol-% auf 50 mol-% dominieren im Anregungsspektrum von $\text{LiLa}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}\text{W}_2\text{O}_8$ bis $\text{KLa}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}\text{W}_2\text{O}_8$ immer noch die Anregungslinien der $4f$ - $4f$ -Übergänge über den CT-Übergang. Für die Verbindungen mit Rubidium und Cäsium ist in diesem Fall immer noch der CT-Übergang am dominantesten. Jedoch kommt es im Falle des KLaW_2O_8 mit 50 mol-% Eu^{3+} zu einem Phasenwechsel von der tetragonalen Scheelitstruktur in die monokline Struktur des KYW_2O_8 . Das Verhältnis von CT zu ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ beträgt für einen Europiumgehalt von 50 mol-% für Lithium 0,16:1, für Natrium 0,19:1, für Kalium 0,60:1 und für Rubidium und Cäsium beträgt das Intensitätsverhältnis 1:0,38 und 1:0,09. Die Zunahme des Intensitätsverhältnisses von KLaW_2O_8 mit 50 mol-% Eu^{3+} kann auf den strukturellen Wechsel zurückgeführt werden. Des Weiteren erfolgt eine deutliche Verstärkung der Übergänge von ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{H}_j$, ${}^5\text{D}_4$, ${}^5\text{L}_7$, ${}^5\text{G}_2$ und ${}^5\text{D}_3$ für die Verbindungen mit Lithium, Natrium und Kalium im MLaW_2O_8 . Auch ist der CT-Übergang in $\text{RbLa}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}\text{W}_2\text{O}_8$ und $\text{CsLa}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}\text{W}_2\text{O}_8$ im Verhältnis zu den $4f$ - $4f$ -Übergängen intensiver als bei dem geringeren Europiumgehalt von 5 mol-%.

Bei vollständiger Substitution von La^{3+} durch Eu^{3+} (unterste Reihe in Abb. 5.32) mit Lithium, Natrium und Kalium ist eine deutlich Zunahme in den CT-Übergängen und eine weitere Zunahme der Übergänge von ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{H}_j$, ${}^5\text{D}_4$, ${}^5\text{L}_7$, ${}^5\text{G}_2$ und ${}^5\text{D}_3$ zu beobachten.

Die Verhältnisse des elektronischen Überganges von CT zu ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ betragen für Lithium, Natrium und Kalium 0,35:1, 0,49:1 und 1:0,63. Die Anregungsspektren von RbEuW_2O_8 und CsEuW_2O_8 sind nicht mit dargestellt, da es nicht gelang, phasenreine Verbindungen zu synthetisieren.

5.3.2.2 LiLaW₂O₈

Zur Untersuchung der optischen Eigenschaften roter Linienemitter in Wolframaten erfolgte die sukzessive Substitution von Lanthan durch Europium im Wirtsgitter LiLaW₂O₈, da dieses die besten optischen Eigenschaften im Vergleich zu Natrium, Kalium, Rubidium und Cäsium zeigte. Abb. 5.33 zeigt das Anregungsspektrum von LiLaW₂O₈ mit 50 mol-% Eu³⁺, detektiert bei 614 nm am ⁵D₀→⁷F₂-Übergang. Da der spektrale Verlauf des Anregungsspektrums aller weiteren Dotierungskonzentrationen gleich ist, wurde auf die Darstellung der vollständigen Konzentrationsreihe mit Eu³⁺ verzichtet. Durch den unterhalb von 300 nm liegenden Ladungstransfers der vorliegenden {WO₄}-Tetraeder im LiLaW₂O₈ werden die energetisch höher liegenden 4*f*-4*f*-Übergänge von ⁷F₀→⁵H_J bei 295, 303 und 318 nm im Spektrum gut sichtbar. Prägnant im Anregungsspektrum von LiLaW₂O₈:Eu³⁺ sind die zum CT-Übergang vergleichsweise starken 4*f*-4*f*-Intrakonfigurationsübergänge. Diese, für die ansonsten paritätsverbotenen erstaunlich intensiven 4*f*-4*f*-Übergänge, können durch die hohe Kovalenz der Eu-O-Bindung erklärt werden. Dieser Befund deutet darauf hin, dass sich die freien 5*d*-Orbitale des Wolframs mit den 4*f*-Orbitalen des Europiums mischen und somit die Intrakonfigurationsübergänge erlaubter werden.

Die Auftragung der Emissionsintensität des CT-Überganges und der intensivsten Anregungslinien aus dem Anregungsspektrum über die Eu³⁺-Konzentration in Abb. 5.34 zeigt nur eine geringe Abnahme der Intensität bei hohen Eu³⁺-Konzentrationen größer 50 mol-%. Abb. 5.34 zeigt neben der oben beschriebenen Intensitätszunahme mit steigender Eu³⁺-Konzentration, dass die Anregungslinien bei 394 nm und 465 nm vom ⁷F₀-Niveau in den ⁵L₆- und ⁵D₂-Zustand deutlich stärker als der erlaubtere CT-Übergang bei 250 nm sind. Van Uiter^[34] beschrieb die konzentrationsbedingte Löschung der Emissionsintensität in Natriumyttriumbiswolframaten durch Dipol-Dipol- (d-d), Dipol-Quadrupol- (d-q) oder Austauschprozesse (ex für exchange). Diese sind möglich, da es sich in der Scheelitstruktur um eine verzerrt dodekaedrische Punktlage handelt und somit kein Symmetriezentrum vorhanden ist. Zumeist handelt es sich um komplexe Lösungsmechanismen, die nur schwer einzelnen Prozessen zugeordnet werden können. Die Eigenlöschung für Eu³⁺ (⁵D₀→⁷F₆₋₀) in Na(Y,Eu)W₂O₈ schreibt van Uiter einem Austauschprozess (ex) zu.

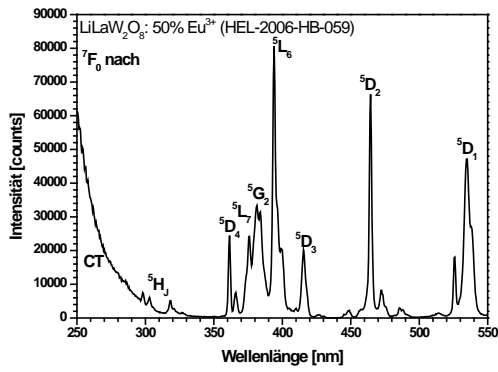


Abb. 5.33 Anregungsspektrum von LiLaW₂O₈ mit 50 mol-% Eu³⁺ (λ_{Em} = 614 nm).

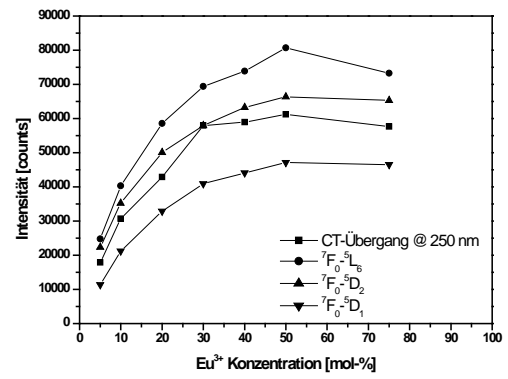


Abb. 5.34 Vergleich der Übergangsintensität von Eu³⁺ in LiLaW₂O₈ in Abhängigkeit von der Dotierungskonzentration.

5.3.3 Gd₂WO₆

Das in Abb. 5.35 dargestellte Anregungsspektrum von Gd₂WO₆ mit 50 mol-% Eu³⁺, ausgewählt aus der Konzentrationsreihe Gd₂WO₆:x% Eu³⁺ von 0 bis 100% Europium, zeigt einen zum LiLaW₂O₈:Eu³⁺ (Abb. 5.33) langwellig verschobenen CT-Übergang von 300 zu 350 nm. Dieses ist durch die in der Struktur vorkommenden {WO₆}-Oktaeder und den freien zum Gd³⁺ bzw. Eu³⁺ koordinierten Sauerstoffatomen zu begründen. Wie schon in Kapitel 5.2.2 beschrieben, ist der Ladungstransfer durch die hohe Elektronendichte in den {WO₆}-Oktaedern deutlich erleichtert und findet bei geringeren Energien statt. Durch diesen ausgedehnten CT-Übergang sind die Anregungslinien von ⁷F₀ nach ⁵H₇ nicht mehr im Anregungsspektrum zu erkennen. Die Linienübergänge aus dem ⁷F₀-Niveau in die ⁵D₁-, ⁵L₁- und ⁵G₂-Zustände sind für die verbotenen 4f-4f-Übergänge ebenfalls sehr intensiv. Auch hier führt das Wolframatwirtsgitter durch die hohe Kovalenz der O-Eu-Bindung zur Lockerung der Auswahlregeln.

Trägt man die Emissionsintensität der dominanten Übergänge über die Eu³⁺-Konzentration gegeneinander auf (Abb. 5.36), so ist die Anregungsintensität des ⁷F₀- in das ⁵L₆-Niveau am intensivsten. Die maximale Lichtausbeute wird für alle vier aufgetragenen Übergänge bei einem Europiumgehalt von 40 mol-% erzielt, jedoch ist die konzentrationsbedingte Löschung der Emission am CT-Übergang stärker als an den 4f-4f-Intrakonfigurationsübergängen. Die schwächere Abnahme der Intensität der 4f-4f-Übergänge im Vergleich zum CT-Übergang bei steigendem Eu³⁺-Gehalt lässt sich dadurch erklären, dass die Eu³⁺-Ionen durch die großen Wolframateinheiten so gut abgeschirmt werden, dass kein Energietransfer zu den benachbarten Eu³⁺-Ionen stattfinden kann. Im Falle des CT-Überganges hingegen, kann über die Wolframatketten die Energie hin zu Lösch- und Defektzentren transportiert werden.

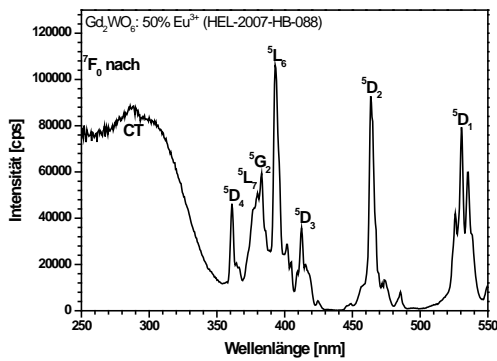


Abb. 5.35 Anregungsspektrum von Gd_2WO_6 mit 50 mol-% Eu^{3+} ($\lambda_{\text{Em}} = 609 \text{ nm}$).

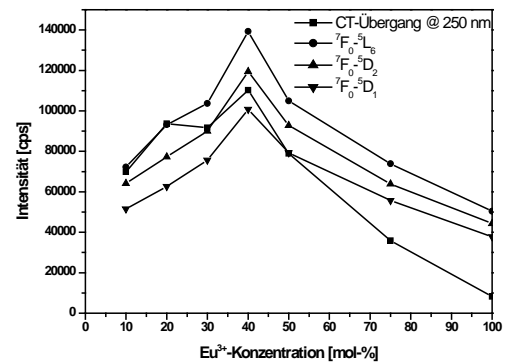


Abb. 5.36 Vergleich der Übergangsintensität von Eu^{3+} in Gd_2WO_6 in Abhängigkeit von der Dotierungskonzentration.

Wird anstatt Europium Samarium in das Wirtsgitter eingebaut, so beobachtet man ebenfalls einen breiten CT-Übergang von 250 bis ca. 390 nm und eine starke Absorption an den $4f$ - $4f$ -Übergängen im Anregungsspektrum der Abb. 5.37. Dominant für das Anregungsspektrum ist die Absorptionslinie bei 404 nm, die durch den Übergang vom ${}^6\text{H}_{5/2}$ -Grundzustand zu den ${}^6\text{P}_{3/2}$ -, ${}^4\text{F}_{7/2}$ - und ${}^4\text{L}_{13/2}$ -Zuständen verursacht wird. Im Vergleich zum Europium(III) ist Samarium(III) deutlich empfindlicher gegenüber der konzentrationsbedingten Löschung der Emissionsintensität. Die Lösungsmechanismen für Sm^{3+} durch Cross-Relaxations-Prozesse wurden schon in Kapitel 3.4 beschrieben. Diese starke Konzentrationsabhängigkeit von Sm^{3+} findet sich in Abb. 5.38 wieder, in der die Intensität des CT-Überganges bei 280 nm und des ${}^6\text{H}_{5/2}$ in die ${}^6\text{P}_{3/2}$ -, ${}^4\text{F}_{7/2}$ - und ${}^4\text{L}_{13/2}$ -Niveaus bei 404 nm über die Sm^{3+} -Konzentration aufgetragen worden sind.

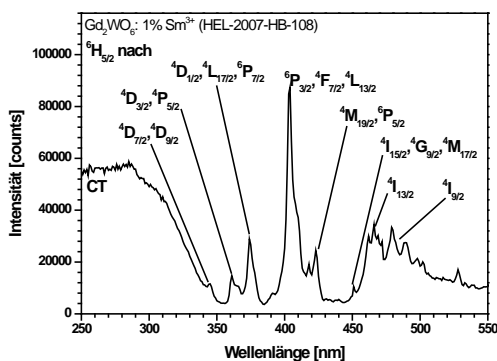


Abb. 5.37 Anregungsspektrum von Gd_2WO_6 mit 1 mol-% Sm^{3+} ($\lambda_{\text{Em}} = 649 \text{ nm}$).

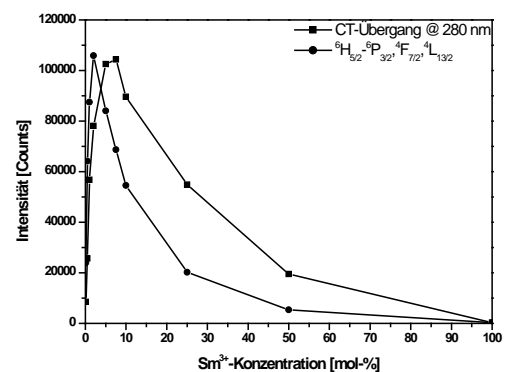


Abb. 5.38 Vergleich der Übergangsintensität von Sm^{3+} in Gd_2WO_6 in Abhängigkeit von der Dotierungskonzentration.

5.3.4 Gd₂W₂O₉

Gd₂W₂O₉ mit 50 mol-% Eu³⁺ zeigt im Anregungsspektrum der Abb. 5.39 unterhalb von 300 nm einen breitbandigen Charge-Transfer-Übergang und eine nicht ganz so intensive Absorption von 300 nm bis 350 nm. Wie schon für die dotierten Wirtsgitter Ln₂WO₆ und LiLaW₂O₈ beschrieben, sind die Absorptionslinien der 4*f*-4*f*-Intrakonfigurationsübergänge vom Grundzustand ⁷F₀ in die angeregten Zustände ⁵D_J (J = 1, 2, 3, 4), ⁵L₇, ⁵L₆ und ⁵G₂ stark ausgeprägt. Die Anregung in die ⁵H_J-Niveaus bei 300 nm wird von den breiten CT-Absorptionen überlagert. Im Vergleich der Anregungsintensitäten (Abb. 5.40) des CT-Überganges bei 275 und 325 nm und der 4*f*-4*f*-Übergänge von ⁷F₀ zum ⁵L₆-, ⁵D₂- und ⁵D₁-Übergang bei 394, 465 und 533 nm ist eine schnellere Abnahme der Intensität mit steigendem Eu³⁺-Gehalt am CT-Übergang wie im Gd₂WO₆:x% Eu³⁺ zu beobachten. Das Maximum der Intensität des CT-Überganges ist bei 20 mol-% bei 275 nm und bei 30 mol-% bei 325 nm Eu³⁺-Gehalt erreicht. Der Kurvenverlauf für die Intra-konfigurationsübergänge ist für die drei betrachteten Übergänge identisch. Das Intensitätsmaximum der 4*f*-4*f*-Übergänge liegt bei einem Gehalt von 50 mol-% Europium.

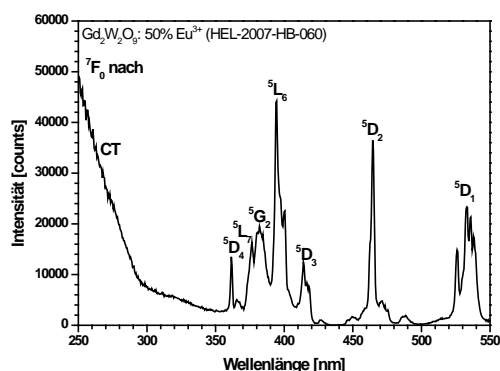


Abb. 5.39 Anregungsspektrum von Gd₂W₂O₉ mit 50 mol-% Eu³⁺ ($\lambda_{Em} = 613$ nm).

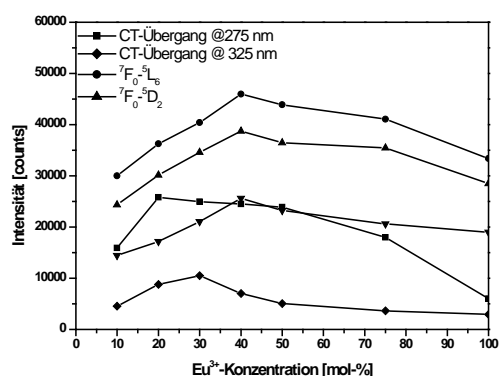


Abb. 5.40 Vergleich der Übergangsintensität von Eu³⁺ in Gd₂W₂O₉ in Abhängigkeit von der Dotierungskonzentration.

Auch das Anregungsspektrum von $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ mit 1 mol-% Samarium (Abb. 5.41) zeigt einen breiten CT-Übergang von 250 bis 340 nm und erkennbaren, aber deutlich schwächeren, $4f$ - $4f$ -Übergängen von Samarium bei 362 nm (${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{D}_{3/2}, {}^4\text{P}_{5/2}$), 378 nm (${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{D}_{1/2}, {}^4\text{L}_{17/2}, {}^6\text{P}_{7/2}$), 404 nm (${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{3/2}, {}^4\text{F}_{7/2}, {}^4\text{L}_{13/2}$) und dem Übergang bei 418 nm (${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{M}_{19/2}, {}^6\text{P}_{5/2}$). Die Breite des CT-Überganges ist durch die in der Struktur vorliegenden $\{\text{WO}_6\}$ -Oktaeder zu erklären, was vergleichsweise zum $\{\text{WO}_4\}$ -Tetraeder durch die höhere Ligandenanzahl den Ladungsübertrag rot verschiebt.^[33] Der Übergang von ${}^6\text{H}_{5/2}$ zu den ${}^6\text{P}_{3/2}, {}^4\text{F}_{7/2}, {}^4\text{L}_{13/2}$ -Zuständen bei 404 nm ist von den ansonsten stark verbotenen Intrakonfigurationsübergängen am intensivsten. Abb. 5.42 stellt vergleichend die Übergangsintensitäten des CT-Überganges bei 280 nm und den ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{3/2}, {}^4\text{F}_{7/2}, {}^4\text{L}_{13/2}$ -Übergang bei 404 nm dar. Die maximale Intensität ist am CT-Übergang bei einem Samariumgehalt von 5 mol-% erreicht und ist bei 50 mol-% fast vollständig gelöscht. Der Kurvenverlauf der maximalen Intensitäten vom $4f$ - $4f$ -Übergang zeigt ein Maximum bei 0,5 mol-% Sm^{3+} und besitzt ein Nebenmaximum (Plateau) zwischen 2 und 5 mol-% Sm^{3+} . Die vollständige Löschung am ${}^6\text{H}_{5/2}$ nach ${}^6\text{P}_{3/2}, {}^4\text{F}_{7/2}, {}^4\text{L}_{13/2}$ -Übergang erfolgt schon bei einem Gehalt von 50 mol-% Samarium. Verglichen mit der Abb. 5.40 für die Konzentrationsreihe $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ dotiert mit Eu^{3+} erfolgt die Abnahme in der Emissionsintensität des Sm^{3+} viel schneller als beim Eu^{3+} , was neben der konzentrationsbedingten Löschung auf Cross-Relaxations Prozesse zurückzuführen ist (siehe Kapitel 3.2.2).

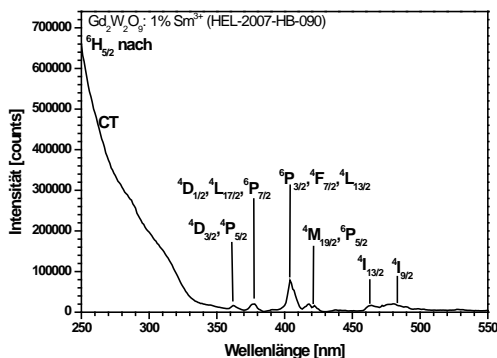


Abb. 5.41 Anregungsspektrum von $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ mit 1 mol-% Sm^{3+} ($\lambda_{\text{Em}} = 644$ nm)

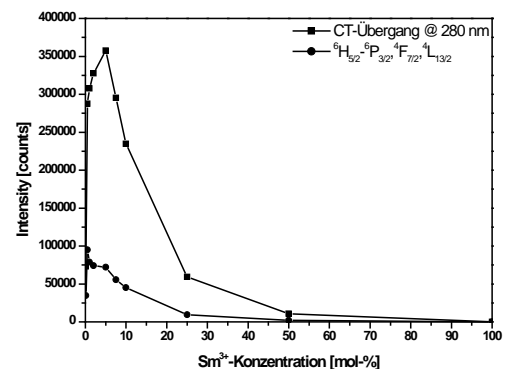


Abb. 5.42 Vergleich der Übergangsintensität von Sm^{3+} in $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ in Abhängigkeit von der Dotierungskonzentration.

5.3.5 $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ und $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$

Die in der monoklinen Raumgruppe $C 12/c 1$ kristallisierenden Wolframate $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ und $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ sind beide auf ihre Eigenschaften als Wirtsgitter für Eu^{3+} untersucht worden. In Abb. 5.43 und Abb. 5.44 sind die Anregungsspektren von $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ und $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ mit je 50 mol-% Europium dargestellt. Es sind für beide Wirtsgitter die breitbandige Anregung durch den Ladungsübertrag von den Wolframatgruppen zum Eu^{3+} zwischen 250 und 300 nm und jeweils die schmalbandigen Linien der Intraconfigurationsübergänge von Europium mit den prägnanten Linien bei 394 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$), 465 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$) und bei 536 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$) erkennbar. Zum Vergleich der Anregungsintensitäten und zur Ermittlung der Anregungsmaxima ist die Emissionsintensität bei Anregung am CT-Übergang und am ${}^7\text{F}_0$ nach ${}^5\text{L}_6$ -, ${}^5\text{D}_2$ - und ${}^5\text{D}_1$ -Übergang gegeneinander aufgetragen (Abb. 5.45 und Abb. 5.46). Die maximale Anregbarkeit ist bei einem Europiumgehalt von 40 mol-% am CT-Übergang für $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ und am CT- und den $4f-4f$ -Übergängen im $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ erreicht. Im $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ hingegen liegt die maximale Intensität bei Anregung vom Grundzustand ${}^7\text{F}_0$ in die angeregten Zustände ${}^5\text{L}_6$, ${}^5\text{D}_2$ und ${}^5\text{D}_1$ bei 50 mol-% Eu^{3+} . Des Weiteren zeigt sich, dass der CT-Übergang im Verhältnis zu den $4f-4f$ -Übergängen im $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ größer als im $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ ist. Tab. 5-2 zeigt die berechneten Intensitätsverhältnisse vom CT zu den ausgewählten $4f-4f$ -Übergängen für die Verbindungen $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ und $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ mit 10 bis 75 mol-% Eu^{3+} . Beim Vergleich der Intensitätsverhältnisse wird der größere Intensitätsunterschied im $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ mit x mol-% Eu^{3+} vom CT- zu den Intraconfigurationsübergängen deutlich.

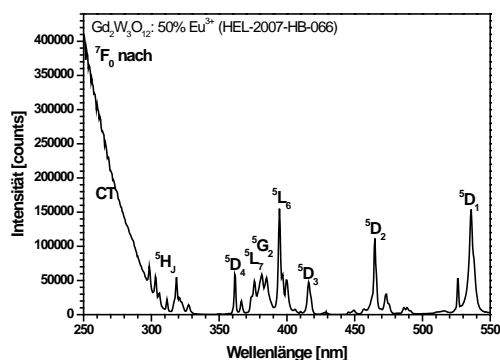


Abb. 5.43 Anregungsspektrum von $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ mit 50 mol-% Eu^{3+} ($\lambda_{\text{Em}} = 615$ nm).

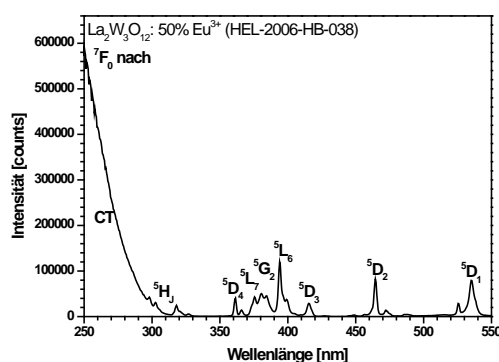


Abb. 5.44 Anregungsspektrum von $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ mit 50 mol-% Eu^{3+} ($\lambda_{\text{Em}} = 615$ nm).

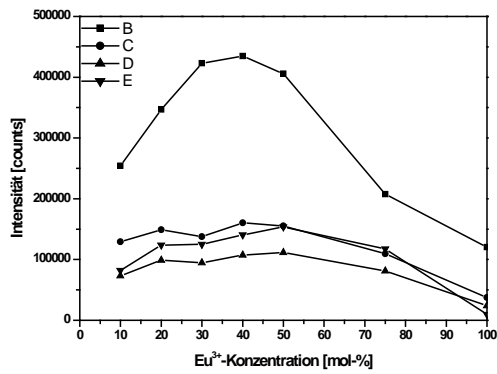


Abb. 5.45 Vergleich der Übergangsintensität von Eu^{3+} in $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ in Abhängigkeit von der Dotierungskonzentration.

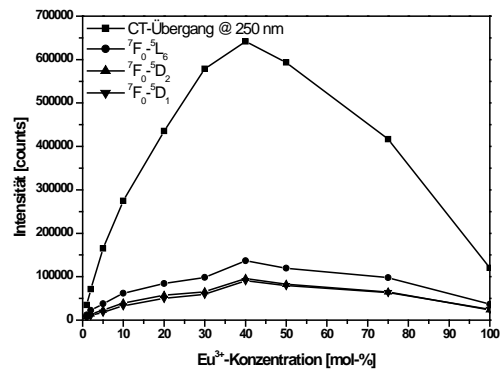


Abb. 5.46 Vergleich der Übergangsintensität von Eu^{3+} in $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ in Abhängigkeit von der Dotierungskonzentration.

Tab. 5-2 Berechnete Intensitätsverhältnisse vom CT-Übergang zu den ${}^7\text{F}_0$ nach ${}^5\text{L}_6$, ${}^5\text{D}_2$ und ${}^5\text{D}_1$ -Übergängen von $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ und $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$.

Eu ³⁺ -Gehalt [mol-%]	Gd ³⁺		La ³⁺	
	$\frac{I_{CT}}{I_{{}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6}}$	$\frac{I_{CT}}{I_{{}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2}}$	$\frac{I_{CT}}{I_{{}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6}}$	$\frac{I_{CT}}{I_{{}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2}}$
10	1,97	3,47	4,44	6,97
20	2,33	3,50	5,16	7,65
30	3,08	4,46	5,87	8,84
40	2,71	4,06	4,70	6,67
50	2,62	3,64	4,96	7,19
75	1,89	2,56	4,27	6,45

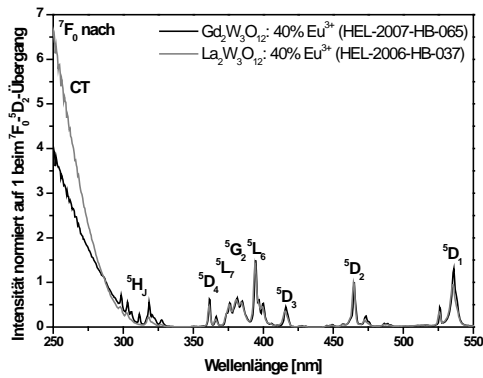


Abb. 5.47 Vergleich der Anregungsspektren von $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ und $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ mit je 40% Eu^{3+} normiert auf den ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ -Übergang. ($\lambda_{\text{Em}} = 615 \text{ nm}$)

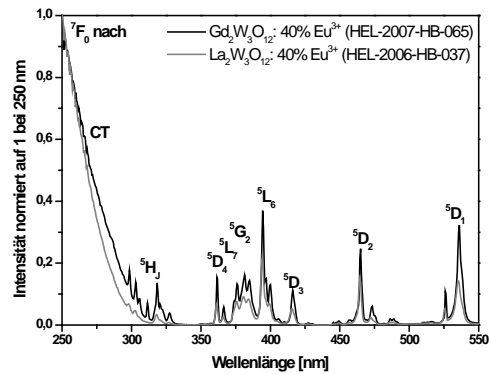


Abb. 5.48 Vergleich der Anregungsspektren von $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ und $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ mit je 40% Eu^{3+} normiert auf den CT-Übergang. ($\lambda_{\text{Em}} = 615 \text{ nm}$)

Der direkte Vergleich der Anregungsspektren von $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ und $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ mit, je 40 mol-% Eu^{3+} dotiert, normiert auf den Übergang von ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ bei 465 nm (Abb. 5.47) und normiert auf den CT-Übergang bei 250 nm (Abb. 5.48), soll die Unterschiede im spektralen Verlauf hervorheben. Ein signifikanter Unterschied in den Anregungsspektren wird beim Vergleich der Anregung vom ${}^7\text{F}_0$ - in die ${}^5\text{H}_1$ -Niveaus sichtbar. So sind diese im $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}$ nur leicht angedeutet, im $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ hingegen deutlich als Anregungslinien erkennbar. Es kann sich hierbei um eine Löschung der ${}^5\text{H}_1$ -Zustände durch eine Absenkung des CT-Bandes handeln. Jedoch ist das CT-Band in den Anregungsspektren blau und nicht rot verschoben, so dass es energetisch höher im $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ als im $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ liegt. Weitere Untersuchungen und Vergleiche müssen folgen, um eine genaue Aussage über die Löschung der ${}^5\text{H}_1$ -Zustände im $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ treffen zu können. Die in Abb. 5.47 auf den ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ -Übergang normierten Spektren verdeutlichen zudem nochmals das unterschiedliche Verhältnis von CT zu den $4f-4f$ -Übergängen, somit ist der CT-Übergang, wie schon oben beschrieben, intensiver im $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ als im $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$. In den bei 250 nm normierten Spektren aus Abb. 5.48 zeigt der CT-Übergang von $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ eine leichte Blauverschiebung gegenüber der CT-Bande vom $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$. Diese ist durch den größeren mittleren Bindungsabstand von Ln-O mit 2.519 \AA im $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ verglichen mit 2.424 \AA im $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ zu erklären (Tab. 5-3). Somit muss mehr Energie für den Ladungsübertrag von WO_4^{2-} zum Eu^{3+} im $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ aufgewendet werden, was zu einer Blauverschiebung der CT-Anregungsbande führt. Auch zeigt sich hier für das $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ mit Europium eine größere Aufspaltung der Anregungslinien im Vergleich zum $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ mit Europium.

Tab. 5-3 Vergleich der Ionenradien von La^{3+} , Eu^{3+} und Gd^{3+} mit der Koordinationszahl 8 und dem Bindungsabstand Ln-O im $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ ^[29] und $\text{Eu}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ ^[28].

	$r(\text{Ln}^{3+}, \text{KZ}=8)$ [pm]	Ln-O [Å]
$\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$	130.0	2.519
$\text{Eu}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$	120.6	2.424
$\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$	119.3	-*

*für $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ liegen keine Kristalldaten mit den genauen Bindungsabständen vor.

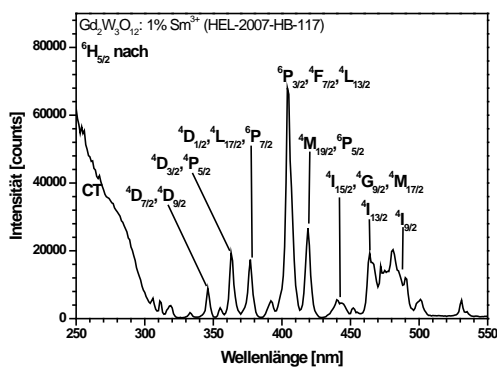


Abb. 5.49 Anregungsspektrum von $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ mit 1 mol-% Sm^{3+} ($\lambda_{\text{Em}} = 644 \text{ nm}$)

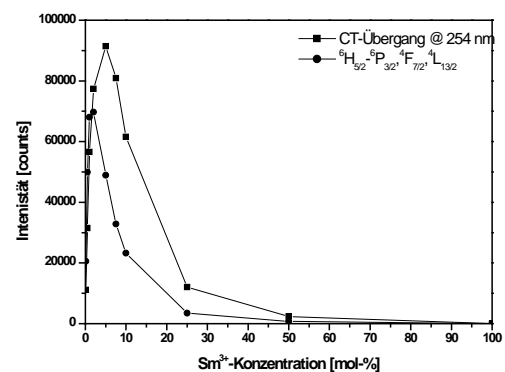


Abb. 5.50 Vergleich der Übergangsintensität von Sm^{3+} in $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ in Abhängigkeit von der Dotierungskonzentration.

Auch das Anregungsspektrum von $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ mit 1 mol-% Samarium in Abb. 5.49 zeigt ebenfalls den breiten CT-Übergang vom Wolframat auf das Sm^{3+} und die vom ${}^6\text{H}_{5/2}$ -Grundzustand ausgehenden $4f$ - $4f$ -Anregungslinien. Im Vergleich der Anregungsintensitäten der Konzentrationsreihe von 0.1 mol-% bis 100 mol-% Sm^{3+} im $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ in Abb. 5.50 wird ebenfalls eine schnelle Abnahme der Emissionsintensität mit steigendem Sm^{3+} -Gehalt beobachtet. Die maximale Intensität wird bei Anregung am CT-Übergang bei 5 mol-% Sm^{3+} und am $4f$ - $4f$ -Übergang von ${}^6\text{H}_{5/2}$ nach ${}^6\text{P}_{3/2}$, ${}^4\text{F}_{7/2}$ und ${}^4\text{L}_{13/2}$ schon bei einem Samariumgehalt von 2 mol-% erzielt.

5.3.6 Vergleich der Anregungsspektren

Vergleicht man die Anregungsspektren der Verbindungen Gd_2WO_6 , $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ und $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ einmal dotiert mit 50 mol-% Eu^{3+} und einmal mit 1 mol-% Sm^{3+} , so stellt man deutliche Unterschiede zwischen den Übergängen fest (Abb. 5.51). Zum einen ist die Breite des CT-Überganges für die unterschiedlichen Wirtsgitter verschieden und zum anderen ändert sich die Linienbreite und Aufspaltung der $4f-4f$ -Übergänge. Die unterschiedliche Breite der CT-Übergänge ist, wie schon im Kapitel 5.2.5 beschrieben, auf die unterschiedlichen Koordinationspolyeder von Wolfram zurückzuführen. Die Kristallstrukturen von Gd_2WO_6 und $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ werden aus $\{\text{WO}_6\}$ -Oktaedern und von $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ aus $\{\text{WO}_4\}$ -Tetraedern aufgebaut. Die daraus resultierenden Unterschiede in der Polarisierbarkeit der Wolframatanionen führen zu den großen Unterschieden in den CT-Übergängen. Somit lassen sich $\{\text{WO}_6\}$ -Oktaeder einfacher polarisieren als die im $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ bestehenden $\{\text{WO}_4\}$ -Tetraeder, wodurch der Ladungstransfer vom $\{\text{WO}_6\}$ bei geringeren Energien, d.h. bei längeren Wellenlängen, stattfindet. Im Gd_2WO_6 tragen freie Sauerstoffatome, die direkt am Gadolinium bzw. Europium oder Samarium koordiniert sind, dazu bei, dass ein direkter Ladungstransfer von O^{2-} zum Eu^{3+} bzw. Sm^{3+} erfolgt. Dieses ist in Abb. 5.51 zwischen 300 und 350 nm nach dem CT-Übergang im Anregungsspektrum zu erkennen. In der untersten Reihe beim $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ sind, durch die bei höheren Energien befindliche CT-Bande, die energetisch höher liegenden ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{H}_J$ -Übergänge von Eu^{3+} im Spektrum sichtbar.

Beim Vergleich der $4f-4f$ -Intrakonfigurationsübergänge von Eu^{3+} und Sm^{3+} fallen, wie oben angemerkt, die Unterschiede in der Linienbreite und -aufspaltung auf. Diese Unterschiede sind zum einen durch die unterschiedliche Kristallfeldaufspaltung in den drei verschiedenen Wirtsgittern zu erklären. Der größte Einfluss auf diese Unterschiede wird jedoch den unterschiedlichen Kristalllagen der Aktivatorionen im Wirtsgitter zugeschrieben. Somit besitzen die Aktivatorionen im Ln_2WO_6 in der monoklinen Raumgruppe $C 1 2/c 1$ (#15) drei unterschiedliche Punktlagen. Im monoklinen $\text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$ mit der Raumgruppe $P 2_1/c$ (#14) gibt es nur zwei mögliche Punktlagen und im monoklinen $\text{Ln}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ mit der Raumgruppe $C 1 2/c 1$ (#15) ist nur eine kristallographische Punktlage verfügbar. Allein aus diesen kristallographischen Unterschieden ist eine Verbreiterung der Linien im Ln_2WO_6 zu erwarten. Diese Annahme bestätigt sich beim Vergleich der Absorptionsspektren für die untersuchten Aktivatoren Eu^{3+} und Sm^{3+} mit einer geringeren Linienaufspaltung und breiteren Linien für Gd_2WO_6 und einer feineren Linienstruktur mit einer höheren Aufspaltung im $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ der Anregungslinien.

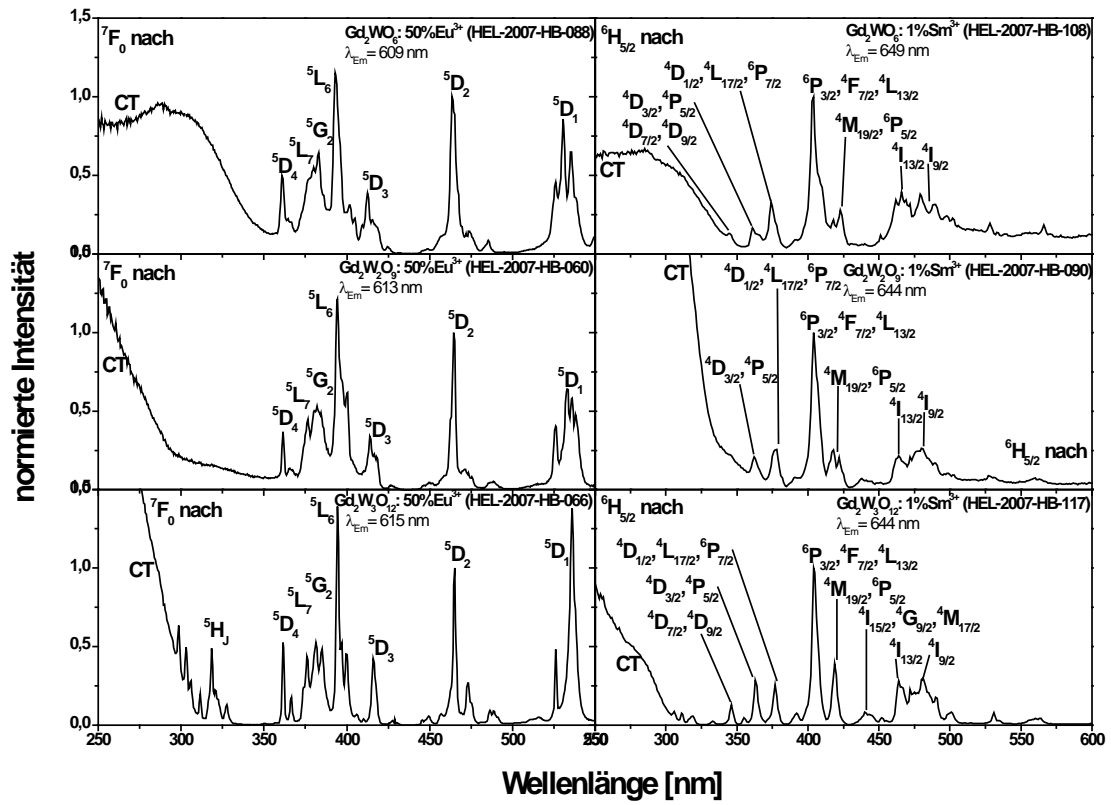


Abb. 5.51 Vergleich der Anregungsspektren von Gd₂WO₆, Gd₂W₂O₉ und Gd₂W₃O₁₂ mit 50 mol-% Eu³⁺ (normiert bei 465 nm) und 1 mol-% Sm³⁺ (normiert bei 404 nm).

5.4 Diskussion der Emissionsspektren

5.4.1 MLnW_2O_8

5.4.1.1 MLaW_2O_8

Der Einbau von Europium in die unterschiedlichen Alkalimetallwolframate mit Lanthan von LiLaW_2O_8 bis CsLaW_2O_8 zeigt deutliche Unterschiede in den Emissionsspektren. Europium(III) wird häufig für die Aufklärung struktureller Eigenschaften des Wirtsgitters als Dotierung ion verwendet, da die elektronischen Übergänge und die Aufspaltung der Emissionslinien in Abhängigkeit der kristallographischen Lage gut bekannt sind. Abb. 5.52 zeigt die Emissionsspektren der Alkalimetallwolframate MLaW_2O_8 mit 5 mol-% und 50 mol-% Eu^{3+} ($M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$) sowie MEuW_2O_8 ($M = \text{Li, Na, K}$). Van Vliet et al.^[35] und Torardi et al.^[36] publizierten 1987 und 1988 die auch hier untersuchten Europiumwolframate der allgemeinen Zusammensetzung MEuW_2O_8 . Jedoch wurden die Fluoreszenzmessungen bei 4.2 K oder 7 K durchgeführt, um strukturelle Änderungen im Wirtsgitter anhand der Emissionsspektren zu vergleichen. Deutlich an den unten gezeigten Emissionsspektren ist die einhergehende Änderung der Aufspaltung der Emissionslinien in Abhängigkeit des Alkalimetallkations. $\text{Li(La,Eu)W}_2\text{O}_8$ und $\text{Na(La,Eu)W}_2\text{O}_8$ besitzen eine Scheelitstruktur mit verzerrten Kationenplätzen, was zu einer Verbreiterung der Emissionslinien führt. Identisch zu den Emissionsspektren der Lithium- und Natriumverbindungen ist das Emissionsspektrum von KLaW_2O_8 mit 5 mol-% Eu^{3+} , das die gleiche Kristallstruktur besitzt.

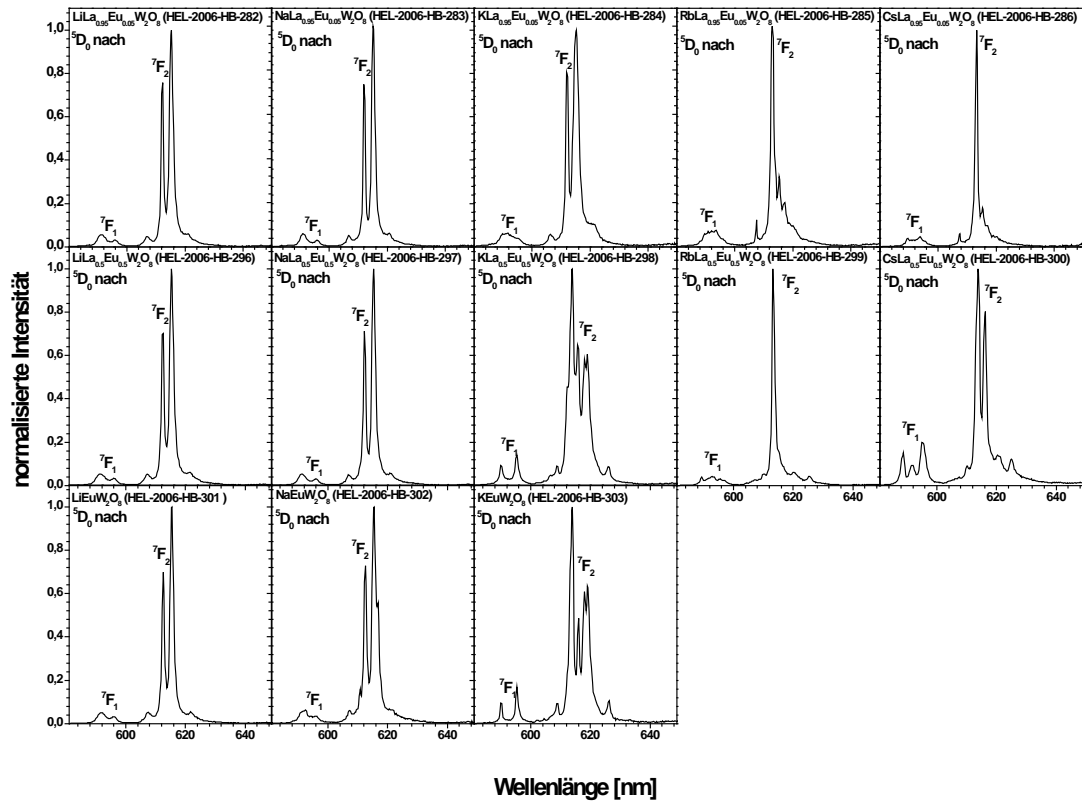


Abb. 5.52 Emissionsspektren von $MLaW_2O_8$ mit $M = Li, Na, K, Rb$ und Cs mit 5%, 50% und 100% Eu^{3+} ($\lambda_{EX} = 465$ nm).

Die Emissionsspektren von $KL_{0.5}Eu_{0.5}W_2O_8$ und $KEuW_2O_8$ zeigen hingegen eine veränderte Aufspaltung des ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ - und 7F_2 -Überganges. So ist eine deutliche Aufspaltung des zuvor breiten ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ -Überganges bei 592 nm in zwei Emissionslinien mit den Maxima bei 590 und 595 nm erkennbar. Auch treten eine deutliche Verbreiterung des ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Überganges und eine weitere Aufspaltung mit einer Verschiebung des Emissionsmaximums von 615 zu 614 nm auf. Van Vliet et. al. erklärten diese Veränderung mit der Änderung des Strukturtyps von der tetragonalen Scheelitstruktur zu der isomorphen, monoklinen α - KYW_2O_8 -Phase (Abb. 5.53 und Abb. 5.54). Durch diese Phasenumwandlung kommt es zur Änderung des Koordinationspolyeders von Wolfram vom $\{WO_4\}$ -Tetraeder hin zum $\{WO_6\}$ -Oktaeder, die als Substruktur $\{WO_6\}$ -Doppelketten ausbilden. Die lokale Symmetrie von Y^{3+} im α - KYW_2O_8 wird als C_2 -Punktlage beschrieben, was mit der Aufspaltung der Linien von Eu^{3+} im Emissionsspektrum übereinstimmt. Jedoch weist die Aufspaltung des 7F_1 -Niveaus auf zwei entartete Zustände und eine 1-dimensionalen Substruktur von Eu^{3+} -Polyedern hin.

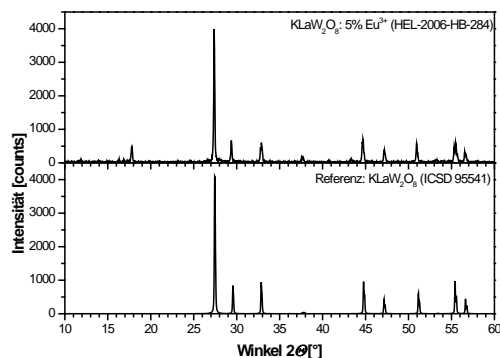


Abb. 5.53 Röntgenpulverdiffraktogramm von KLaW₂O₈ in der tetragonalen Scheelitstruktur I 41/a (#88).

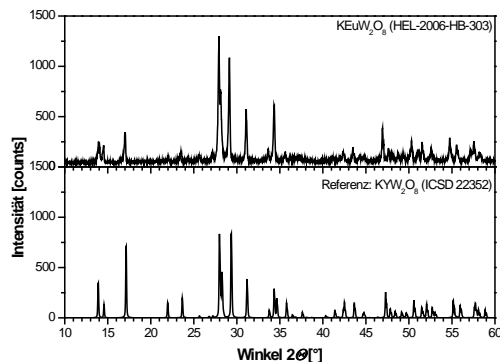


Abb. 5.54 Röntgenpulverdiffraktogramm von KEuW₂O₈ verglichen mit der monoklinen Referenz KYW₂O₈ C 1 2/c 1 (#15).

Der Vergleich der gemessenen Röntgenpulverdiffraktogramme von Rb(La,Eu)W₂O₈ (Abb. 5.55) und Cs(La,Eu)W₂O₈ (Abb. 5.56) mit Referenzdiffraktogrammen zeigte, dass beide Verbindungen mit einem Europiumgehalt von 5 mol-% in einer tetragonalen Struktur kristallisieren. Mit steigendem Europiumgehalt kommt es wie beim KLaW₂O₈ zu einer Phasenumwandlung. Diese Phase konnte nicht eindeutig einer bekannten Struktur zugeordnet werden und es wird angenommen, dass es sich hierbei um eine Mischphase handelt. Betrachtet man die dazugehörigen Emissionsspektren in Abb. 5.52, so ist die starke Abhängigkeit zwischen der kristallographischen Lage und den Auswahlregeln erkennbar. Der schmale, nicht aufgespaltene ⁵D₀→⁷F₂-Übergang spricht für eine einzige kristallographische Lage für das Eu³⁺ in einem schwachen Kristallfeld mit geringer Symmetrie. Die Emissionsspektren von RbLaW₂O₈ und CsLaW₂O₈ mit 50 mol-% Eu³⁺ können aufgrund der nicht vorliegenden Phasenreinheit nicht eindeutig interpretiert werden.

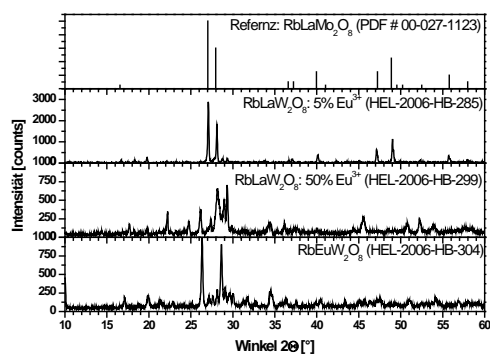


Abb. 5.55 Pulverröntgendiffraktogramme von RbLaW_2O_8 mit 5 und 50 mol-% Eu^{3+} sowie RbEuW_2O_8 .

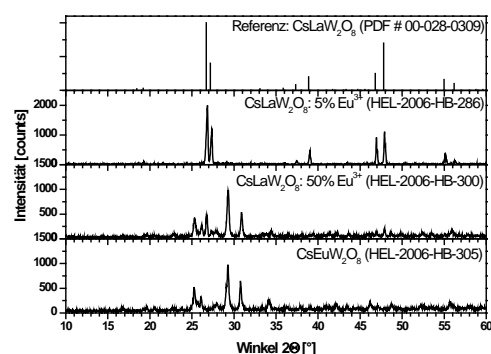


Abb. 5.56 Pulverröntgendiffraktogramme von CsLaW_2O_8 mit 5 und 50 mol-% Eu^{3+} sowie CsEuW_2O_8 .

Die Messung der Abklingzeiten für die Alkalilanthanbiswolframate mit einem Gehalt von 5 mol-% Eu^{3+} zeigen alle einen monoexponentiellen Zerfall des angeregten Zustandes in Abb. 5.58. Das monoexponentielle Abklingverhalten der Proben ist mit den möglichen kristallographischen Lagen des Europiums im Wirtsgitter erklärbar. Für alle fünf untersuchten Verbindungen ist immer nur eine kristallographische Lage im Wirtsgitter verfügbar, somit besitzen alle Aktivatoren die gleiche Umgebung und zeigen dadurch das gleiche Abklingverhalten. Auffällig ist, dass die Abklingzeiten von RbLaW_2O_8 und CsLaW_2O_8 mit je 5 mol-% Eu^{3+} mit 969 und 1168 μs deutlich länger sind als die Wolframatverbindungen mit Li, Na und K mit je 5 mol-% Eu^{3+} mit 519, 521 und 587 μs (Tab. 5-4). Wie schon oben beschrieben, kristallisieren alle Verbindungen in einer tetragonalen Raumgruppe, wobei hingegen die Verbindungen mit Lithium, Natrium und Kalium dotiert mit 5 mol-% Eu^{3+} in der Scheelitstruktur mit der Raumgruppe $I41/aZ$ (# 88) und die Verbindungen mit Rubidium und Cäsium in der Raumgruppe $P42/nmc$ (# 137) kristallisieren. Dadurch besitzt das Europiumion in Lithium-, Natrium- und Kaliumwolframat sowie im Rubidium- und Cäsiumwolframat, die gleiche symmetrische Umgebung und zeigt somit ähnliche Abklingzeiten in strukturgleicher Umgebung.

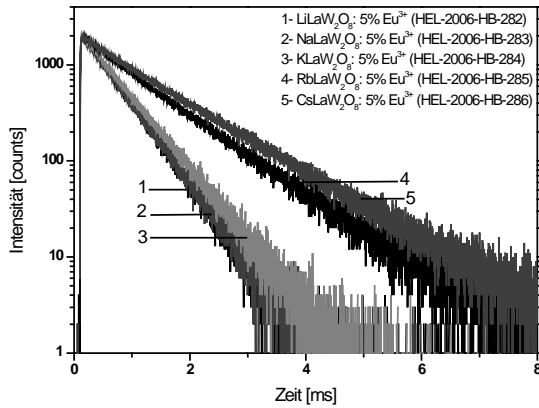


Abb. 5.57 Abklingkurven der Proben MLaW_2O_8 mit 5 mol-% Eu^{3+} (Me = Li bis Cs; $\lambda_{\text{Ex}} = 465 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Em}} = 615 \text{ nm}$).

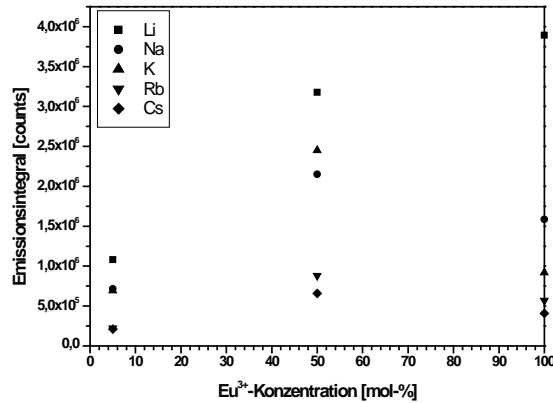


Abb. 5.58 Vergleich der Emissionsintegrale der Verbindungen MLaW_2O_8 mit je 5 mol-% und 50 mol-% Eu^{3+} sowie MEuW_2O_8 (M = Li bis Cs).

Die schnelleren Abklingzeiten der Lithium-, Natrium- und Kaliumverbindungen sind eine Bestätigung für die in Kapitel 5.3.2.1 diskutierte Übergangswahrscheinlichkeit der $4f-4f$ -Intrakonfigurationsübergänge in Abhängigkeit des Kations. Die dort beobachtete Abnahme in der Stärke der $4f-4f$ -Übergänge mit größerem Kation stimmt mit dem Trend der bestimmten Abklingzeiten überein, denn allgemein gilt, dass die Abklingzeit mit stärker erlaubten elektronischen Übergängen abnimmt. So besitzen die stark erlaubten $\pi-\pi^*$ -Übergänge Abklingzeiten von 1 bis 10 ns, die ebenfalls paritätserlaubten $4f-5d$ -Übergänge von Ce^{3+} und Eu^{2+} zwischen einigen 10 ns und 1 μs und die paritätsverbotenen $4f-4f$ -Übergänge im Bereich von μs bis ms. Die beobachteten Änderungen in der gemessenen Abklingzeit sind zwar gering, jedoch deutlich, und die Zunahme ein Beweis für die Endmischung der elektronischen Zustände, wodurch die Intraconfiguration-übergänge verbotener werden. Jedoch ist der große Sprung zwischen KLaW_2O_8 und RbLaW_2O_8 auf die Änderung in der Kristallstruktur zurückzuführen, die jedoch wegen der nicht interpretierbaren Röntgenpulverdiffraktogramme nicht weiter diskutiert werden. Beim Vergleich der Emissionsintegrale der Abb. 5.58 wird ersichtlich, dass das Lithiumlanthanwolframat mit Europium die weitaus höchsten Intensitäten ohne Anzeichen von Konzentrationslöschung aufweist. Deutlich schwächer ist das Emissionsintegral der Rubidium- und Cäsiumverbindungen, die Natrium- und Kaliumverbindungen liegen mittig zwischen dem LiLaW_2O_8 und RbLaW_2O_8 . Aufgrund des hohen Emissionsintegrals und der geringen Konzentrationsbedingungen Löschung wird das LiLaW_2O_8 mit Europium im Folgenden vertieft.

Tab. 5-4 Abklingzeiten der gemessenen Proben der allgemeinen Zusammensetzung $M\text{LaW}_2\text{O}_8$ (M = Li bis Cs) mit je 5, 50 und 100 mol-% Eu^{3+} .

	$\tau_{1/e}$ [μs] 5 mol-% Eu^{3+}	$\tau_{1/e}$ [μs] 50 mol-% Eu^{3+}	$\tau_{1/e}$ [μs] 100 mol-% Eu^{3+}
LiLaW_2O_8	516	528	522
NaLaW_2O_8	527	529	456
KLaW_2O_8	589	487	428
RbLaW_2O_8	990	-	-
CsLaW_2O_8	1188	-	-

5.4.1.2 LiLaW₂O₈

Das Emissionsspektrum von LiLaW₂O₈ mit 50 mol-% Europium dotiert zeigt in Abb. 5.59 die schon oben diskutierte und erwartete Aufspaltung der Emissionslinien in der Scheelitstruktur. Die radiative Relaxation vom ⁵D₀-Niveau in die ⁷F_J-Zustände besitzt den intensivsten Übergang bei 614 nm in den ⁷F₂-Zustand. Die Auftragung der Emissionsintegrale bestimmt am ⁷F₀→⁵D₂-Übergang bei 465 nm über die Eu³⁺-Konzentration zeigt einen nichtlinearen Kurvenverlauf in Abb. 5.60. Dieses lässt darauf schließen, dass konzentrationsbedingte Löschung der Eu³⁺-Lumineszenz auftritt, obwohl das Emissionsintegral weiterhin zunimmt. Das Lumenäquivalent beträgt 270 lm/W und der Farbpunkt, berechnet aus dem Emissionsspektrum nach C.I.E. 1931 liegt, mit x bei 0,669 und y bei 0,330 im roten Farbraum.

Die Bestimmung der Abklingzeiten der Konzentrationsreihe zeigte für alle untersuchten LiLaW₂O₈-Verbindungen mit Eu³⁺ einen monoexponentiellen Zerfall. Beispielhaft für alle Abklingkurven ist in Abb. 5.61 die Messung von LiLaW₂O₈ mit 50 mol-% Eu³⁺ dargestellt. Die aus der ermittelten Ausgleichskurve resultierende Abklingzeit für $\tau_{1/e}$ beträgt 504 μ s. Abb. 5.62 zeigt den Vergleich der ermittelten Abklingzeiten über der Eu³⁺-Konzentration. Gegenläufig zu den Emissionsintegralen wird die Abklingzeit mit steigendem Europiumgehalt kürzer. Dieses zeigt, dass trotz steigendem Emissionsintegral die konzentrationsbedingten Lösungsmechanismen innerhalb der Probe zunehmen. Da die Abklingzeit sich proportional zur Quantenausbeute verhält, ist ein Maximum zwischen absorbierten und emittierten Photonen bei 30 bis 40 mol-% Eu³⁺ erreicht. Verbindungen mit höherem Europiumgehalt zeigen zwar eine höhere Lichtausbeute, jedoch ist die Strahlungskonversion von absorbiertem zu emittiertem Licht schlechter.

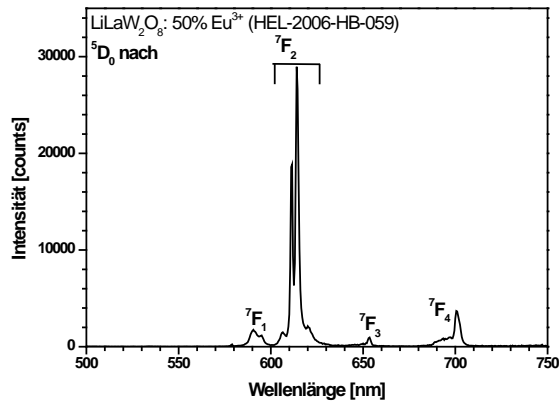


Abb. 5.59 Emissionsspektrum von LiLaW₂O₈ mit 50 mol-% Eu³⁺ ($\lambda_{\text{EX}} = 465$ nm).

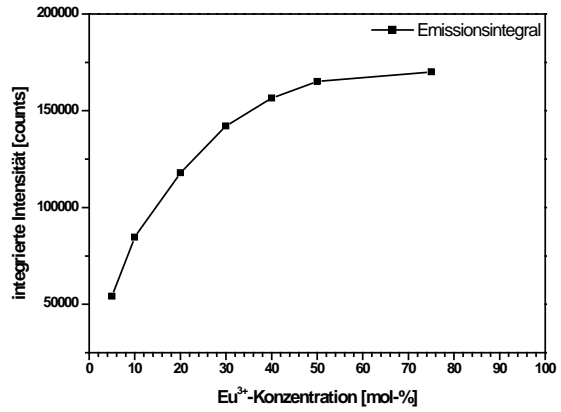


Abb. 5.60 Vergleich der Emissionsintegrale der Konzentrationsreihe LiLaW₂O₈ mit 5 mol-% bis 100 mol-% Eu³⁺.

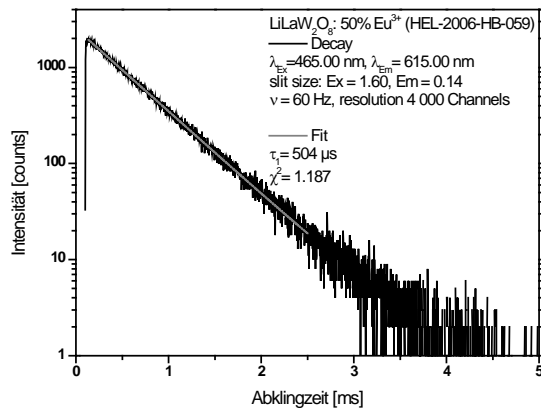


Abb. 5.61 Abklingkurve und Ausgleichsgerade von LiLaW₂O₈ mit 50 mol-% Eu³⁺.

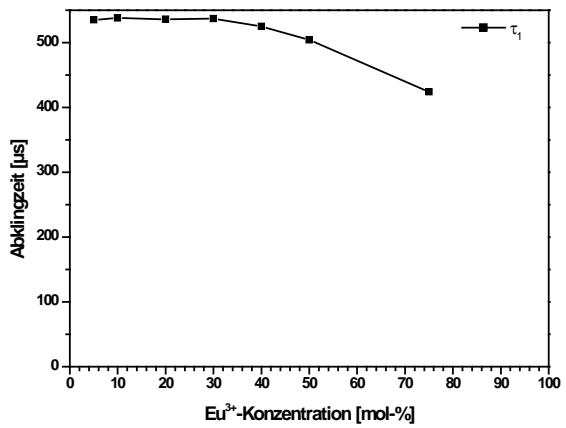


Abb. 5.62 Vergleich der Abklingzeiten der Konzentrationsreihe LiLaW₂O₈ mit 10 bis 75 mol-% Eu³⁺.

In Tab. 5-5 wurden die aus der Ausgleichsgeraden bestimmten Abklingzeiten von $\tau_{1/e}$ und die Güte der Anpassung (χ^2 -Wert) nochmals aufgelistet. Es zeigt sich die Konstanz der Abklingzeit zwischen 5 und 30 mol-% Eu^{3+} , zwischen denen die Abklingzeit mit 3 μs variiert. Bei 40 mol-% Eu^{3+} ist die Abklingzeit schon 12 μs schneller mit 525 μs , bei 50 und 75 mol-% liegen die Abklingzeiten bei 504 und 424 μs . Die Quantenausbeute der Probe LiLaW_2O_8 mit 50 mol-% Eu^{3+} ist von den Philips Forschungslaboratorien in Aachen auf 75% bestimmt worden, somit ergibt sich für die Konzentrationen von 5 bis 30 mol-% eine Quantenausbeute von ca. 80%, für 40 mol-% Eu^{3+} 78% und für eine Dotierungskonzentration von 75 mol-% Eu^{3+} eine berechnete Quantenausbeute von 63%.

Tab. 5-5 Abklingzeiten der Proben der Konzentrationsreihe von LiLaW_2O_8 von 5 bis 75 mol-% Eu^{3+} ($\lambda_{\text{Ex}}= 465 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Em}}= 615 \text{ nm}$).

Probennummer	Eu^{3+} -Konzentration [mol-%]	$\tau_{1/e}$ [μs]	χ^2 -Wert
HEL-2006-HB-054	5	535	1,112
HEL-2006-HB-055	10	538	1,111
HEL-2006-HB-056	20	536	1,111
HEL-2006-HB-057	30	537	1,073
HEL-2006-HB-058	40	525	1,142
HEL-2006-HB-059	50	504	1,187
HEL-2006-HB-060	75	424	1,129

5.4.2 Gd₂WO₆

G. Blasse und G.J. Dirksen veröffentlichten 1982 ihre Untersuchungen zu den Lumineszenzeigenschaften von Bi₂WO₆^[37] und lanthanoid aktiviertem Wismutwolframat^[15], in welchen die Bi³⁺-Lumineszenz schon bei 100 K gelöscht wird. Auch wird die Linienemission von Eu³⁺ bei Anregung über das Wirtsgitter im Temperaturbereich um 100 K gelöscht, jedoch zeigt die Anregung bei den Eu³⁺-Intrakonfigurationsübergängen praktisch keine temperaturabhängige Löschung bis zur Raumtemperatur. Die in Kapitel 5.1.4 untersuchten Kristallstrukturen der allgemeinen Zusammensetzung Ln₂WO₆ (Ln = Bi, La bis Lu, Y; Pm fehlt) zeigten die Kristallisation von Bi₂WO₆ in einer orthorhombischen Phase der Raumgruppe P c a 21 (#29)^[16], die Verbindungen von Samarium bis Lutetium und Yttrium kristallisieren in der monoklinen Phase C 1 2/c 1 (#15)^[14]. Aufgrund der gleichen Phase und der ähnlichen Ionenradien von Gd³⁺ und Eu³⁺ wurde die Konzentrationsreihe Gd₂WO₆ mit 10 bis 100 mol-% Eu³⁺ auf deren optische Eigenschaften hin untersucht.

In Abb. 5.63 ist das Emissionsspektrum von Gd₂WO₆ mit 50 mol-% Eu³⁺ dargestellt. Da innerhalb der Konzentrationsreihe keine strukturelle Änderung auftritt, ist der spektrale Verlauf des Emissionsspektrums für alle Dotierungskonzentrationen gleich, unterscheidet sich jedoch in den Emissionsintensitäten. Das Emissionsspektrum zeigt die erwarteten, für Eu³⁺ charakteristischen linienförmigen Übergänge aus dem angeregten ⁵D₀-Niveau in die ⁷F_J-Zustände mit dem Emissionsmaximum bei 609 nm von ⁵D₀→⁷F₂. Beachtet man die Auswahlregeln, so ist der Übergang von J = 0 zu J = 0 des ⁵D₀→⁷F₀-Überganges streng verboten, da keine Änderung im orbitalen Moment auftritt. Verglichen mit dem Emissionsspektrum von Gd₂WO₆ ist er dort verhältnismäßig stark ausgeprägt und gibt laut C.A. Kodaira et. al. Informationen über Verunreinigungen oder ob das Ion mehr als eine symmetrisch Lage, besonders der Symmetrien mit C_{nv}, C_n oder C_s, besitzt.^[22] Beim ⁵D₀→⁷F₁-Übergang ist zwar ΔJ = 1, jedoch ist dieser deutlich schwächer als der ⁵D₀→⁷F₂-Übergang, da das Europium keine inversionssymmetrische Punktlage im Wirtsgitter einnimmt. Dadurch werden die ungeraden Kristallfeldkomponenten den geraden 4fⁿ-Konfigurationszustände beigemischt und lockert die ansonsten stark verbotenen elektrischen Dipolübergänge. Schon geringe Abweichungen von der Inversionssymmetrie führen zur Hypersensibilisierung des ⁵D₀→⁷F₂-Überganges. Man spricht von einem erzwungenen elektrischen Dipolübergang. Der Übergang von ⁵D₀→⁷F₄ ist stärker als der

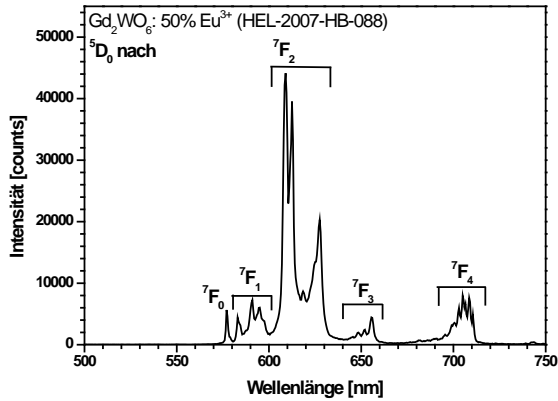


Abb. 5.63 Emissionsspektrum von Gd_2WO_6 mit 50 mol-% Eu^{3+} ($\lambda_{EX} = 465$ nm).

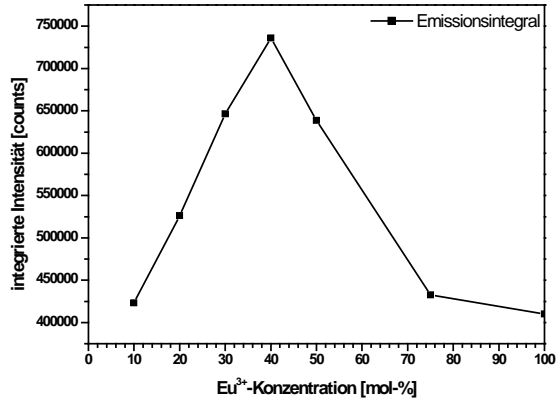


Abb. 5.64 Vergleich der Emissionsintegrale der Konzentrationsreihe Gd_2WO_6 mit 10 mol-% bis 100 mol-% Eu^{3+} .

nach 7F_3 , da Übergänge mit nach den Judd-Ofelt-Regeln für Eu^{3+} -Ionen ohne Inversions-symmetrie Übergänge zu ungeradem ΔJ schwächer sind.

Die große Aufspaltung der Emissionslinien hängt von der kristallographischen Lage des Eu^{3+} -Ions ab. Dadurch, dass in der Wirtsgitterstruktur von Gd_2WO_6 drei kristallographische dreiwertige Punktlagen verfügbar sind, erfolgt der Einbau von Eu^{3+} in je drei verschiedene elektronische Umgebungen, was zu einer Verbreiterung der Emissionslinien führt. Das berechnete Lumenäquivalent und der berechnete Farbpunkt betragen für Gd_2WO_6 mit Eu^{3+} als Aktivator 271 lm/W und für die Koordinaten $x = 0,657$ und $y = 0,343$ nach C.I.E. 1931. Die Auftragung des Emissionsintegrals über die Europiumkonzentration in Abb. 5.64 zeigt ein Maximum bei 40 mol-% Eu^{3+} mit der anschließenden raschen Abnahme in der Emissionsintensität durch konzentrationsbedingte Löschung.

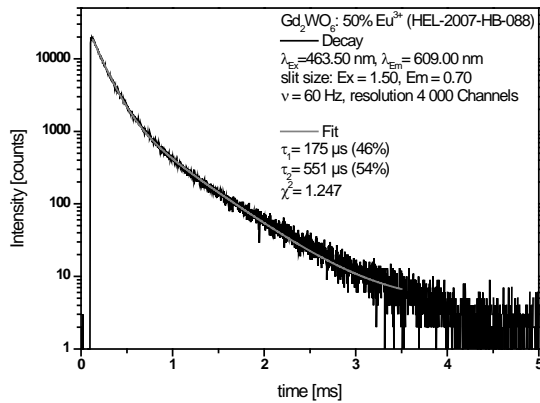


Abb. 5.65 Abklingkurve- und Ausgleichsgerade von Gd_2WO_6 mit 50 mol-% Eu^{3+} .

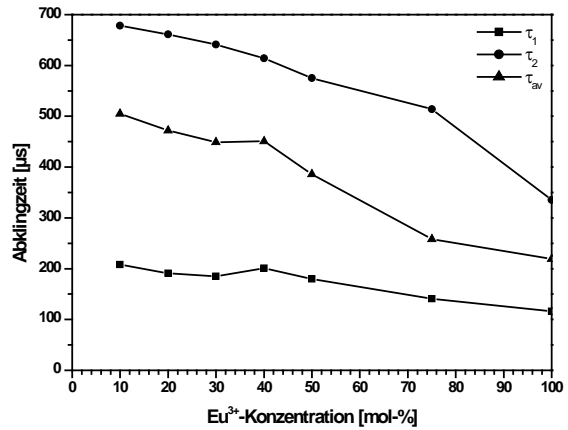


Abb. 5.66 Vergleich der Abklingzeiten der Konzentrationsreihe Gd_2WO_6 mit 10 bis 75 mol-% Eu^{3+} .

Abb. 5.65 zeigt die Abklingkurve von Gd_2WO_6 mit 50 mol-% Eu^{3+} , was durch eine biexponentielle Funktion beschrieben werden kann. Zum einen kann dies auf die unterschiedlichen kristallographischen Lagen im Wirtsgitter und zum anderen auf die konzentrationsbedingte Löschung der Emission zurückgeführt werden. Die Auftragung der Abklingzeiten τ_1 , τ_2 und τ_x (gemittelte Abklingzeit) über die Eu^{3+} -Konzentration zeigt die stetige Abnahme der Abklingzeit mit steigendem Europiumgehalt. Zu beachten ist, dass in der Auftragung der Abklingzeiten die prozentuale Gewichtung von τ_1 und τ_2 , nicht mit in die Grafik eingehen, sondern nur die Auftragung der Absolutwerte erfolgte.

Der Vergleich der ermittelten Abklingzeiten und derer prozentualen Anteile zeigt eine Verkürzung beider Abklingzeiten und eine Zunahme der schnelleren Komponente τ_1 mit steigendem Europiumgehalt in Tab. 5-6. Dieses unterstützt die Vermutung der konzentrationsbedingten Löschung mit zunehmender Eu^{3+} -Konzentration. Durch den erhöhten Aktivatorgehalt nimmt die Löschung durch Austauschwechselwirkungen zu, was durch die Abnahme des mittleren Eu-Eu-Abstandes zu begründen ist.

Tab. 5-6 Abklingzeiten der Proben der Konzentrationsreihe Gd₂WO₆ mit 10 bis 100 mol-% Eu³⁺ ($\lambda_{\text{Ex}}=465\text{ nm}$, $\lambda_{\text{Em}}=615\text{ nm}$).

Probennummer	Eu ³⁺ -Konz. [mol-%]	τ_1 [μs]	Anteil τ_1 [%]	τ_2 [μs]	Anteil τ_2 [%]	τ_x [μs]	χ^2 - Wert
HEL-2007-HB-084	10	208	37	678	63	505	1,274
HEL-2007-HB-085	20	191	40	661	60	472	1,322
HEL-2007-HB-086	30	185	42	641	58	449	1,279
HEL-2007-HB-087	40	201	39	614	61	451	1,306
HEL-2007-HB-088	50	180	48	575	52	386	1,340
HEL-2007-HB-089	75	141	69	514	31	258	1,627
HEL-2007-HB-075	100	116	53	335	47	219	1,337

Der Einbau von Samarium auf den dreiwertigen Gitterplatz des Gadoliniums im Gd₂WO₆ resultiert bei Anregung mit Licht der Wellenlänge 404 nm in orange-roter Lumineszenz. Das Emissionsspektrum in Abb. 5.67 zeigt die für Samarium aktivierten Leuchtstoffe charakteristischen Emissionslinien vom angeregten ⁴G_{5/2}-Zustand in die ⁶H_{5/2}-, ⁶H_{7/2}-, ⁶H_{9/2}- und ⁶H_{11/2}-Energieniveaus des Grundzustandes. Das Emissionsmaximum im Gd₂WO₆, mit Sm³⁺ dotiert, liegt beim ⁴G_{5/2}→⁶H_{9/2}-Übergang bei 649 nm. Hierbei handelt es sich ebenfalls um einen hypersensitiven erzwungenen, elektrisch dipolerlaubten Übergang. Das berechnete Lumenäquivalent und der Farbpunkt betragen 242 lm/W und für die Koordinaten $x=0,601$ und $y=0,387$ nach C.I.E. 1931. Wie schon im Emissionsspektrum des Eu³⁺ im Gd₂WO₆ zu sehen war, ist auch die Kristallfeldaufspaltung der Emissionslinien für das Sm³⁺ sehr groß und ebenfalls auf die drei vorhandenen Punktlagen im Kristallgitter mit einer sehr niedrigen Symmetrie zurückzuführen. Jedoch nimmt die Emissionsintensität mit steigendem Samariumgehalt rasch ab. Eine maximale Lichtausbeute wird schon bei einer Sm³⁺-Konzentration von 2 mol-% erzielt (Abb. 5.68). Der schnelle Abfall der Emissionsintensität ist durch die beim Samarium auftretende Cross-Relaxation zu erklären. Hier erfolgt die konzentrationsbedingte Löschung durch benachbarte Ionenpaare und nicht mittels Migration. Die bei der Relaxation aus höheren Energieniveaus frei werdende Energie wird durch resonante Energietransferprozesse gelöscht. (Siehe auch Kapitel 3.4)

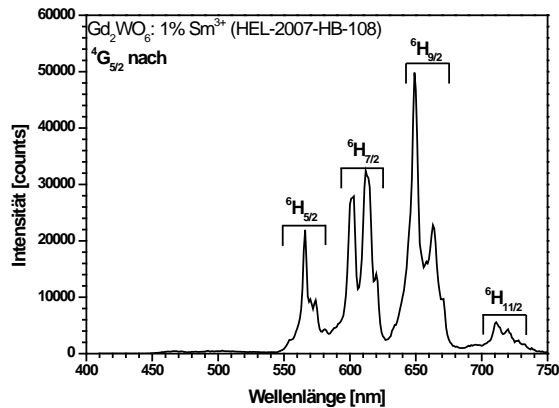


Abb. 5.67 Emissionsspektrum von Gd_2WO_6 mit 1 mol-% Sm^{3+} ($\lambda_{\text{EX}} = 404 \text{ nm}$).

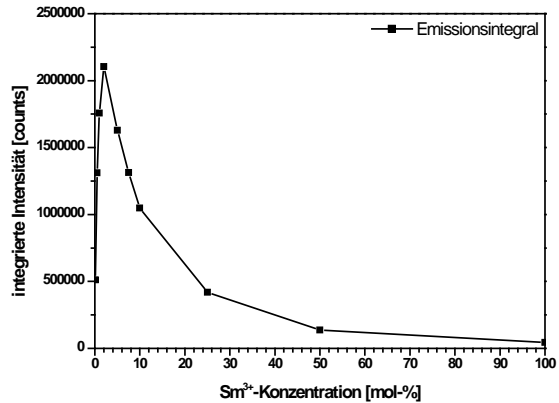


Abb. 5.68 Vergleich der Emissionsintegrale der Konzentrationsreihe Gd_2WO_6 mit 0,1 mol-% bis 100 mol-% Sm^{3+} .

Van Uiter et. al veröffentlichten 1965 und 1966 Energietransfermechanismen von Lanthanoidionen sowie speziell von Tb^{3+} und Sm^{3+} in $\text{Na}_{0,5}\text{Y}_{0,5-x}\text{RE}_x\text{WO}_4$. Intensität und Lebensdauern der gemessenen Proben deuten darauf hin, dass es sich im Falle des Samariums um eine Löschung durch direkte dipol-quadrupol Wechselwirkung handelt.^[38, 39] 1976 veröffentlichten C. Hsu und R.C. Powell ihre Untersuchungen zur Farbstofflaserspektroskopie von Sm^{3+} in CaWO_4 .^[25] Es wurde das Migrationsverhalten der Energie in Abhängigkeit von der Temperatur, der Samariumkonzentration, der Zeit nach dem Laserpuls und dem Druck untersucht. Die spektrale Halbwertsbreite des verwendeten Lasers betrug 4 \AA und Lösungsmechanismen wurden elektronischen quadrupol-quadrupol Wechselwirkungen zugeschrieben. Die Verwendung eines hoch auflösenden Farbstofflasers mit einer spektralen Halbwertsbreite von $0,4 \text{ \AA}$ zur Aufklärung der Energietransfermechanismen veröffentlichten 1981 W.B. Smith und R.C. Powell.^[26] Es wird darauf verwiesen, dass Anregungen mit unterschiedlicher spektraler Breite unterschiedliche Untergruppen von im Wirtsgitter statistisch verteilter Ionen anregen und jeweils unterschiedliche Beiträge zum Lösungsverhalten liefern. So nehmen mehrere Prozesse gleichzeitig an den Lösungsprozessen von Ion-Ion-Wechselwirkungen teil und können durch die Verwendung unterschiedlicher Anregungsbreiten untersucht werden.

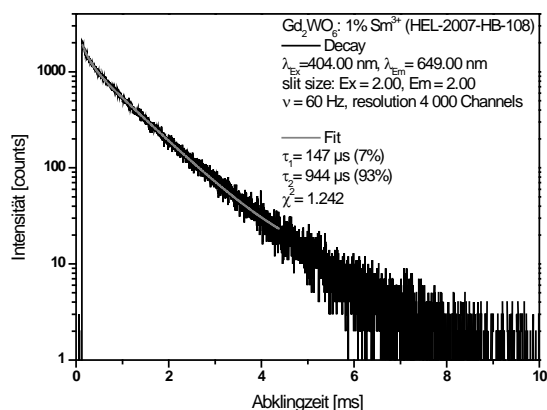


Abb. 5.69 Abklingkurve und Ausgleichsgerade von Gd_2WO_6 mit 1 mol-% Sm^{3+} .

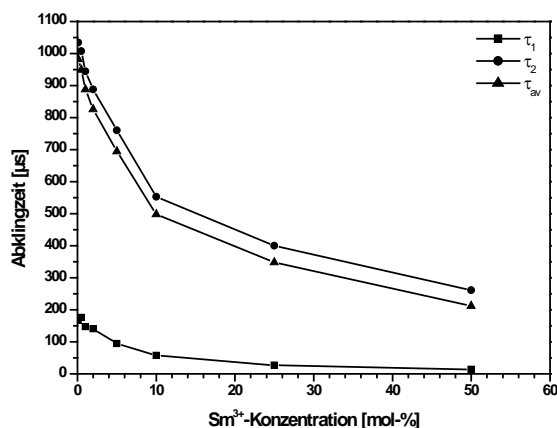


Abb. 5.70 Vergleich der Abklingzeiten der Konzentrationsreihe Gd_2WO_6 mit 0,1 bis 50 mol-% Sm^{3+} .

Auch die Bestimmung der Abklingzeiten von Sm^{3+} in Gd_2WO_6 zeigt eine starke Konzentrationsabhängigkeit. Abb. 5.69 zeigt das Abklingverhalten für 1 mol-% Sm^{3+} in Gd_2WO_6 bei Raumtemperatur. Der Kurvenverlauf ist biexponentiell mit den berechneten Abklingzeiten von $\tau_{1/e}$ mit $\tau_1 = 147 \mu\text{s}$ und $\tau_2 = 944 \mu\text{s}$ mit den Anteilen von 7% und 93% und einer mittleren Abklingzeit von $888 \mu\text{s}$. Die Auftragung der Abklingzeiten aus Tab. 5-7 in Abb. 5.70 verdeutlicht den Einfluss der Aktivatorkonzentration Sm^{3+} auf die Abklingzeit. Die Abklingzeit von Gd_2WO_6 mit 7,5 mol-% Sm^{3+} aus Tab. 5-7 reißt mit der Abklingzeit von τ_2 und τ_x aus der Datenmenge aus. Trotz gleicher Synthesebedingungen und gleicher Kristallinität der Probe, verglichen zu den anderen Proben der Konzentrationsreihe, ist die Abweichung signifikant und wurde aus der Datenmenge in Abb. 5.70 entfernt.

Tab. 5-7 Abklingzeiten der Proben der Konzentrationsreihe Gd_2WO_6 mit 0,1 bis 50 mol-% Sm^{3+} ($\lambda_{\text{EX}} = 404 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{EM}} = 649 \text{ nm}$).

Probennummer	Eu^{3+} -Konz. [mol-%]	τ_1 [μs]	Anteil τ_1 [%]	τ_2 [μs]	Anteil τ_2 [%]	τ_x [μs]	χ^2 - Wert
HEL-2007-HB-106	0,1	167	6	1034	94	982	1,320
HEL-2007-HB-107	0,5	176	7	1007	93	945	1,238
HEL-2007-HB-108	1	147	7	944	93	888	1,242
HEL-2007-HB-109	2	141	8	886	92	826	1,319
HEL-2007-HB-110	5	94	10	760	90	694	1,382
HEL-2007-HB-111	7,5	65	13	549	87	486	1,373
HEL-2007-HB-112	10	57	11	553	89	498	1,428
HEL-2007-HB-113	25	27	14	400	86	348	1,555
HEL-2007-HB-114	50	14	20	261	80	212	1,473

5.4.3 Gd₂W₂O₉

Die Ausbildung des monoklinen Strukturtyps der Raumgruppe P 1 21/c 1 (#14) der Zusammensetzung Ln₂W₂O₉ erfolgt in den Grenzen für Ln von Praseodym bis Gadolinium. Verbindungen mit größeren bzw. kleineren Kationen bildeten Mischphasen aus. (Kapitel 5.1.5) Somit wurden ausschließlich die Lumineszenzeigenschaften von Europium und Samarium in Gd₂W₂O₉ untersucht.

Das Emissionsspektrum von Gd₂W₂O₉ mit 50 mol-% Eu³⁺ zeigt die ebenfalls sehr breit aufgespalteten Emissionslinien aus dem angeregten ⁵D₀-Niveau in die ⁷F_J-Zustände des Grundterms. Der hypersensitive ⁵D₀→⁷F₂-Übergang und die große Aufspaltung der Emissionslinien weisen auf eine nicht inversionssymmetrische, unsymmetrische Punktlage im Kristallgitter hin. Des Weiteren sind zwei verschiedene dreiwertige Punktlagen im Wirtsgitter verfügbar, was ebenfalls zu einer Linienverbreiterung führt. Dadurch, dass es sich um isomorphe Strukturtypen handelt, kann Gd³⁺ vollständig durch Eu³⁺ substituiert werden, ohne dass eine Mischungslücke oder Phasenumwandlung beobachtet wird. Abb. 5.71 zeigt das für Europium in Gd₂W₂O₉ typische Emissionsspektrum mit einem Emissionsmaximum von 612,5 nm und einem Lumenäquivalent von 263 lm/W. Der ermittelte Farbpunkt der Emission liegt bei den Koordinaten x = 0,664 und y = 0,336 nach C.I.E. 1931. Die Auftragung des Emissionsintegrals über die Eu³⁺-Konzentration in Abb. 5.72 zeigt die stetige Zunahme in der Lichtausbeute von 10 bis 40 mol-% bis zu einem Plateau von 40 bis 75 mol%, gefolgt mit der Intensitätsabnahme bis zur vollständigen Substitution des Gadoliniums durch Europium.

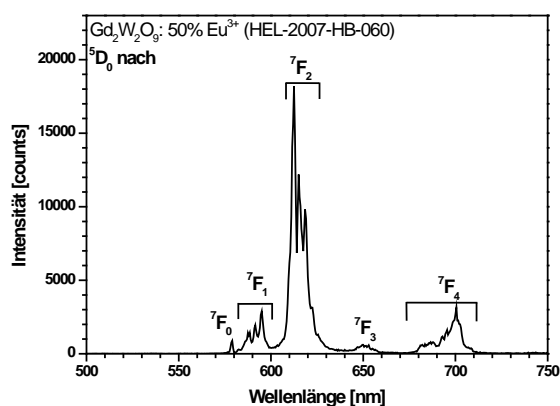


Abb. 5.71 Emissionsspektrum von Gd₂W₂O₉ mit 50 mol-% Eu³⁺ ($\lambda_{\text{EX}} = 465 \text{ nm}$).

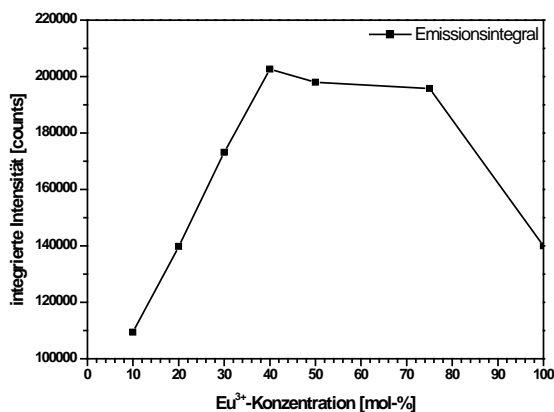


Abb. 5.72 Vergleich der Emissionsintegrale der Konzentrationsreihe Gd₂W₂O₉ mit 10 bis 100% Eu³⁺.

Das Abklingverhalten von Eu^{3+} im $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ist wie im Gd_2WO_6 , biexponentiell und beträgt für $\tau_{1/e}$ im $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ mit 50 mol-% Eu^{3+} im Mittel 411 μs (Abb. 5.73). Die einzelnen Abklingzeiten betragen für τ_1 und τ_2 286 und 490 μs mit den prozentualen Anteilen von 38% und 62%. Die konzentrationsbedingte Abnahme der Abklingzeit mit steigendem Eu^{3+} -Gehalt ist in Abb. 5.74 dargestellt. Verglichen mit dem maximalen Emissionsintegral von Eu^{3+} in Gd_2WO_6 aus Abb. 5.64 und der Abnahme der Abklingzeit mit zunehmenden Europiumgehalt in Abb. 5.66 verschiebt sich das Maximum im Emissionsintegral zu höheren Europiumkonzentration. Auch die Abnahme der Abklingzeit mit steigendem Europiumgehalt ist weniger ausgeprägt als im Gd_2WO_6 . Offenbar ist bei $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ dotiert mit hohen Europiumkonzentrationen die Konzentrationslöschung durch Migration weniger effizient. Dies lässt darauf schließen, dass Eu^{3+} -Ionen im $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ durch die Wolframateinheiten besser separiert sind als im Gd_2WO_6 und so Energietransferprozesse unterbunden werden.

Die in Tab. 5-8 gelisteten Werte zeigen erstaunlicher Weise keine Zunahme der Abklingzeiten in den prozentualen Anteilen von τ_1 und τ_2 , sondern nur eine Abnahme in der Abklingzeit von 334 μs für 10 mol-% Eu^{3+} zu 171 μs für das reine $\text{Eu}_2\text{W}_2\text{O}_9$ mit den Anteilen von 30% und 24% für τ_1 . Auch die Abnahme für τ_2 von 537 μs (70%) von 10 mol-% Eu^{3+} zu 303 μs (76%) ist deutlich. Diese Beobachtung lässt vermuten, dass die konzentrationsbedingte Löschung nicht zu Gunsten einer kristallographischen Lage stattfindet, sondern beide Lagen gleich stark gelöscht werden.

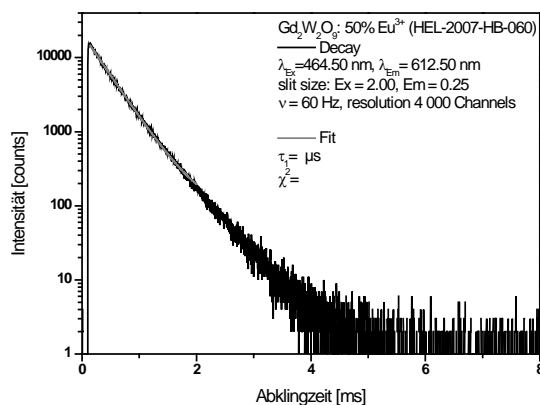


Abb. 5.73 Abklingkurve und Ausgleichsgerade von $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ mit 50 mol-% Eu^{3+} .

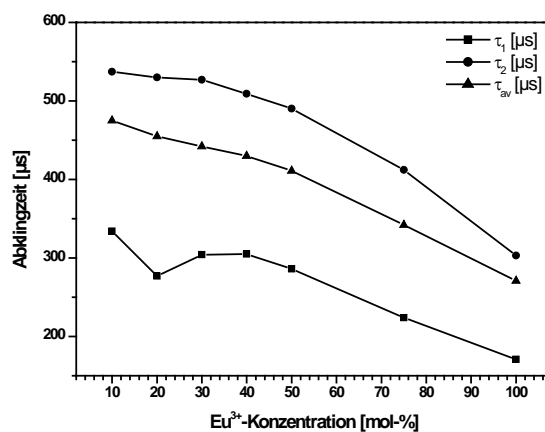


Abb. 5.74 Vergleich der Emissionsintegrale der Konzentrationsreihe $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ mit 10 mol-% bis 100 mol-% Eu^{3+} .

Tab. 5-8 Abklingzeiten der Proben der Konzentrationsreihe $Gd_2W_2O_9$ mit 10 bis 100 mol-% Eu ($\lambda_{Ex}=464,5$ nm, $\lambda_{Em}=612,5$ nm).

Probennummer	Eu ³⁺ -Konz. [mol-%]	τ_1 [μ s]	Anteil τ_1 [%]	τ_2 [μ s]	Anteil τ_2 [%]	τ_x [μ s]	χ^2 -Wert
HEL-2007-HB-056	10	334	30	537	70	475	1,185
HEL-2007-HB-057	20	277	29	530	71	455	1,189
HEL-2007-HB-058	30	304	38	527	62	442	1,203
HEL-2007-HB-059	40	305	38	509	62	430	1,187
HEL-2007-HB-060	50	286	38	490	62	411	1,217
HEL-2007-HB-061	75	224	37	412	63	342	1,268
HEL-2007-HB-044	100	171	24	303	76	271	1,246

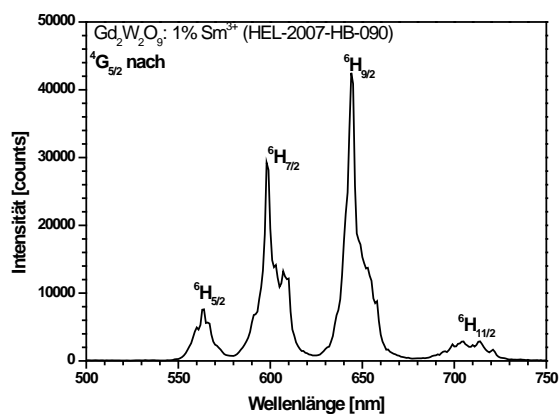


Abb. 5.75 Emissionsspektrum von $Gd_2W_2O_9$ mit 1 mol-% Sm^{3+} ($\lambda_{Ex}=404$ nm).

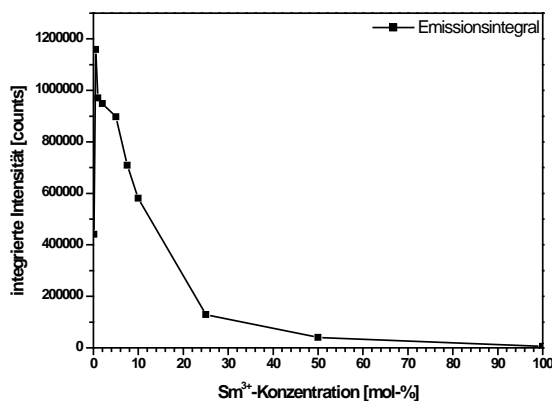


Abb. 5.76 Vergleich der Emissionsintegrale der Konzentrationsreihe $Gd_2W_2O_9$ mit 0,1 mol-% bis 100 mol-% Sm^{3+} .

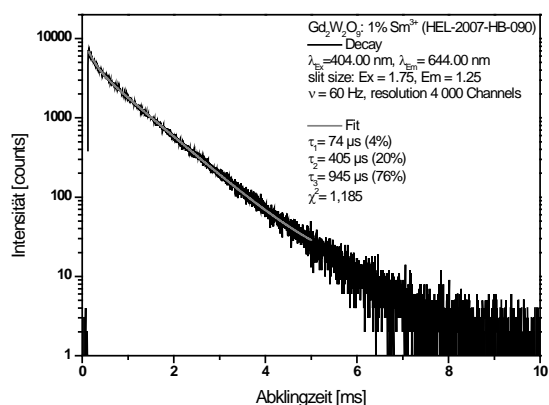


Abb. 5.77 Abklingkurve und Ausgleichsgerade von $Gd_2W_2O_9$ mit 1 mol-% Sm^{3+} .

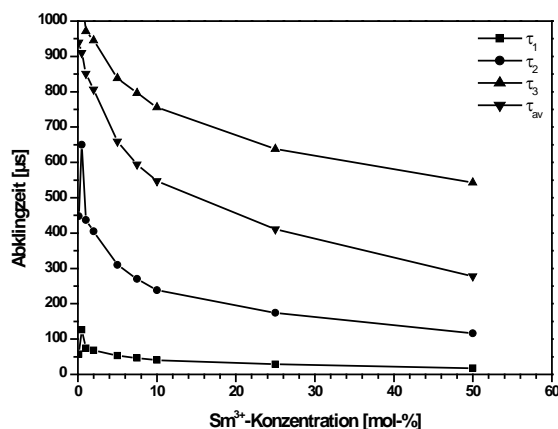


Abb. 5.78 Vergleich der Abklingzeiten der Konzentrationsreihe $Gd_2W_2O_9$ mit 0,1 bis 50 mol-% Sm^{3+} .

Die Aktivierung von $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ mit Samarium liefert das für Sm^{3+} charakteristische Emissionsspektrum mit den Übergängen vom $^4\text{G}_{5/2}$ - Zustand zu den $^6\text{H}_J$ -Niveaus (Abb. 5.75). Das Emissionsmaximum liegt bei 644 nm und entspricht dem $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$ -Übergang. Dieser Übergang ist aufgrund der unsymmetrischen Punktlage hypersensitiv. Das Lumenäquivalent und der berechnete Farbpunkt der Emission betragen 249 lm/W und die Farbkoordinaten für x 0,613 und y 0,382 nach C.I.E.1931. Die maximale Lichtausbeute liegt bei 0,5 mol-% Sm^{3+} und nimmt mit steigender Samariumkonzentration rasch ab, so dass die Emission bei einem Samariumgehalt von 50 mol-% fast vollständig gelöscht ist. (Abb. 5.76)

Die in Tab. 5-9 ermittelten Abklingzeiten konnten im Falle der Sm^{3+} -Dotierung nur sinnvoll mit drei verschiedenen Abklingzeiten angepasst werden. Der Beitrag von τ_1 ist bis zu einer Sm^{3+} -Konzentration von 1 mol-% vernachlässigbar klein, wurde jedoch der Vollständigkeit halber mit angegeben. Anders als bei der oben diskutierten Konzentrationsreihe von $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ mit Europium verringert sich die Abklingzeit von τ_1 mit einer Zunahme im prozentualen Anteil. τ_2 hingegen weist nur geringe Änderungen im prozentualen Anteil ab einem Gehalt von 5 mol-% Sm^{3+} auf. Aufgrund der starken Abweichung der einzelnen Abklingzeiten der 0,5 mol-% Samarium-Probe wird diese von der folgenden Diskussion ausgeschlossen. Die zwei unterschiedlichen, im Kristallgitter verfügbaren Atomlagen für Sm^{3+} scheinen bei gleicher Anzahl in der Elementarzelle (Pr1 - 4; Pr2 - 4) bei geringen Sm^{3+} -Konzentrationen nicht gleichmäßig besetzt zu werden. Ab einem Gehalt von 5 bis 7,5 mol-% ist der Anteil der 2. Abklingzeit nahezu unverändert und die Löschung von τ_3 findet durch Migration zu τ_1 statt. Dadurch erfolgt die Löschung von τ_3 zu Gunsten von τ_1 .

Tab. 5-9 Abklingzeiten der Proben der Konzentrationsreihe $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ mit 0,1 bis 100 mol-% Sm^{3+} ($\lambda_{\text{Ex}}=404\text{ nm}$, $\lambda_{\text{Em}}=644\text{ nm}$).

Probennummer	Sm^{3+} - Konz. [mol-%]	τ_1 [μs]	Anteil τ_1 [%]	τ_2 [μs]	Anteil τ_2 [%]	τ_3 [μs]	Anteil τ_3 [%]	τ_x [μs]	χ^2 - Wert
HEL-2007-HB-104	0,1	57	1	448	12	1014	87	939	1,139
HEL-2007-HB-105	0,5	86	2	363	9	936	89	867	1,192
HEL-2007-HB-090	1	74	3	437	18	971	79	851	1,269
HEL-2007-HB-091	2	68	4	405	20	945	76	806	1,185
HEL-2007-HB-092	5	53	6	310	25	838	69	659	1,281
HEL-2007-HB-093	7,5	46	8	270	27	796	65	594	1,216
HEL-2007-HB-094	10	40	10	238	27	756	63	547	1,260
HEL-2007-HB-095	25	29	13	174	32	638	55	411	1,328
HEL-2007-HB-096	50	18	26	116	31	543	44	278	1,625

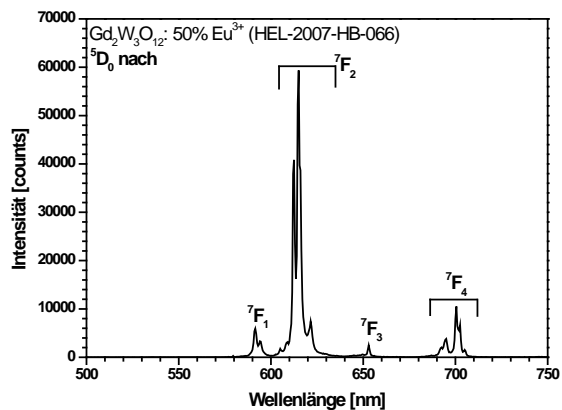


Abb. 5.79 Emissionsspektrum von $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ mit 50 mol-% Eu^{3+} ($\lambda_{\text{Ex}}=465\text{ nm}$).

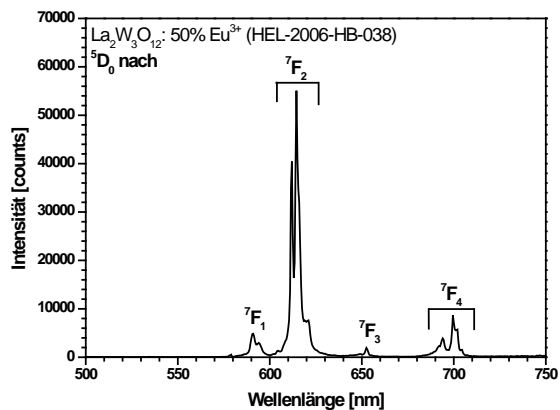


Abb. 5.80 Emissionsspektrum von $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ mit 50 mol-% Eu^{3+} ($\lambda_{\text{Ex}}=465\text{ nm}$).

5.4.4 Gd₂W₃O₁₂ und La₂W₃O₁₂

Der monokline Strukturtyp Ln₂W₃O₁₂ mit der Raumgruppe C 1 2/c 1 (#15) bildet sich, wie schon im Kapitel 5.1.6 beschrieben, in den Grenzen von Lanthan bis Dysprosium phasenrein aus. Für den Vergleich der Lumineszenzeigenschaften von roten Linienemittern wurden die Wirtsgitter Gd₂W₃O₁₂ und La₂W₃O₁₂ ausgewählt. Die reinen Wirtsgitter beider Verbindungen besitzen eine weiße Körperfärbung mit einer Absorptionskante bei 270 nm. Die Aktivierung beider Systeme mit Europium zeigt im spektralen Verlauf der Emission in Abb. 5.79 und Abb. 5.80 keine signifikanten Unterschiede, außer leichten Abweichungen in der Linienform. Das Emissionsmaximum beider Verbindungen liegt ebenfalls aufgrund der nicht symmetrischen Anordnung des Eu³⁺ im Wirtsgitter beim hypersensitiven ⁵D₀→⁷F₂-Übergang bei 615 nm. Der ⁵D₀→⁷F₀-Übergang ist in beiden Emissionsspektren kaum erkennbar und ein Indiz dafür, dass nur eine dreiwertige Punktlage im Kristallgitter vorhanden ist.^[22] Die berechneten Lumenäquivalente beider Verbindungen betragen für Gd₂W₃O₁₂ und La₂W₃O₁₂ mit Eu³⁺ 269 lm/W und 262 lm/W. Die nach C.I.E. 1931 ermittelten Farbwerte x und y liegen bei 0,670 und 0,330 für Gd₂W₃O₁₂ sowie 0,665 und 0,334 für La₂W₃O₁₂. Jedoch ist dieser Unterschied im Farbpunkt so gering, dass er nicht vom menschlichen Auge wahrgenommen werden kann.

Der Kurvenverlauf der in Abb. 5.81 und Abb. 5.82 dargestellten Graphen, in die das Emissionsintegral über die Eu³⁺-Konzentration aufgetragen wurde, zeigt eine maximale Lichtausbeute für Gd₂W₃O₁₂ bei 50 mol-% Eu³⁺ und für La₂W₃O₁₂ bei 40 mol-% Eu³⁺. Zu beachten ist, dass keine Aussage durch den Vergleich der Absolutwerte des Emissionsintegrals beider Verbindungen über die Lumineszenzeffizienz getroffen werden kann. Jede Konzentrationsreihe ist zwar innerhalb einer Messkampagne vermessen worden, jedoch erfolgte die Messung beider Wirtsgitter nicht während derselben Kampagne, so dass Änderungen im Emissionssignal auftreten. Die spektrale Auflösung ist jedoch für beide Konzentrationsreihen identisch.

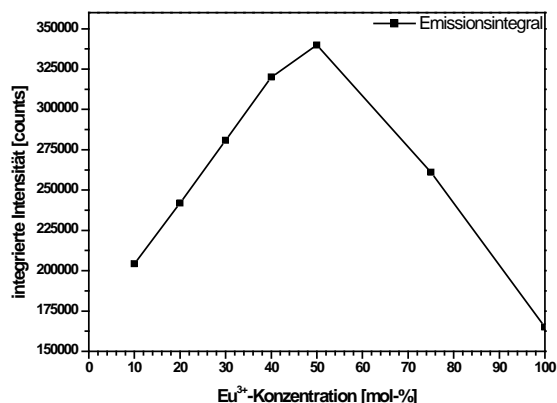


Abb. 5.81 Vergleich der Emissionsintegrale der Konzentrationsreihe $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ von 10 mol-% bis 100 mol-% Eu^{3+} .

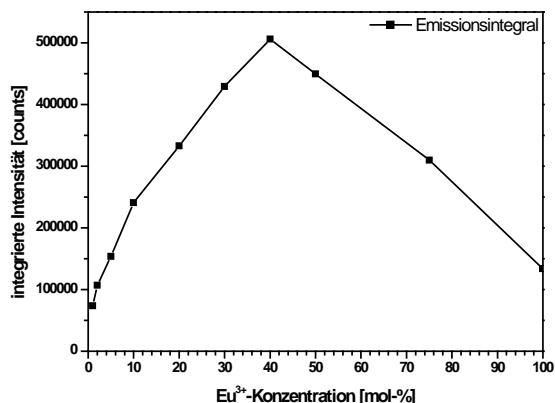


Abb. 5.82 Vergleich der Emissionsintegrale der Konzentrationsreihe $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ von 1 mol-% bis 100 mol-% Eu^{3+} .

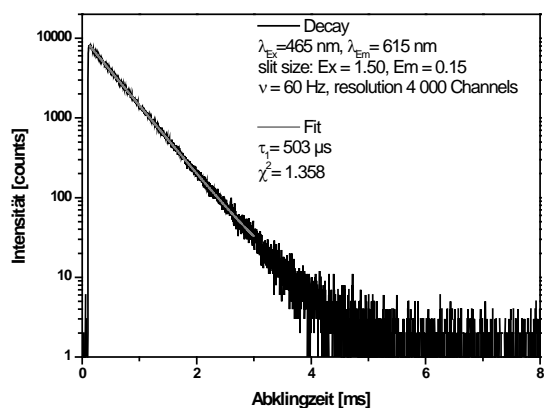


Abb. 5.83 Abklingkurve und Ausgleichsgerade von $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ mit 50 mol-% Eu^{3+} .

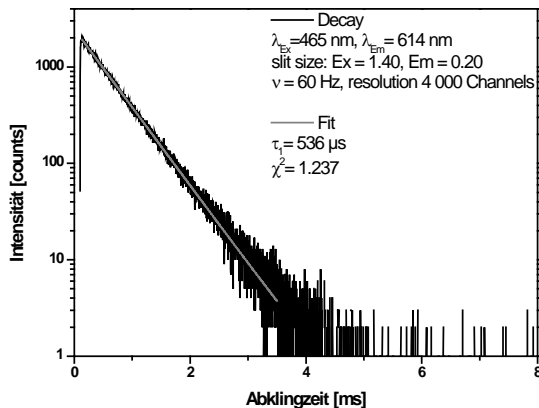


Abb. 5.84 Abklingkurve und Ausgleichsgerade von $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ mit 50 mol-% Eu^{3+} .

Die Auswertung der Abklingkurven lieferte für beide Wirtsgitter mit 50 mol-% einen monoexponentiellen Zerfall, der ebenfalls mit der einen verfügbaren Punktlage für Eu^{3+} im Kristallgitter korrespondiert. (Abb. 5.83 und Abb. 5.84) Die Abklingzeiten konnten mit hoher Güte der Anpassung (χ^2) auf 503 μs bzw. 536 μs für $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ und $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ mit je 50 mol-% Eu^{3+} bestimmt werden.

Tab. 5-10 Abklingzeiten der Proben der Konzentrationsreihe $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ und $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ mit 10 bis 100 mol-% Eu^{3+} ($\lambda_{\text{Ex}} = 450 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Em}} = 615 \text{ nm}$).

Eu ³⁺ -Konz. [mol-%]	Probennummer Gd ₂ W ₃ O ₁₂	τ_1 [μs]	χ^2 - Wert	Probennummer La ₂ W ₃ O ₁₂	τ_1 [μs]	χ^2 - Wert
10	HEL-2007-HB-062	528	1,227	HEL-2006-HB-034	595	1,118
20	HEL-2007-HB-063	533	1,236	HEL-2006-HB-035	594	1,144
30	HEL-2007-HB-064	521	1,251	HEL-2006-HB-036	560	1,127
40	HEL-2007-HB-065	505	1,358	HEL-2006-HB-037	566	1,164
50	HEL-2007-HB-066	503	1,192	HEL-2006-HB-038	536	1,237
75	HEL-2007-HB-067	366	2,160	HEL-2006-HB-039	363	1,214
100	HEL-2006-HB-331	150	1,178	HEL-2006-HB-040	150	1,178

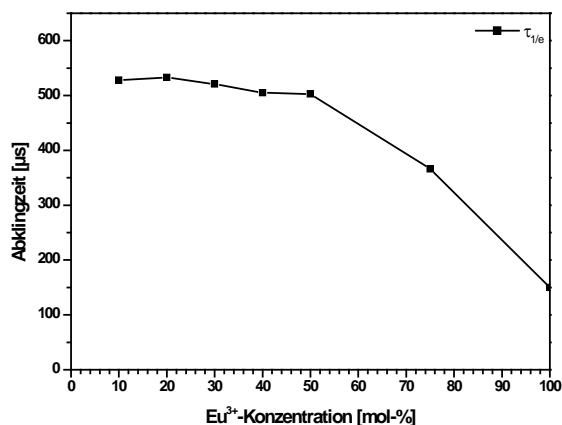


Abb. 5.85 Vergleich der Abklingzeiten der Konzentrationsreihe $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ mit 10 mol-% bis 100 mol-% Eu^{3+} .

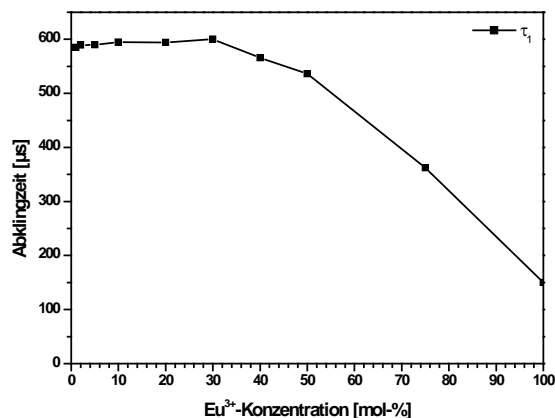


Abb. 5.86 Vergleich der Abklingzeiten der Konzentrationsreihe $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ mit 1 mol-% bis 100 mol-% Eu^{3+} .

Die in Tab. 5-10 aufgelisteten Abklingzeiten der beiden Konzentrationsreihen $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ und $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ mit Eu^{3+} und derer in den Abb. 5.85 und Abb. 5.86 in Abhängigkeit der Konzentration aufgetragenen Abklingzeiten zeigen eine um etwa $60 \mu\text{s}$ längere Abklingzeit für die Proben $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ mit 10 und 40 mol-% Eu^{3+} als im $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$. Die Probe $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ mit 50 mol-% Eu^{3+} ist noch ca. $30 \mu\text{s}$ langsamer als die isomorphe Probe $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$. Ab 75 mol-% Europium scheint sich die Abklingzeit mit 366 und $363 \mu\text{s}$ angeglichen zu haben. Die Abklingzeit des reinen $\text{Eu}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ ist mit $150 \mu\text{s}$ doppelt so schnell wie bei beiden Verbindungen mit 75 mol-% Eu^{3+} .

Die Änderung der Abklingzeit, verglichen mit der Änderung des Emissionsintegrals bei zunehmendem Europiumgehalt, zeigen übereinstimmend, dass ab einem Europiumgehalt von 50 mol-% für $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ und zwischen 40 und 50 mol-% für $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$

sowohl die Intensität als auch die Abklingzeit deutlich abnehmen. Somit ergibt sich ein optimaler Aktivatorgehalt von Eu^{3+} mit maximaler Licht- und Quantenausbeute zwischen 40 und 50 mol-% für $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ und $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$.

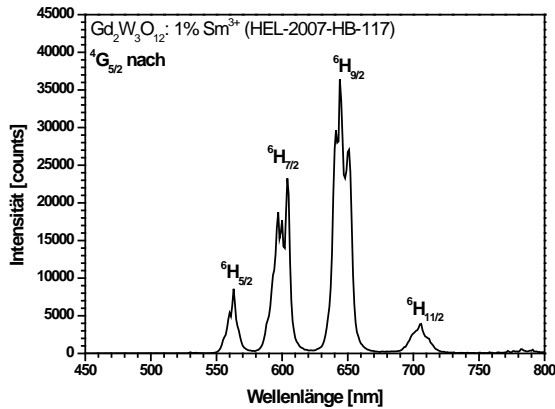


Abb. 5.87 Emissionsspektrum von $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ mit 1 mol-% Sm^{3+} ($\lambda_{\text{Ex}} = 404 \text{ nm}$).

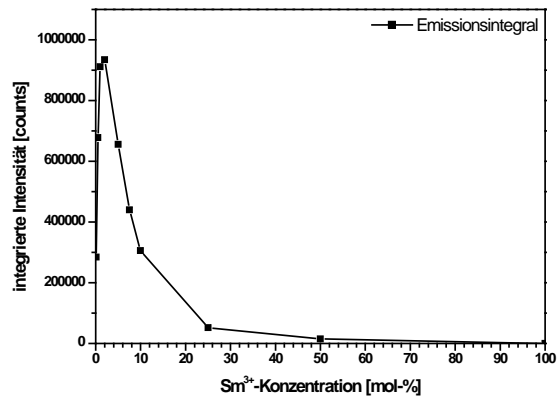


Abb. 5.88 Vergleich der Emissionsintegrale der Konzentrationsreihe $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ mit 0,1 mol-% bis 100 mol-% Sm^{3+} .

Der Einbau von Samarium in $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ liefert, wie schon im Gd_2WO_6 und $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ beschrieben, das für Sm^{3+} typische Emissionsspektrum in Abb. 5.87 des elektronischen Überganges aus dem angeregten ${}^4\text{G}_{5/2}$ Niveau in die ${}^6\text{H}_J$ -Zustände.^[40] Das Emissionsmaximum liegt bei 644 nm und wird durch den hypersensitiven ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$ -Übergang verursacht. Das aus dem Emissionsspektrum berechnete Lumenäquivalent beträgt 238 lm/W und der Farbpunkt nach C.I.E. 1931 0,619; 0,379 für x und y. Die maximale Lichtausbeute wird bei einer Dotierung mit 2 mol-% Sm^{3+} erzielt, was sich aus der Abb. 5.88 bei der Auftragung des Emissionsintegrals über der Sm^{3+} -Konzentration ergibt. Die Abnahme der Emissionsintensität erfolgt nach Erreichen des Maximums bei 2 mol-% sehr rasch und erzielt bei 7,5 mol-% Sm^{3+} 50%, bei 25 mol-% Sm^{3+} 5% und bei 50 mol-% 1% des maximalen Emissionsintegrals.

Das Abklingverhalten von Sm^{3+} in $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ in Abb. 5.89 ist biexponentiell, jedoch mit nur einem sehr geringen Anteil von 3% der kurzen Komponente mit 114 μs und dementsprechend 97% mit 682 μs für τ_2 der Probe mit 1 mol-% Sm^{3+} . Die Auftragung der Abklingzeit über die Sm^{3+} -Konzentration in Abb. 5.90 zeigt die starke Abnahme der Abklingzeit mit steigender Sm^{3+} -Konzentration und ist bei einem Gehalt von 25 mol-% Sm^{3+} auf 20 μs abgesunken. Aufgrund der geringen Emissionsintensität der Probe mit 50 mol-% Sm^{3+} und der schon sehr schnellen Abklingzeit für die Probe mit 25 mol-% Sm^{3+} wurden keine Abklingzeiten für die Proben mit 50 mol-% Sm^{3+} und der reinen $\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ -Verbindung bestimmt. In Tab. 5-11 sind die Werte der bestimmten Abklingzeiten für τ_1 , τ_2

und τ_x sowie deren prozentualer Anteil und die Güte der Anpassung aufgeführt. Beim Vergleich zeigt sich, dass mit steigendem Sm^{3+} -Gehalt der Anteil an der kürzeren Abklingzeit τ_1 zunimmt.

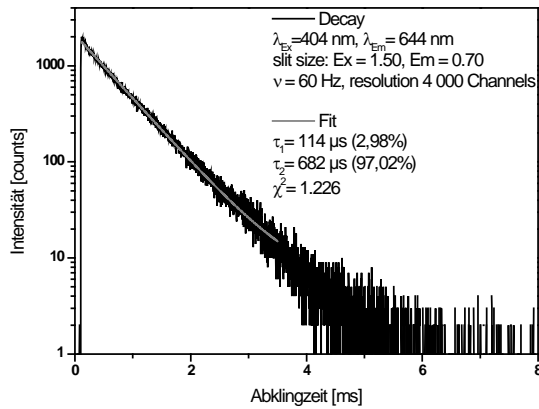


Abb. 5.89 Abklingkurve und Ausgleichsgerade von $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ mit 1 mol-% Sm^{3+} .

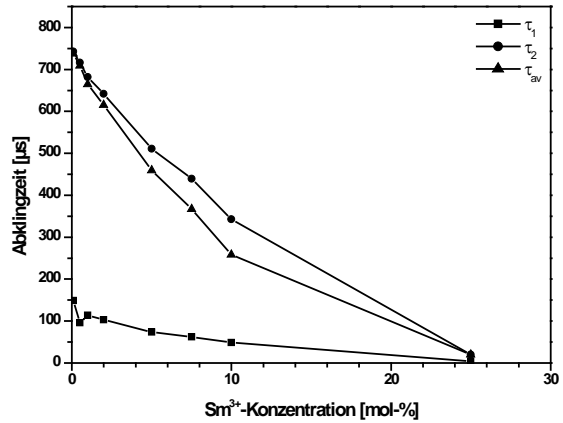


Abb. 5.90 Vergleich der Abklingzeiten der Konzentrationsreihe $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ mit 0,1 bis 25 mol-% Sm^{3+} .

Tab. 5-11 Abklingzeiten der Proben der Konzentrationsreihe $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ mit 0,1 bis 100 mol-% Sm^{3+} ($\lambda_{\text{Ex}} = 404 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Em}} = 644 \text{ nm}$).

Probennummer	Eu^{3+} -Konz. [mol-%]	τ_1 [μs]	Anteil τ_1 [%]	τ_2 [μs]	Anteil τ_2 [%]	τ_x [μs]	χ^2 -Wert
HEL-2007-HB-115	0,1	149	1	743	99	738	1,161
HEL-2007-HB-116	0,5	96	1	716	99	709	1,187
HEL-2007-HB-117	1	114	3	682	97	665	1,226
HEL-2007-HB-118	2	103	5	642	95	615	1,199
HEL-2007-HB-119	5	74	12	511	88	459	1,106
HEL-2007-HB-120	7,5	62	19	439	81	367	1,288
HEL-2007-HB-121	10	49	29	343	71	258	1,283
HEL-2007-HB-122	25	18	72	19	23	34	1,336

5.4.5 Vergleich der Emissionsspektren

Um die Unterschiede der oben diskutierten Emissionsspektren von Gd_2WO_6 , $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ und $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ zu verdeutlichen, sind diese in Abb. 5.91 jeweils mit 50 mol-% Eu^{3+} und 1 mol-% Sm^{3+} aufgetragen. Für beide Dotierungen ist die Abnahme in der Linienbreite von Gd_2WO_6 über $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ hin zu $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ gut erkennbar. Diese Linienverbreiterung ist abhängig von den vorhandenen Atomlagen im Kristallgitter. So sind im Gd_2WO_6 drei verschiedene, im $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ zwei unterschiedliche und im $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ nur eine Punktlage vorhanden. Auch wenn die $4f$ - $4f$ -Intrakonfigurationsübergänge als durch die $5s$ - und $5p$ -Orbitale gut abgeschirmt beschrieben werden, ist der Einfluss des Kristallfeldes jedoch nicht zu vernachlässigen. Es resultiert nicht wie z.B. bei den $4f^{n-1}5d^1 \rightarrow 4f^n$ Übergängen (Eu^{2+} - bzw. Ce^{3+} -Lumineszenz) in einer deutlichen Verschiebung der Emission mit Änderung des Kristallfeldes, sondern es kommt vor allem zu unterschiedlichen Aufspaltungen der Emissionslinien. Die Kovalenz des Wirtsgitters hat auf das Emissionsspektrum einen nur sehr geringen Einfluss. Sie ist hauptsächlich für die Lage der CT-Bande und die Übergangswahrscheinlichkeit der $4f$ - $4f$ -Übergänge im Absorptions- und Anregungsspektrum entscheidend.

Vergleicht man nun noch die Koordinationspolyeder aus Kapitel 5.1 des Aktivators in den drei untersuchten Wirtsgittern, so fällt auf, dass im Gd_2WO_6 nicht nur drei verschiedene Punktlagen des Gadoliniums mit der Koordinationszahl 8 vorhanden sind, sondern auch neben den $\{\text{WO}_6\}$ -Oktaedern, freie Sauerstoffatome an das Zentralatom koordinieren. Durch diese beiden unterschiedlichen Liganden mit unterschiedlicher elektronischer Struktur kommt es hauptsächlich zu der großen Aufspaltung der Emissionslinien im Gd_2WO_6 . Im $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ sind immer noch zwei verschiedene kristallographische Lagen vorhanden, die zwar beide von $\{\text{WO}_6\}$ -Oktaedern umgeben sind, jedoch die Koordinationszahl von Gd1 und Gd2 mit 8 und 9 unterschiedlich ist. Dieses führt ebenfalls zu einer deutlichen Linienverbreiterung, jedoch mit einer geringeren Aufspaltung als im Gd_2WO_6 . Die Linienverbreiterung und -aufspaltung ist im $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ für Europium und Samarium am geringsten, was aus der nur einen verfügbaren Atomlage sowie durch die Koordination von $\{\text{WO}_4\}$ -Tetraedern zum Zentralion resultiert.

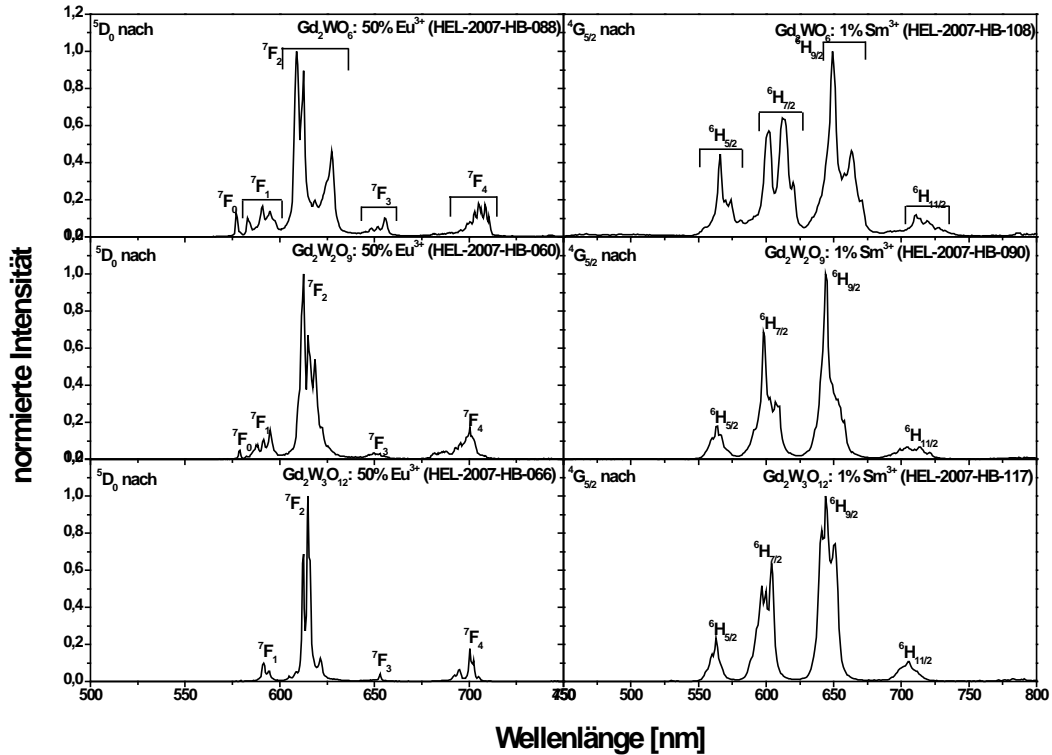


Abb. 5.91 Vergleich der Emissionsspektren von Gd_2WO_6 , $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ und $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ mit a) 50 mol-% Eu^{3+} ($\lambda_{\text{Ex}} = 465 \text{ nm}$) und b) 1 mol-% Sm^{3+} ($\lambda_{\text{Ex}} = 404 \text{ nm}$).

Die Analyse des ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ -Überganges der Eu^{3+} -Verbindungen zeigt, dass die Intensität des Überganges von Gd_2WO_6 über $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ zu $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ abnimmt. Dieser Übergang ist laut Auswahlregeln sowohl elektrisch dipol als auch magnetisch dipol verboten und gibt Aufschluss darüber, ob Eu^{3+} mehr als eine Platzsymmetrie im Kristallgitter besitzt. Die Abnahme des ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ -Überganges stimmt mit den vorhandenen Atomlagen 3, 2 und 1 für Gd_2WO_6 , $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ und $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ überein.^[22] Bei dem ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ -Übergang handelt es sich um einen magnetisch dipolerlaubten Übergang. Dieser ist vergleichsweise wenig empfindlich, verglichen zum ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ -Übergang, gegenüber dem Kristallfeld und wird dadurch häufig als Referenzübergang verwendet. Der ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ -Übergang des Europiums ist in allen drei Verbindungen hypersensitiv. D.h. das Europium besitzt in allen drei Wirtsgittern eine nicht inversionssymmetrische ungerade Punktlage, so dass die Auswahlregeln gelockert werden und der ansonsten elektrisch dipol verbotene Übergang zu einem erzwungenen elektrischen Dipolübergang führt. Bei der Relaxation aus dem angeregten ${}^5\text{D}_0$ -Niveau in den ${}^7\text{F}_3$ -Zustand handelt es sich um einen schwach magnetisch dipolerlaubten und beim ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ -Übergang um einen erzwungenen, schwach elektrisch dipolerlaubten Übergang.

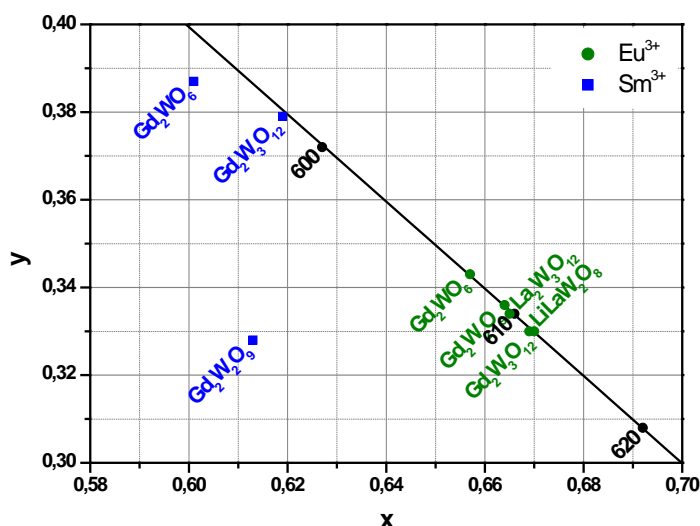


Abb. 5.92 Eintrag der ermittelten Farbkoordinaten in das Farbdiagramm nach C.I.E. 1931.

Die Emission von Sm^{3+} in den Wolframatwirtsgittern erfolgt aus dem angeregten $^4\text{G}_{5/2}$ -Zustand in die $^6\text{H}_j$ -Niveaus des Grundzustandes. Beim $^5\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$ -Übergang handelt es sich um einen magnetisch dipolerlaubten und beim $^5\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$ -Übergang um einen teilweise magnetisch dipolerlaubten und einem schwach erzwungenen elektrischen Dipolübergang. Der dritte elektronische Übergang in das $^6\text{H}_{9/2}$ -Niveau bei 644 nm ist ein erlaubter elektrischer Dipolübergang, dessen Intensität durch den Einbau auf einen Platz mit ungerader/niedriger Symmetrie erhöht werden kann.

Die Eintragung der berechneten Farbkoordinaten der diskutierten Verbindungen aus Abb. 5.92 in das Farbdiagramm der C.I.E. von 1931 gibt die resultierende rote Farbe für die Eu^{3+} -Wolframate um 610 nm wieder, welche auf dem Rand des Farbraumes liegen und somit mit den Spektralfarben übereinstimmen. Die Samariumwolframate sind leicht orange verschoben und besitzen eine nicht so enge Verteilung wie die Europiumwolframate. Gd_2WO_6 und $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ liegen ebenfalls nahe an den Spektralfarben zwischen 595 und 600 nm, $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ liegt etwas oberhalb von 600 nm weiter im Inneren des Farbraumes.

Die in Tab. 5-12 zusammengefassten Lumenäquivalente der diskutierten Europium und Samarium aktivierten Wolframate zeigen für alle Eu^{3+} -Verbindungen ein größeres Lumenäquivalent als für die Sm^{3+} dotierten Proben. Die geringeren Werte der Sm^{3+} -Verbindungen sind auf die intensiven Übergänge von $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$ bei ca. 650 nm zurückzuführen. Da in diesem Bereich die Augenempfindlichkeit stark abnimmt, macht sich eine Verschiebung im Emissionsspektrum zu längeren Wellenlängen stark im Lumenäquivalent bemerkbar.

Tab. 5-12 Vergleich der berechneten Lumenäquivalente (LE) für die diskutierten Wirtsgitter dotiert mit Eu^{3+} und Sm^{3+} .

Wirtsgitter	LE (Eu^{3+}) [lm/W]	LE (Sm^{3+}) [lm/W]
LiLaW_2O_8	270	-
Gd_2WO_6	271	242
$\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$	263	249
$\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$	269	238
$\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$	262	-

Literatur

- [1] V. B. Kravchenkov, *Zhurnal Strukturnoi Khimii* **1969**, *10*, 148.
- [2] M.I. Kay, B.C. Frazer, I. Almodovar, *Journal of Chemical Physics* **1964**, *40*, 504.
- [3] E. Guermen, E. Daniels, J. S. King, *Journal of Chemical Physics* **1971**, *55*, 1093.
- [4] R. D. Shannon, *Acta Crystallographica, Section A: Foundations of Crystallography* **1976**, *32*, 751.
- [5] J.E. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie - Prinzipien von Strukturen und Reaktivitäten*, 3 ed., de Gruyter, Berlin, New York, **2003**.
- [6] H. Li, G. Hong, S. Yue, *Zhongguo Xitu Xuebao* **1990**, *8*, 37.
- [7] X.-M. Han, Z.-B. Lin, Z.-S. Hu, G.-F. Wang, *Materials Research Innovation* **2002**, *6*, 118.
- [8] P.V. Klevtsov, L.P. Kozeeva, R. F. Klevtsova, *Phase Transition* **1992**, *21*, 127.
- [9] V.K. Trunov, V. K. Rybakov, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* **1974**, *19*, 347.
- [10] P.V. Klevtsov, L.Yu. Kharchenko, *Rost Kristallov* **1967**, *7*, 333.
- [11] H. Xinyang, L. Zhoubin, Z. Lizhen, C. Jiutong, W. Guofu, *Crystal Growth & Design* **2006**, *6*, 2271.
- [12] C. Chuanghung, W. Mingfang, L. Chishen, C. Tengchen, *Journal of Solid State Chemistry* **2007**, *180*, 619.
- [13] R.F. Klevtsova, N. V. Belov, *Kristallografiya* **1970**, *15*, 43.
- [14] A.V. Tyulin, V. A. Efremov, *Kristallografiya* **1987**, *32*, 371.
- [15] G. Blasse, G. J. Dirksen, *Journal of Solid State Chemistry* **1982**, *42*, 163.
- [16] K. S. Knight, *Mineralogical Magazine* **1992**, *56*, 399.
- [17] T.M. Polyanskaya, S.V. Borisov, N. V. Belov, *Doklady Akademii Nauk SSSR* **1970**, *193*, 83.
- [18] A.V. Tyulin, V. A. Efremov, *Kristallografiya* **1987**, *32*, 363.
- [19] Z. Zhijun, Z. Hui, D. Chengjun, Y. Julin, W. Xiaojun, X. Dingbang, C. Haohong, Z. Jingtai, *Journal of Alloys and Compounds* **2008**, *466*, 258.
- [20] V.A. Efremov, A.V. Tyulin, V. K. Trunov, *Kristallografiya* **1984**, *29*, 673.
- [21] A.V. Tyulin, V.A. Efremov, V. K. Trunov, *Kristallografiya* **1984**, *29*, 692.
- [22] V.A. Efremov, A.V. Tyulin, V.K. Trunov, O.V. Kudin, V.K. Yanovskii, V. I. Voronkova, *Kristallografiya* **1984**, *29*, 904.
- [23] G. Blasse, *The Journal of Chemical Physics* **1966**, *45*, 2356.
- [24] Y. Laligant, A. Le Bail, F. Goutenoire, *Journal of Solid State Chemistry* **2001**, *159*, 223.
- [25] S.V. Borisov, R. F. Klevtsova, *Kristallografiya* **1970**, *15*, 38.
- [26] P. Held, P. Becker, *Acta Crystallographica, Section E: Structure Reports online* **2008**, *64*, i29.
- [27] M. M. Rouanet, *Materials Research Bulletin* **1976**, *11*, 151.
- [28] D.H. Templeton, A. Zalkin, *Acta Crystallographica* **1963**, *16*, 762.
- [29] M. Gaertner, M.D. Abeln, A. Pring, M. Wilde, A. Reller, *Journal of Solid State Chemistry* **1994**, *111*, 128.
- [30] T. Gressling, H. Mueller-Buschbaum, *Zeitschrift fuer Naturforschung, B: Chemical Sciences* **1995**, *50*, 1513.
- [31] D.A. Woodcock, P. Lightfoot, C. Ritter, *Journal of Solid State Chemistry* **2000**, *149*, 92.
- [32] W.M. Yen, M. J. Weber, *Inorganic Phosphors - Compositions, Preparation and Optical Properties*, CRC Press, Boca Taton, Florida, **2004**.
- [33] G. Blasse, B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials, Vol. 1*, 1 ed., Springer Verlag, Berlin Heidelberg, **1994**.

- [34] L. G. v. Uitert, *Journal of Luminescence* **1971**, *4*, 1.
- [35] J.P.M. van Vliet, G. Blasse, L. H. Brixner, *Journal of Solid State Chemistry* **1988**, *76*, 160.
- [36] C.C. Torardi, C. Page, L.H. Brixner, G. Blasse, G. J. Dirksen, *Journal of Solid State Chemistry* **1987**, *69*, 171.
- [37] G. Blasse, G. J. Dirksen, *Chemical Physics Letters* **1982**, *85*, 150.
- [38] L.G. van Uitert, E.F. Dearborn, J. J. Rubin, *Journal of Chemical Physics* **1966**, *45*, 1578.
- [39] L.G. van Uitert, L. F. Johnson, *Journal of Chemical Physics* **1966**, *44*, 3514.
- [40] C.A. Kodaira, H.F. Brito, E.E.S. Teotonio, M.C.F.C. Felinto, O.L. Malta, G. E. S. Brito, *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2004**, *15*, 890.

6 Schlussfolgerung

In dieser Arbeit wurden die strukturellen und optischen Eigenschaften Europium und Samarium aktivierter Wolframatverbindungen mit der allgemeinen Zusammensetzung $M\text{LnW}_2\text{O}_8$, Ln_2WO_6 , $\text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$ und $\text{Ln}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ mit $M = \text{Li bis Cs}$ und $\text{Ln} = \text{Y, La bis Lu}$ mit Ausnahme von Pm untersucht. Die Herstellung der Proben erfolgte zum einen über eine Festkörperreaktion und zum anderen über die Verbrennung einer nasschemisch hergestellten Citratvorstufe. Der Vergleich beider Synthesewege lieferte identische Ergebnisse in den optischen Eigenschaften, jedoch ist es möglich, durch die Verwendung der Citratvorstufe die Phasenbildung bei niedrigeren Temperaturen zu erzielen.

Mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie wurden die Bildungsgrenzen der Scheelitstruktur (tetragonal; $I41/a\ S$; #88) für die Verbindung $M\text{LaW}_2\text{O}_8$ für $M = \text{Li, Na}$ und K und für LiLnW_2O_8 für $\text{Ln} = \text{La bis Eu}$ ermittelt. Im Falle von Ln_2WO_6 bildet sich eine monokline Phase der Raumgruppe $C\ 1\ 2/c\ 1$ (#15) von Sm bis Lu und bei Y aus. Für die Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$ konnte gezeigt werden, dass die monokline Phase mit der Raumgruppe $P\ 21/c$ (#14) für die Lanthanoide von Pr bis Gd gebildet werden. $\text{Ln}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ kristallisiert mit den Kationen für Ln von La bis Dy ebenfalls wie das Ln_2WO_6 in der monoklinen Raumgruppe $C\ 1\ 2/c\ 1$ (#15). Tab. 6-1 veranschaulicht die Bildungsgrenzen der oben genannten Wolframatverbindungen, die für die weiteren optischen Charakterisierungen ausgewählt wurden.

Tab. 6-1 Darstellung der Bildungsgrenzen der untersuchten Wolframatverbindungen

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	
LiLnW_2O_8	← Triklin →															
Ln_2WO_6					← Monoklin →											
$\text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$			← Monoklin →													
$\text{Ln}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$	← Monoklin →															

Die Verbindungen der Zusammensetzungen $M\text{LaW}_2\text{O}_8$ ($M = \text{Li bis Cs}$), Gd_2WO_6 , $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$, $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ und $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ wurden als Wirtsgitter für Eu^{3+} und Gd_2WO_6 , $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ und $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ für den Einbau von Sm^{3+} ausgewählt.

Die Auswertung der Reflexionsspektren lieferte für alle untersuchten reinen Lanthanoidwolframate starke Absorptionslinien der $4f$ - $4f$ -Intrakonfigurationsübergänge. Die ansonsten paritätsverbotenen Übergänge im sichtbaren Spektralbereich erreichen einen Reflexionsgrad von bis zu 10%, welche für die starke Färbung der Proben verantwortlich

sind. Im Vergleich der untersuchten Wirtsgitter zeigten die Verbindungen Ln_2WO_6 und $\text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Y}$ und Lu) eine Rotverschiebung der Wolframatabsorptionsbande von 60 nm. Die Rotverschiebung der Absorptionsbande wird durch die unterschiedliche Koordination der Wolframatompolyedern von $\{\text{WO}_4\}$ -Tetraedern im LiLnW_2O_8 und $\text{Ln}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ zu $\{\text{WO}_6\}$ -Oktaedern im Ln_2WO_6 und $\text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$ hervorgerufen. Die sukzessive Substitution der Lanthan- und Gadoliniumverbindungen durch Eu^{3+} und Sm^{3+} von 0 bis 100 mol-% lieferte eine deutliche Erhöhung des Absorptionsquerschnitts bis zu einem Reflexionsgrad von 60% für LiEuW_2O_8 beim ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ -Übergang bei 465 nm. Im $\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ beträgt der Reflexionsgrad bei 404 nm sogar nur 30% am ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{3/2}, {}^4\text{F}_{7/2}, {}^4\text{L}_{13/2}$ -Übergang.

Anregungsspektren der Verbindungen MLaW_2O_8 mit 50 mol-% Eu^{3+} ($\text{M} = \text{Li}$ bis Cs) zeigten in Abhängigkeit des Kationenradius eine Zunahme der Intensität der CT-Bande im Verhältnis zu den $4f-4f$ -Übergängen von Li über $\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ bis hin zu Cs . Zum einen ist dies auf einen strukturellen Wechsel zwischen den Verbindungen mit K und Rb , zum anderen auf die Größe des Kations und der daraus resultierenden Bindungsstärke zurückzuführen. Des Weiteren steigt die Alkalität des Wirtsgitters mit zunehmendem Kationenradius und erleichtert den Ladungstransfer auf das Eu^{3+} -Ion. Der Vergleich der Anregungsspektren von Gd_2WO_6 , $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ und $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ mit je 50 mol-% Eu^{3+} und 1 mol-% Sm^{3+} zeigte, wie schon bei den Reflexionsspektren beobachtet, für die Verbindungen Gd_2WO_6 und $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ eine rot verschobene CT-Bande. Gut zu erkennen ist die unterschiedliche Aufspaltung der Intrakonfigurationsübergänge von Eu^{3+} und Sm^{3+} , abhängig von den verfügbaren kristallographischen Lagen. So weist das Anregungsspektrum von Gd_2WO_6 mit 50 mol-% Eu^{3+} deutlich verbreiterte Linien im Vergleich zum $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ auf, da im Gd_2WO_6 drei und im $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ nur eine Punktlage im Kristallgitter verfügbar ist.

Im Hinblick auf den Einsatz von Eu^{3+} bzw. Sm^{3+} aktivierten Wolframatabverbindungen als Konvertermaterial für warm-weiße LEDs wurde für die Charakterisierung der Emissionsspektren die Anregung am ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ -Übergang bei 465 nm für Eu^{3+} und bei 404 nm am ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{3/2}, {}^4\text{F}_{7/2}, {}^4\text{L}_{13/2}$ für Sm^{3+} gewählt. Die Aufspaltung und energetische Lage der Emissionslinien zeigte eine deutliche Abhängigkeit von der kristallographischen Lage und Koordination der Eu^{3+} -Ionen im Wirtsgitter. Wie schon bei den Anregungsspektren beobachtet, zeigte Eu^{3+} eine deutliche Linienverbreiterung und -aufspaltung im Gd_2WO_6 . Diese Effekte nahmen über $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ zu $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ mit steigender Kristallsymmetrie, hin ab. Der Vergleich von Emissionsintegralen und

Abklingzeiten einer Konzentrationsreihe eines Systems lieferte einen direkten Zusammenhang zwischen maximaler Lichtausbeute und Quantenausbeute unter Berücksichtigung der konzentrationsbedingten Löschung. Es wurde gezeigt, dass LiLaW_2O_8 mit Eu^{3+} die höchsten Lichtausbeuten im Vergleich zu den Verbindungen mit Na, K, Rb, und Cs liefert. So konnte die optimale Konzentration im LiLaW_2O_8 für Eu^{3+} auf 50 mol-% durch Vergleich von Lichtausbeute und Abklingzeit bestimmt werden. Für die Verbindungen von Gd_2WO_6 , $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$, $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ und $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ wurden optimale Dotierungskonzentrationen von jeweils 40 mol-% ermittelt. Maximale Quantenausbeuten von 90% wurden für die Verbindungen LiLaW_2O_8 mit 50 mol-% Eu^{3+} und $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ mit 40 mol-% Eu^{3+} mit Abklingzeiten des Aktivators von 504 und 536 μs bestimmt. Analog zum Eu^{3+} zeigte sich eine Zunahme der Linienverbreiterung und -aufspaltung für die Aktivierung mit Sm^{3+} , ausgehend von $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ über $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ hin zu Gd_2WO_6 . Optimale Dotierungsgrade für Sm^{3+} konnten durch den Vergleich der Emissionsintegrale und der Abklingzeiten mit 2 mol-% für Gd_2WO_6 und 1 mol-% für $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ und $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ ermittelt werden. Die gemittelten Abklingzeiten betragen 862, 851 und 665 μs für die optimalen Sm^{3+} -Konzentrationen in Gd_2WO_6 , $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ und $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$.

Für den Einsatz zur Lichtkonversion in blauen LEDs zeigten LiLaW_2O_8 mit 50 mol-% Eu^{3+} und $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ mit 40 mol-% Eu^{3+} aufgrund ihres hohen Absorptionsquerschnitts und der hohen Quantenausbeute von bis zu 90% die besten Voraussetzungen. Untersuchungen zum Temperaturverhalten, der Langzeitstabilität unter hohen Photonenströmen und der Konversionseffizienz des blau emittierten zu rot konvertierten Lichts müssen folgen, um endgültige Aussagen über die Verwendung treffen zu können. Abschließend kann gesagt werden, dass es durch den Einbau von Eu^{3+} und Sm^{3+} in Wolframatwirtsgitter gelingt, die Auswahlregeln der ansonsten schwachen paritätsverbotenen $4f-4f$ -Intrakonfigurationsübergänge zu lockern. Dadurch können hohe Absorptionen der $4f-4f$ -Übergänge mit hohen Quantenausbeuten realisiert werden.

7 Anhang

7.1 Kristalldaten

7.1.1 MgWO₄

ICSD #20470

Chem Name	Magnesium Tungstate						
Structured	Mg W O4						
Sum	Mg1 O4 W1						
ANX	ABX4						
D(calc)	6.93						
Title	The crystal structure of the monoclinic form of magnesium tungstate Mg W O4						
Author(s)	Kravchenko, V.B.						
Reference	Zhurnal Strukturnoi Khimii (Issue-No. from 1981) (1969), 10, 148-149						
Unit Cell	4.68	5.66	4.92	90.	90.333	90.	
Vol	130.32						
Z	2						
Space Group	P 1 2/c 1						
SG Number	13						
Cryst Sys	monoclinic						
Pearson	mP12						
Wyckoff	g2 f e						
R Value	0.111						
Red Cell	P 4.68 4.92 5.66 89.999 89.999 90.333 130.323						
Trans Red	1.000 0.000 0.000 / 0.000 0.000 1.000 / 0.000 -1.000 0.000						
Atom #	OX	SITE	x	y	z	SOF	H
Mg 1	+2	2 f	0.5	0.6592	0.25	1.	0
W 1	+6	2 e	0	0.1818	0.25	1.	0
O 1	-2	4 g	0.221	0.101	0.93	1.	0
O 2	-2	4 g	0.266	0.384	0.391	1.	0

7.1.2 CaWO₄		ICSD #60550							
Chem Name	Calcium Tungstate								
Structured	Ca (W O4)								
Sum	Ca1 O4 W1								
ANX	ABX4								
Min Name	Scheelite								
D(calc)	6.38								
Title	High pressure crystal chemistry of scheelite-type tungstates and molybdates								
Author(s)	Hazen, R.M.;Finger, L.W.;Mariathasan, J.W.E.								
Reference	Journal of Physics and Chemistry of Solids (1985), 46(2), 253-263								
Unit Cell	5.174(3)	5.174(3)	11.197(5)	90.	90.	90.			
Vol	299.75								
Z	4								
Space Group	I 41/a Z								
SG Number	88								
Cryst Sys	tetragonal								
Pearson	tI24								
Wyckoff	f b a								
R Value	0.031								
Red Cell	I 5.174 5.174 6.687 112.756 112.756 89.999 149.873								
Trans Red	1.000 0.000 0.000 / 0.000 -1.000 0.000 / -0.500 0.500 -0.500								
Atom #	OX	SITE	x	y	z	SOF	H	ITF(B)	
Ca 1	+2	4 b	0	0.2	0.625	1	0.	1.07(11)	
W 1	+6	4 a	0	0.25	0.125		1.	00.75(5)	
O 1	-2	16 f	0.1518(20)	0.0047(21)	0.2183(26)		1.	00.99(21)	

7.1.3 SrWO₄**ICSD #23701**

Chem Name	Strontium Tungstate							
Structured	Sr W O4							
Sum	O4 Sr1 W1							
ANX	ABX4							
D(calc)	6.35							
Title	Crystal Structure Refinement of Sr Mo O4, Sr W O4, Ca Mo O4, and Ba W O4 by Neutron Diffraction							
Author(s)	Guermen, E.;Daniels, E.;King, J.S.							
Reference	Journal of Chemical Physics (1971), 55, 1093-1097							
Unit Cell	5.4168	5.4168	11.951	90.	90.	90.		
Vol	350.66							
Z	4							
Space Group	I 41/a S							
SG Number	88							
Cryst Sys	tetragonal							
Pearson	tI24							
Wyckoff	f b a							
Red Cell	I 5.416 5.416 7.097 112.432 112.432 89.999 175.331							
Trans Red	1.000 0.000 0.000 / 0.000 -1.000 0.000 / -0.500 0.500 -0.500							
Atom #	OX	SITE	x	y	z	SOF	H	ITF(B)
Sr 1	+2	4 b	0	0	0.5	1.	0	0.18
W 1	+6	4 a	0	0	0	1.	0	0.345
O 1	-2	16 f	0.2362(5)	0.1395(5)	0.0818(2)	1.	0	0.595

7.1.4 BaWO₄ ICSD #16165

Chem Name	Barium Tungstate								
Structured	Ba W O4								
Sum	Ba1 O4 W1								
ANX	ABX4								
D(calc)	6.38								
Title	Crystal Structure Refinement of Sr Mo O4, Sr W O4, Ca Mo O4, and Ba W O4 by Neutron Diffraction								
Author(s)	Guermen, E.;Daniels, E.;King, J.S.								
Reference	Journal of Chemical Physics (1971), 55, 1093-1097								
Unit Cell	5.6134 5.6134 12.72 90. 90. 90.								
Vol	400.81								
Z	4								
Space Group	I 41/a S								
SG Number	88								
Cryst Sys	tetragonal								
Pearson	tI24								
Wyckoff	f b a								
Red Cell	I 5.613 5.613 7.496 111.985 111.985 89.999 200.405								
Trans Red	1.000 0.000 0.000 / 0.000 -1.000 0.000 / -0.500 0.500 -0.500								
Atom #	OX	SITE	x	y	z	SOF	H	ITF(B)	
Ba 1	+2	4 b	0	0	0.5	1.	0	0.787	
W 1	+6	4 a	0	0	0	1.	0	0.649	
O 1	-2	16 f	0.2332(6)	0.1227(5)	0.0781(2)	1.	0	1.116	

7.1.5 LiNdW₂O₈ ICSD #155721

Chem Name	Lithium Neodymium Bis(tungstate)						
Structured	Li Nd (W O4)2						
Sum	Li1 Nd1 O8 W2						
ANX	ABX4						
D(calc)	6.83						
Title	Growth, structure and spectral characterization of Li Nd (W O4)2						
Author(s)	Huang Xinyang;Lin Zhoubin;Zhang Lizhen;Chen Jiutong;Wang Guofu						
Reference	Crystal Growth and Design (2006), 6(10), 2271-2274						
Unit Cell	5.2525 5.2525 11.397 90. 90. 90.						
Vol	314.43						
Z	2						
Space Group	I 41/a Z						
SG Number	88						
Cryst Sys	tetragonal						
Pearson	tI24						
Wyckoff	f b a						
R Value	0.0786						
Red Cell	I 5.252 5.252 6.802 112.712 112.712 89.999 157.215						
Trans Red	1.000 0.000 0.000 / 0.000 -1.000 0.000 / -0.500 0.500 -0.500						
Atom #	OX	SITE	x	y	z	SOF	H
W 1	+6	4 b	0.5	0.750	0.125	1.	0
Nd 1	+3	4 a	0	0.250	0.125	0.5	0
Li 1	+1	4 a	0	0.250	0.125	0.5	0
O 1	-2	16 f	0.7365	0.5976	0.0377	1	0

7.1.6 LiEuW₂O₈ ICSD #249456

Chem Name	Europium Lithium Bis(tungstate(VI))							
Structured	Eu Li (W O4)2							
Sum	Eu1 Li1 O8 W2							
ANX	ABC2X8							
D(calc)	7.1							
Title	Structural, spectroscopic and photoluminescence studies of LiEu(WO ₄) _{2-x} (MoO ₄) _x as a near-UV convertible phosphor							
Author(s)	Chiu Chuanghung;Wang Mingfang;Lee Chishen;Chen Tengchen							
Reference	Journal of Solid State Chemistry (2007), 180(2), 619-627							
Unit Cell	10.4287(3) 5.2079(1) 6.7350(2) 112.764(5) 112.716(3) 89.930(3)							
Vol	306.37							
Z	2							
Space Group	P -1							
SG Number	2							
Cryst Sys	triclinic							
Pearson	aP24							
Wyckoff	i12							
Red Cell	P5.207 6.733 9.993 94.032 105.040 112.731 306.373							
Trans Red	0.000 -1.000 0.000 / 0.000 1.000 1.000 / -1.000 0.000 -1.000							
Atom #	OX	SITE	x	y	z	SOF	H	
Eu 1	+3	2 i	-0.06259	0.12652	0.25164	0.5	0	
W 1	+6	2 i	0.19294	0.6306	0.25577	1.0	0	
W 2	+6	2 i	0.69362	0.62436	0.25664	1.0	0	
Li 1	+1	2 i	0.42128	0.10796	0.23874	0.5	0	
O 1	-2	2 i	0.22715	0.76714	0.05314	1.0	0	
O 2	-2	2 i	0.33682	0.44161	0.43091	1.0	0	
O 3	-2	2 i	0.11277	0.87877	0.42834	1.0	0	
O 4	-2	2 i	0.02332	0.2345	0.03718	1.0	0	
O 5	-2	2 i	0.60895	0.30841	0.10573	1.0	0	
O 6	-2	2 i	0.63664	0.91099	0.45619	1.0	0	
O 7	-2	2 i	0.83592	0.44488	0.41737	1.0	0	
O 8	-2	2 i	0.71938	0.95998	0.1958	1.0	0	
Li 2	+1	2 i	-0.06259	0.12652	0.25164	0.5	0	
Eu 2	+3	2 i	0.42128	0.10796	0.23874	0.5	0	

7.1.7 NaLaW₂O₈ ICSD #66090

Chem Name	Sodium Lanthanum Bis(tungstate)							
Structured	Na La (W O4)2							
Sum	La1 Na1 O8 W2							
ANX	ABX4							
D(calc)	6.56							
Title	Crystal study of NaLn(WO4)2 (Ln= La, Pr, Nd)							
Author(s)	Li, H.;Hong, G.;Yue, S.							
Reference	Zhongguo Xitu Xuebao (1990), 8, 37-41							
Unit Cell	5.349	5.349	11.628	90.	90.	90.		
Vol	332.7							
Z	2							
Space Group	I 41/a Z							
SG Number	88							
Cryst Sys	tetragonal							
Pearson	tI24							
Wyckoff	f b a							
R Value	0.089							
Red Cell	I 5.349 5.349 6.936 112.680 112.680 89.999 166.349							
Trans Red	1.000 0.000 0.000 / 0.000 -1.000 0.000 / -0.500 0.500 -0.500							
Atom #	OX	SITE	x	y	z	SOF	H	ITF(U)
Na 1	+1	4 a	0	0.75	0.875	0.5	0	0
La 1	+3	4 a	0	0.75	0.875	0.5	0	0
W 1	+6	4 b	0.5	0.75	0.125	1.	0	0.005(1)
O 1	-2	16 f	0.737(2)	0.604(2)	0.041(1)	1.	0	0.011(2)

7.1.8 KLaW₂O₈ ICSD #95541

Chem Name	Potassium Lanthanum Bis(tungstate)							
Structured	K La (W O4) ₂							
Sum	K1 La1 O8 W2							
ANX	ABX4							
D(calc)	6.24							
Title	Structure of K La (W O4) ₂ with a novel isolated La polyhedron							
Author(s)	Han, X.-M.;Lin, Z.-B.;Hu, Z.-S.;Wang, G.-F.							
Reference	Materials Research Innovation (2002), 6, 118-121							
Unit Cell	5.447	5.447	12.080	90	90	90		
Vol	358.41							
Z	2							
Space Group	I 41/a Z							
SG Number	88							
Cryst Sys	tetragonal							
Pearson	tI24							
Wyckoff	f b a							
R Value	0.079							
Red Cell	I	5.447	5.447	7.163	112.345	112.345	89.999	179.206
Trans Red	1.000	0.000	0.000	/ 0.000	-1.000	0.000	/ -0.500	0.500 -0.500
Atom #	OX	SITE	x	y	z	SOF	H	ITF(U)
W 1	+6	4 a	0.	0.250	0.125	1.	0	0.008(2)
La 1	+3	4 b	0.5	0.750	0.125	0.5	0	0.003(3)
K 1	+1	4 b	0.5	0.750	0.125	0.5	0	0.08(6)
O 1	-2	16 f	0.241(2)	0.394(2)	0.439(1)	1.	0	0.019(3)

7.1.9 KYW₂O₈ ICSD #22352

Chem Name	Potassium Yttrium Bis(tungstate)								
Structured	K Y (W O4)2								
Sum	K1 O8 W2 Y1								
ANX	ABC2X8								
D(calc)	6.56								
Title	Crystal structure of K Y (W O4)2								
Author(s)	Borisov, S.V.;Klevtsova, R.F.								
Reference	Kristallografiya (1968), 13, 517-519								
Unit Cell	10.64	10.35	7.54	90.	130.5	90.			
Vol	631.39								
Z	4								
Space Group	C 1 2/c 1								
SG Number	15								
Cryst Sys	monoclinic								
Pearson	mS48								
Wyckoff	f5 e2								
R Value	0.136								
Red Cell	C 7.421 7.421 7.54 62.255 62.255 88.416 315.696								
Trans Red	-0.500 0.500 0.000 / -0.500 -0.500 0.000 / 0.000 0.000 1.000								
Atom #	OX	SITE	x	y	z	SOF	H	ITF(B)	
W 1	+6	8 f	0.1962(2)	0	0.2359(3)	1.	0	-0.19	
Y 1	+3	4 e	0	0.2725(7)	0.75	1.	0	0.21	
K 1	+1	4 e	0	0.692(4)	0.75	1.	0	2.5	
O 1	-2	8 f	0.122(5)	0.580(5)	0.174(9)	1.	0	0.57	
O 2	-2	8 f	0.029(4)	0.108(3)	0.976(7)	1.	0	-0.01	
O 3	-2	8 f	0.222(5)	0.342(4)	0.120(8)	1.	0	0.21	
O 4	-2	8 f	0.185(4)	0.927(4)	0.930(7)	1.	0	0.22	

7.1.10 Nd₂WO₆ ICSD #20105

Chem Name	Dineodymium Tungsten Oxide
Structured	Nd2 W O6
Sum	Nd2 O6 W1
ANX	AB2X6
D(calc)	7.56
Title	A new form of the Scheelite structural type: crystal structure of Nd2 W O6
Author(s)	Polyanskaya, T.M.;Borisov, S.V.;Belov, N.V.
Reference	Doklady Akademii Nauk SSSR (1970), 193, 83-86
Unit Cell	15.92 11.39 5.508 90. 92. 90.
Vol	998.15
Z	8
Space Group	I 1 2/c 1
SG Number	15
Cryst Sys	monoclinic
Pearson	mS72
Wyckoff	f8 e2
R Value	0.169
Red Cell	I 5.508 10.092 10.092 68.708 75.796 75.796 499.075
Trans Red	0.000 0.000 -1.000 / -0.500 -0.500 -0.500 / -0.500 0.500 -0.500

Atom #	OX	SITE	x	y	z	SOF	H	ITF(B)
W 1	+6	8 f	0.1531(1)	0.3526(2)	0.2145(5)	1	0	0.2
Nd 1	+3	4 e	0	0.6314(4)	0.25	1	0	0.4
Nd 2	+3	8 f	0.1731(2)	0.8845(3)	0.2859(6)	1	0	0.4
Nd 3	+3	4 e	0	0.1110(4)	0.25	1	0	0.3
O 1	-2	8 f	0.407(3)	0.519(5)	0.485(10)	1	0	0.3
O 2	-2	8 f	0.420(3)	0.261(5)	0.493(11)	1	0	0.3
O 3	-2	8 f	0.422(3)	0.035(5)	0.396(11)	1	0	0.7
O 4	-2	8 f	0.272(3)	0.053(4)	0.117(11)	1	0	0.4
O 5	-2	8 f	0.270(3)	0.205(5)	0.487(11)	1	0	0.1
O 6	-2	8 f	0.390(3)	0.222(5)	0.036(10)	1	0	0.7

7.1.11 Nd₂WO₆ ICSD #20934

Chem Name	Neodymium Tungstate
Structured	Nd2 W O6
Sum	Nd2 O6 W1
ANX	AB2X6
D(calc)	7.26
Title	The structure of a new modification of Nd2 S O6
Author(s)	Efremov, V.A.;Tyulin, A.V.;Trunov, V.K.
Reference	Kristallografiya (1984), 29, 673-676
Unit Cell	5.536(1) 9.231(1) 10.170(1) 90. 90. 90.
Vol	519.72
Z	4
Space Group	P 21 21 21
SG Number	19
Cryst Sys	orthorhombic
Pearson	oP36
Wyckoff	a9
R Value	0.033
Red Cell	P 5.536 9.231 10.17 90 90 90 519.716
Trans Red	1.000 0.000 0.000 / 0.000 1.000 0.000 / 0.000 0.000 1.000

Atom #	OX	SITE	x	y	z	SOF	H	ITF(B)
W 1	+6	4 a	0.0418(1)	0.0047(1)	0.1494(1)	1	0	0.31(3)
Nd 1	+3	4 a	0.5266(2)	0.2197(1)	0.3685(1)	1	0	0.40(3)
Nd 2	+3	4 a	0.0265(2)	0.3956(1)	0.0385(1)	1	0	0.46(3)
O 1	-2	4 a	0.187(2)	-0.137(1)	0.259(1)	1	0	0.8(4)
O 2	-2	4 a	-0.176(3)	0.051(1)	0.286(1)	1	0	0.4(3)
O 3	-2	4 a	0.306(3)	0.135(1)	0.178(1)	1	0	1.0(4)
O 4	-2	4 a	-0.072(3)	0.150(1)	0.026(1)	1	0	0.7(4)
O 5	-2	4 a	-0.218(2)	-0.111(1)	0.063(1)	1	0	1.1(4)
O 6	-2	4 a	0.251(3)	-0.089(1)	0.011(1)	1	0	0.4(4)

7.1.12 Gd₂WO₆ ICSD #62887

Chem Name	Digadolinium Hexaoxytungstate(VI) - Phase II							
Structured	Gd2 W O6							
Sum	Gd2 O6 W1							
ANX	AB2X6							
D(calc)	8.36							
Title	Polymorphism of oxytungstates Tr2 W O6. Analysis of structural type II (Gd2 W O6 and Gd2 Mo O6). Mechanism of structural change in Gd2 W O6 in the phase transition II <-> V.							
Author(s)	Tyulin, A.V.;Efremov, V.A.							
Reference	Kristallografiya (1987), 32, 371-377							
Unit Cell	16.380(2) 11.159(2) 5.420(2) 90. 107.63(2) 90.							
Vol	944.16							
Z	8							
Space Group	C 1 2/c 1							
SG Number	15							
Cryst Sys	monoclinic							
Pearson	mS72							
Wyckoff	f8 e2							
R Value	0.065							
Red Cell	C 5.42 9.909 9.909 68.529 75.504 75.504 472.08							
Trans Red	0.000 0.000 1.000 / -0.500 0.500 0.000 / -0.500 -0.500 0.000							
Atom #	OX	SITE	x	y	z	SOF	H	ITF(B)
Gd 1	+3	4 e	0.5	0.1084(1)	0.75	1.	0	0.55(3)
Gd 2	+3	4 e	0	0.1324(1)	0.75	1.	0	0.62(2)
Gd 3	+3	8 f	0.3282(1)	0.1156(1)	0.1155(2)	1.	0	0.62(2)
W 1	+6	8 f	0.1534(1)	0.1464(1)	0.4358(1)	1.	0	0.53(1)
O 1	-2	8 f	0.233(1)	0.052(1)	0.356(3)	1.	0	1.0(2)
O 2	-2	8 f	0.080(1)	0.034(1)	0.477(3)	1.	0	1.0(2)
O 3	-2	8 f	0.235(1)	0.206(1)	0.734(3)	1.	0	0.9(3)
O 4	-2	8 f	0.102(1)	0.220(1)	0.124(2)	1.	0	0.8(2)
O 5	-2	8 f	0.077(1)	0.263(2)	0.581(3)	1.	0	0.5(3)
O 6	-2	8 f	0.591(1)	0.016(1)	0.579(2)	1.	0	0.6(2)

7.1.13 Gd₂WO₆ ICSD #62888

Chem Name	Digadolinium Hexaoxytungstate(VI) - Phase V							
Structured	Gd2 W O6							
Sum	Gd2 O6 W1							
ANX	AB2X6							
D(calc)	8.19							
Title	Polymorphism of oxytungstates Tr2 W O6. Analysis of structural type II (Gd2 W O6 and Gd2 Mo O6). Mechanism of structural change in Gd2 W O6 in the phase transition II <-> V.							
Author(s)	Tyulin, A.V.;Efremov, V.A.							
Reference	Kristallografiya (1987), 32, 371-377							
Unit Cell	5.278(1) 9.116(2) 10.012(3) 90. 90. 90.							
Vol	481.72							
Z	4							
Space Group	P 21 21 21							
SG Number	19							
Cryst Sys	orthorhombic							
Pearson	oP36							
Wyckoff	a9							
R Value	0.036							
Red Cell	P 5.278 9.116 10.012 90 90 90 481.72							
Trans Red	1.000 0.000 0.000 / 0.000 1.000 0.000 / 0.000 0.000 1.000							
Comments	Temperature factors for all atoms as B eq.							
Atom #	OX	SITE	x	y	z	SOF	H	TF(B)
W 1	+6	4 a	0.0414(2)	0.0053(1)	0.1517(1)	1	0	0.85(2)
Gd 1	+3	4 a	0.5317(2)	0.2195(1)	0.3708(1)	1	0	0.94(2)
Gd 2	+3	4 a	0.0236(2)	0.3964(1)	0.0356(1)	1	0	0.91(2)
O 1	-2	4 a	0.188(3)	-0.136(2)	0.264(2)	1	0	0.9(3)
O 2	-2	4 a	-0.171(4)	0.052(2)	0.293(1)	1	0	0.9(3)
O 3	-2	4 a	-0.074(3)	0.155(2)	0.031(2)	1	0	1.4(3)
O 4	-2	4 a	0.313(3)	0.134(2)	0.180(1)	1	0	1.5(3)
O 5	-2	4 a	-0.227(3)	-0.110(2)	0.063(1)	1	0	1.3(4)
O 6	-2	4 a	0.246(3)	-0.093(2)	0.009(1)	1	0	0.7(3)

7.1.14 Er₂WO₆**ICSD #20938**

Chem Name	Erbium Tungstate
Structured	Er2 W O6
Sum	Er2 O6 W1
ANX	AB2X6
D(calc) 8.91	
Title	The crystal structure of orthorhombic Er2 W O6
Author(s)	Tyulin, A.V.;Efremov, V.A.;Trunov, V.K.
Reference	Kristallografiya (1984), 29, 692-696
Unit Cell	15.770(1) 10.524(1) 5.517(1) 90. 90. 90.
Vol	915.62
Z	8
Space Group	P b c a
SG Number	61
Cryst Sys	orthorhombic
PearsonoP72	
Wyckoff	c9
R Value	0.054
Red Cell	P 5.517 10.524 15.77 90 89.999 89.999 915.621
Trans Red	0.000 0.000 -1.000 / 0.000 1.000 0.000 / 1.000 0.000 0.000

Atom #	OX	SITE	x	y	z	SOF	H	ITF(B)
W 1	+6	8 c	0.3800(1)	0.3807(1)	0.1084(2)	1	0	0.69(2)
Er 1	+3	8 c	0.0624(1)	0.3583(1)	0.0976(2)	1	0	0.76(2)
Er 2	+3	8 c	0.2319(1)	0.1450(1)	0.0487(3)	1	0	0.81(2)
O 1	-2	8 c	0.396(2)	0.514(2)	-0.088(6)	1	0	1.6(5)
O 2	-2	8 c	0.452(2)	0.461(2)	0.391(5)	1	0	1.2(4)
O 3	-2	8 c	0.471(1)	0.286(2)	0.084(3)	1	0	0.5(3)
O 4	-2	8 c	0.267(2)	0.440(2)	0.178(6)	1	0	1.2(4)
O 5	-2	8 c	0.327(1)	0.272(2)	-0.164(4)	1	0	0.5(4)
O 6	-2	8 c	0.146(2)	0.229(2)	0.326(3)	1	0	0.8(4)

7.1.15 Er₂WO₆**ICSD #62345**

Chem Name	Dierbium Oxytungstate - Phase Iii							
Structured	Er2 W O6							
Sum	Er2 O6 W1							
ANX	AB2X6							
D(calc) 9.24								
Title	Polymorphism of oxytungstates Tr2WO6. Mechanism of structural changes of Er2WO6							
Author(s)	Tyulin, A.V.;Efremov, V.A.							
Reference	Kristallografiya (1987), 32, 363-370							
Unit Cell	7.576(2) 5.317(1) 11.316(1) 90. 104.48 90.							
Vol	441.35							
Z	4							
Space Group	P 1 2/c 1							
SG Number	13							
Cryst Sys	monoclinic							
PearsonmP36								
Wyckoff	g8 f e							
R Value	0.052							
Red Cell	P 5.317 7.576 11.316 104.48 90 90 441.347							
Trans Red	0.000 -1.000 0.000 / -1.000 0.000 0.000 / 0.000 0.000 -1.000							
Atom #	OX	SITE	x	y	z	SOF	H	ITF(B)
W 1	+6	4 g	0.2805(1)	0.2534(2)	0.3881(1)	1	0	0.32(1)
Er 1	+3	2 e	0	0.7374(3)	0.25	1	0	0.42(2)
Er 2	+3	2 f	0.5	0.6846(3)	0.25	1	0	0.38(2)
Er 3	+3	4 g	0.1997(1)	0.1907(1)	0.0782(1)	1	0	0.40(1)
O 1	-2	4 g	0.374(2)	0.147(2)	0.546(2)	1	0	1.3(3)
O 2	-2	4 g	0.516(2)	0.370(4)	0.392(2)	1	0	0.8(3)
O 3	-2	4 g	0.143(2)	0.528(3)	0.428(2)	1	0	0.3(2)
O 4	-2	4 g	0.289(2)	-0.13(3)	0.271(1)	1	0	0.9(3)
O 5	-2	4 g	0.063(2)	0.042(3)	0.397(2)	1	0	0.6(3)
O 6	-2	4 g	0.213(2)	0.461(3)	0.230(2)	1	0	0.6(3)

7.1.16 Er₂WO₆ ICSD #62346

Chem Name	Dierbium Oxytungstate - Phase V							
Structured	Er2 W O6							
Sum	Er2 O6 W1							
ANX	AB2X6							
D(calc) 8.86								
Title	Polymorphism of oxytungstates Tr2WO6. Mechanism of structural changes of Er2WO6							
Author(s)	Tyulin, A.V.;Efremov, V.A.							
Reference	Kristallografiya (1987), 32, 363-370							
Unit Cell	5.193(2) 8.991(2) 9.863(2) 90. 90. 90.							
Vol	460.51							
Z	4							
Space Group	P 21 21 21							
SG Number	19							
Cryst Sys	orthorhombic							
PearsonoP36								
Wyckoff	a9							
R Value	0.066							
Red Cell	P 5.193 8.991 9.863 90 90 90 460.506							
Trans Red	1.000 0.000 0.000 / 0.000 1.000 0.000 / 0.000 0.000 1.000							
Atom #	OX	SITE	x	y	z	SOF	H	
W 1	+6	4 a	0.400(4)	0.058(3)	0.1546(2)	1	0	
Er 1	+3	4 a	0.5363(5)	0.2192(3)	0.3727(2)	1	0	
Er 2	+3	4 a	0.0203(5)	0.3971(3)	0.0335(2)	1	0	
O 1	-2	4 a	0.187(5)	-0.143(3)	0.257(3)	1	0	
O 2	-2	4 a	-0.179(6)	0.038(3)	0.302(3)	1	0	
O 3	-2	4 a	0.309(9)	0.141(4)	0.177(4)	1	0	
O 4	-2	4 a	-0.077(6)	0.157(4)	0.041(3)	1	0	
O 5	-2	4 a	-0.221(6)	-0.116(4)	0.071(3)	1	0	
O 6	-2	4 a	0.228(8)	-0.086(6)	0.012(3)	1	0	

7.1.17 Yb₂WO₆**ICSD #20956**

Chem Name	Diytterbium Tungsten(VI) Oxide							
Structured	Yb2 W O6							
Sum	O6 W1 Yb2							
ANX	AB2X6							
D(calc)	9.34							
Title	The crystal structure of monoclinic Y2 W O6 and Yb2 W O6							
Author(s)	Efremov, V.A.;Tyulin, A.V.;Trunov, V.K.;Kudin, O.V.;Yanovskii, V.K.; Voronkova, V.I.							
Reference	Kristallografiya (1984), 29, 904-909							
Unit Cell	7.589(1) 5.334(1) 11.354(2) 90. 104.41(2) 90.							
Vol	445.15							
Z	4							
Space Group	P 1 2/c 1							
SG Number	13							
Cryst Sys	monoclinic							
Pearson	mP36							
Wyckoff	g8 f e							
R Value	0.029							
Red Cell	P 5.334 7.589 11.354 104.41 90 90 445.147							
Trans Red	0.000 -1.000 0.000 / -1.000 0.000 0.000 / 0.000 0.000 -1.000							
Atom #	OX	SITE	x	y	z	SOF	H	ITF(B)
W 1	+6	4 g	0.2810(1)	0.2530(1)	0.3882(1)	1	0	0.18(1)
Yb 1	+3	2 e	0	0.7375(2)	0.25	1	0	0.27(1)
Yb 2	+3	2 f	0.5	0.6843(2)	0.25	1	0	0.29(1)
Yb 3	+3	4 g	0.1995(1)	0.1897(1)	0.0784(1)	1	0	0.26(1)
O 1	-2	4 g	0.369(1)	0.150(2)	0.550(1)	1	0	0.3(2)
O 2	-2	4 g	0.515(1)	0.365(2)	0.390(1)	1	0	0.6(2)
O 3	-2	4 g	0.145(1)	0.520(2)	0.431(1)	1	0	0.3(2)
O 4	-2	4 g	0.292(1)	-0.016(2)	0.269(1)	1	0	0.3(2)
O 5	-2	4 g	0.062(1)	0.040(2)	0.397(1)	1	0	0.5(2)
O 6	-2	4 g	0.214(1)	0.466(2)	0.229(1)	1	0	0.6(2)

7.1.18 Lu₂WO₆ ICSD #161694

Chem Name	Dilutetium Tungstate							
Structured	Lu2 (W O6)							
Sum	Lu2 O6 W1							
ANX	AB2X6							
D(calc) 9.73								
Title	Structure refinement of Lu2 W O6 and luminescent properties of Eu(3+), Pr(3+) doped Lu2 W O6							
Author(s)	Zhang Zhijun;Zhang Hui;Duan Chengjun;Yuan Junlin;Wang Xiaojun;Xiong Dingbang;Chen Haohong;Zhao Jingtai							
Reference	Journal of Alloys Compd. (2008), 466, 258-263							
Unit Cell	7.5180(1) 5.2675(1) 11.2245(2) 90. 104.61(0) 90.							
Vol	430.13							
Z	4							
Space Group	P 1 2/c 1							
SG Number	13							
Cryst Sys	monoclinic							
PearsonmP36								
Wyckoff	g8 f e							
R Value	0.0747							
Red Cell	P 5.267 7.518 11.224 104.61 90 90 430.129							
Trans Red	0.000 -1.000 0.000 / -1.000 0.000 0.000 / 0.000 0.000 -1.000							
Atom #	OX	SITE	x	y	z	SOF	H	
W 1	+6	4 g	0.28044(7)	0.2545(3)	0.38723(12)	1	0	
Lu 1	+3	2 e	0	0.7387(4)	0.250	1	0	
Lu 2	+3	2 f	0.5	0.6842(4)	0.250	1	0	
Lu 3	+3	4 g	0.20084(19)	0.1885(3)	0.07840(13)	1	0	
O 1	-2	4 g	0.372(2)	0.129(3)	0.5515(16)	1	0	
O 2	-2	4 g	0.507(2)	0.401(3)	0.3933(13)	1	0	
O 3	-2	4 g	0.155(2)	0.523(3)	0.4462(16)	1	0	
O 4	-2	4 g	0.289(2)	-0.009(3)	0.2635(15)	1	0	
O 5	-2	4 g	0.080(2)	0.010(3)	0.3982(14)	1	0	
O 6	-2	4 g	0.192(2)	0.492(3)	0.2158(14)	1	0	

7.1.19 La₂W₂O₉ ICSD #93721

Chem Name	Dilanthanum Ditungstate - Alpha
Structured	La2 (W2 O9)
Sum	La2 O9 W2
ANX	A2B2X9
D(calc)	7.54
Title	Ab initio structure determination of lanthanum cyclo-tetratingstate alpha-(La2 W2 O9) from X-ray and neutron powder diffraction
Author(s)	Laligant, Y.;LeBail, A.;Goutenoire, F.
Reference	Journal of Solid State Chemistry (2001), 159, 223-227
Unit Cell	7.2489(1) 7.2878(1) 7.0435(1) 96.367(1) 94.715(1) 70.286(1)
Vol	347.73
Z	2
Space Group	P -1
SG Number	2
Cryst Sys	triclinic
Pearson	aP26
Wyckoff	i13
R Value	0.03
Red Cell	P 7.043 7.248 7.287 70.286 83.633 85.285 347.729
Trans Red	0.000 0.000 1.000 / -1.000 0.000 0.000 / 0.000 -1.000 0.000

Atom #	OX	SITE	x	y	z	SOF	H	ITF(B)
La 1	+3	2 i	0.8480(3)	0.7410(3)	0.1568(3)	1.	0	0.33(3)
La 2	+3	2 i	0.5837(3)	0.7297(3)	0.6258(3)	1.	0	0.57(3)
W 1	+6	2 i	0.6479(4)	0.2037(5)	0.8445(5)	1.	0	0.52(5)
W 2	+6	2 i	-0.0635(4)	0.2716(4)	0.2798(4)	1.	0	0.41(5)
O 1	-2	2 i	0.1900(4)	0.9065(4)	0.7250(4)	1.	0	0.85(5)
O 2	-2	2 i	0.0930(4)	0.4157(4)	0.1883(4)	1.	0	0.59(5)
O 3	-2	2 i	0.4630(4)	0.2918(4)	0.0204(4)	1.	0	0.72(4)
O 4	-2	2 i	0.1913(4)	0.0526(4)	0.1415(4)	1.	0	0.78(5)
O 5	-2	2 i	0.4738(4)	0.0969(4)	0.6830(4)	1.	0	0.48(4)
O 6	-2	2 i	0.2552(4)	0.5066(4)	0.6561(4)	1.	0	0.76(5)
O 7	-2	2 i	0.0942(4)	0.2237(4)	0.4919(4)	1.	0	0.93(5)
O 8	-2	2 i	0.1564(4)	0.7195(4)	0.0113(4)	1.	0	0.61(5)
O 9	-2	2 I	0.3510(4)	0.6481(4)	0.3426(4)	1.	0	0.76(4)

7.1.20 Pr₂W₂O₉**ICSD #16162**

Chem Name	Praseodymium Tungstate *								
Structured	Pr2 W2 O9								
Sum	O9 Pr2 W2								
ANX	A2B2X9								
D(calc)	7.82								
Title	The crystal structure of Pr2 W2 O9								
Author(s)	Borisov, S.V.;Klevtsova, R.F.								
Reference	Kristallografiya (1970), 15, 38-42								
Unit Cell	7.7	9.84	9.27	90.	106.5	90.			
Vol	673.45								
Z	4								
Space Group	P 1 21/c 1								
SG Number	14								
Cryst Sys	monoclinic								
Pearson	mP52								
Wyckoff	e13								
R Value	0.172								
Red Cell	P 7.7 9.27 9.84 89.999 89.999 106.5 673.446								
Trans Red	1.000 0.000 0.000 / 0.000 0.000 1.000 / 0.000 -1.000 0.000								
Atom #	OX	SITE	x	y	z	SOF	H	ITF(B)	
W 1	+6	4 e	0.4271(9)	0.2729(6)	0.0337(5)	1.	0	0.52	
W 2	+6	4 e	0.0715(9)	0.2505(6)	0.2368(5)	1.	0	0.46	
Pr 1	+3	4 e	0.2792(14)	0.9555(9)	0.0757(8)	1.	0	0.85	
Pr 2	+3	4 e	0.2299(14)	0.5522(9)	0.1537(3)	1.	0	0.84	
O 1	-2	4 e	0.257(16)	0.183(10)	0.142(8)	1.	0	1.4	
O 2	-2	4 e	0.529(14)	0.39(1)	0.171(8)	1.	0	-.3	
O 3	-2	4 e	0.586(14)	0.212(11)	0.421(8)	1.	0	0.4	
O 4	-2	4 e	0.556(12)	0.397(9)	0.605(7)	1.	0	0.7	
O 5	-2	4 e	0.275(13)	0.364(10)	0.366(9)	1.	0	2.3	
O 6	-2	4 e	0.240(14)	0.123(10)	0.424(8)	1.	0	1.3	
O 7	-2	4 e	0.988(14)	0.378(11)	0.089(9)	1.	0	0.7	
O 8	-2	4 e	-0.022(13)	0.074(10)	0.164(8)	1.	0	0	
O 9	-2	4 e	-0.078(14)	0.280(11)	0.341(8)	1.	0	1.1	

7.1.21 Nd₂W₂O₉ ICSD #241226

Chem Name	Dineodymium(III) Ditungstate(VI)							
Structured	Nd2 (W2 O9)							
Sum	Nd2 O9 W2							
ANX	A2B2X9							
D(calc)	8.01							
Title	Dineodymium(III) ditungstate(VI), Nd2 W2 O9							
Author(s)	Held, P.;Becker, P.							
Reference	Acta Crystallographica E , Structure Reports Online (2008), 64(6), i29-i29							
Unit Cell	7.6501(11) 9.8547(10) 9.2326(13) 90.00 107.538(11) 90.00							
Vol	663.68							
Z	4							
Space Group	P 1 21/c 1							
SG Number	14							
Cryst Sys	monoclinic							
Pearson	mP52							
Wyckoff	e13							
R Value	0.0369							
Red Cell	P 7.650 9.232 9.854 89.999 89.999 107.538 663.687							
Trans Red	1.000 0.000 0.000 / 0.000 0.000 1.000 / 0.000 -1.000 0.000							
Atom #	OX	SITE	x	y	z	SOF	H	
W 1	+6	4 e	0.57359(5)	0.72579(4)	-0.03462(4)	1	0	
W 2	+6	4 e	-0.07053(5)	0.75136(4)	0.26320(4)	1	0	
Nd 1	+3	4 e	0.28098(7)	0.95544(5)	0.07401(5)	1	0	
Nd 2	+3	4 e	0.22931(7)	0.55245(5)	0.15396(5)	1	0	
O 1	-2	4 e	-0.0113(10)	0.3795(7)	0.0941(7)	1	0	
O 2	-2	4 e	0.4920(10)	0.5969(7)	-0.1761(7)	1	0	
O 3	-2	4 e	0.7367(9)	0.8644(7)	0.1417(7)	1	0	
O 4	-2	4 e	0.7687(10)	0.6210(8)	0.0779(8)	1	0	
O 5	-2	4 e	0.0438(10)	0.5887(7)	0.3447(8)	1	0	
O 6	-2	4 e	0.0995(10)	0.7810(7)	0.1630(8)	1	0	
O 7	-2	4 e	0.4449(9)	0.8935(6)	-0.1077(7)	1	0	
O 8	-2	4 e	0.4091(10)	0.7091(8)	0.0739(8)	1	0	
O 9	-2	4 e	-0.2605(10)	0.6904(8)	0.3610(7)	1	0	

7.1.22 Eu₂W₃O₁₂ ICSD #15877

Chem Name	Europium Tungstate								
Structured	Eu2 (W O4)3								
Sum	Eu2 O12 W3								
ANX	A2B3X12								
D(calc)	7.36								
Title	Crystal structure of europium tungstate								
Author(s)	Templeton, D.H.;Zalkin, A.								
Reference	Acta Crystallographica (1,1948-23,1967) (1963), 16, 762-766								
Unit Cell	7.676(3)	11.463(3)	11.396(5)	90.	109.63(4)	90.			
Vol	944.46								
Z	4								
Space Group	C 1 2/c 1								
SG Number	15								
Cryst Sys	monoclinic								
Pearson	mS68								
Wyckoff	f8 e								
R Value	0.15								
Red Cell	C 6.897 6.897 11.396 100.773 100.773 112.384 472.228								
Trans Red	0.500 -0.500 0.000 / 0.500 0.500 0.000 / 0.000 0.000 1.000								
Atom #	OX	SITE	x	y	z	SOF	H	ITF(B)	
Eu 1	+3	8 f	0.3338(2)	0.3768(1)	0.4066(2)	1.	0	0	
W 1	+6	4 e	0	0.1318(2)	0.25	1.	0	0	
W 2	+6	8 f	0.1452(2)	0.3935(1)	0.0507(1)	1.	0	0	
O 1	-2	8 f	0.161(4)	0.045(3)	0.221(3)	1.	0	1.	
O 2	-2	8 f	0.132(4)	0.208(2)	0.388(3)	1.	0	0.7	
O 3	-2	8 f	0.222(3)	0.320(2)	0.195(2)	1.	0	0.4	
O 4	-2	8 f	0.359(3)	0.450(2)	0.038(2)	1.	0	0.3	
O 5	-2	8 f	0.053(4)	0.459(2)	0.423(3)	1.	0	0.8	
O 6	-2	8 f	0.448(4)	0.214(3)	0.058(3)	1.	0	1.2	
Lbl	Type	Beta11	Beta22	Beta33	Beta12	Beta13	Beta23		
Eu1	Eu3+	0.0022	-0.00117	0.00213	-0.00002	-0.0001	0		
W1	W6+	0.00143	-0.00089	0.00148	0	-0.00056	0		
W2	W6+	0.00055	-0.00117	0.00201	0.00013	-0.00018	0.00017		

7.1.23 Y₂W₃O₁₂ ICSD #90938

Chem Name	Diyttrium Tris(tungstate)								
Structured	Y2 (W O4)3								
Sum	O12 W3 Y2								
ANX	A2B3X12								
D(calc)	4.37								
Title	Negative thermal expansion in Y2 (W O4)3								
Author(s)	Woodcock, D.A.;Lightfoot, P.;Ritter, C.								
Reference	Journal of Solid State Chemistry (2000), 149, 92-98								
Unit Cell	10.070(1)	13.937(1)	9.980(1)	90.	90.	90.			
Vol	1400.65								
Z	4								
Space Group	P n c a								
SG Number	60								
Cryst Sys	orthorhombic								
Pearson	oP68								
Wyckoff	d8 c								
R Value	0.073								
Red Cell	P 9.98 10.07 13.937 90 90 90 1400.649								
Trans Red	0.000 0.000 1.000 / 1.000 0.000 0.000 / 0.000 1.000 0.000								
Atom #	OX	SITE	x	y	z	SOF	H	ITF(B)	
Y 1	+3	8 d	0.470(1)	0.381(1)	0.250(1)	1.	0	0.9(1)	
W 1	+6	4 c	0.25	0	0.475(1)	1.	0	0.4(2)	
W 2	+6	8 d	0.113(1)	0.357(1)	0.392(1)	1.	0	0.8(2)	
O 1	-2	8 d	0.089(1)	0.141(1)	0.066(1)	1.	0	1.8(2)	
O 2	-2	8 d	0.139(1)	0.065(1)	0.371(1)	1.	0	1.8(2)	
O 3	-2	8 d	0.016(1)	0.265(1)	0.319(1)	1.	0	2.1(2)	
O 4	-2	8 d	0.339(1)	0.416(1)	0.075(1)	1.	0	2.5(2)	
O 5	-2	8 d	0.066(1)	0.468(1)	0.324(1)	1.	0	2.1(2)	
O 6	-2	8 d	0.284(1)	0.337(1)	0.356(1)	1.	0	2.2(2)	

7.2 Ausgewählte Bindungslängen

7.2.1 MgWO₄ ICSD #20470

Atom 1	Atom 2	d [Å]	Atom 1	Atom 2	d [Å]
Mg 1	O 2	2,0287	W 1	O 2	1,8250
	O 2	2,0287		O 2	1,8250
	O 1	2,0844		O 1	1,9433
	O 1	2,0844		O 1	1,9433
	O 2	2,0872		O 1	2,0989
	O 2	2,0872		O 1	2,0989

7.2.2 CaWO₄ ICSD #60550

Atom 1	Atom 2	d [Å]	Atom 1	Atom 2	d [Å]
Ca 1	O 1	2,4362	W 1	O 1	1,7845
	O 1	2,4362		O 1	1,7845
	O 1	2,4362		O 1	1,7845
	O 1	2,4362		O 1	1,7845
	O 1	2,4811			
	O 1	2,4811			
	O 1	2,4811			
	O 1	2,4811			

7.2.3 SrWO₄ ICSD #23701

Atom 1	Atom 2	d [Å]	Atom 1	Atom 2	d [Å]
Sr 1	O 1	2,5795	W 1	O 1	1,7787
	O 1	2,5795		O 1	1,7787
	O 1	2,5795		O 1	1,7787
	O 1	2,5795		O 1	1,7787
	O 1	2,6098			
	O 1	2,6098			
	O 1	2,6098			
	O 1	2,6098			

7.2.4 BaWO₄ ICSD #23702

Atom 1	Atom 2	d [Å]	Atom 1	Atom 2	d [Å]
Sr 1	O 1	2,7383	W 1	O 1	1,7818
	O 1	2,7383		O 1	1,7818
	O 1	2,7383		O 1	1,7818
	O 1	2,7383		O 1	1,7818
	O 1	2,7777			
	O 1	2,7777			
	O 1	2,7777			
	O 1	2,7777			

7.2.5 NaLaW₂O₈ ICSD #66090

Atom 1	Atom 2	d [Å]	Atom 1	Atom 2	d [Å]
Na 1 / La 1	O 1	2,5129	W 1	O 1	1,7807
	O 1	2,5129		O 1	1,7807
	O 1	2,5129		O 1	1,7807
	O 1	2,5129		O 1	1,7807
	O 1	2,5532			
	O 1	2,5532			
	O 1	2,5532			
	O 1	2,5532			

7.2.6 KLaW₂O₈ ICSD #95541

Atom 1	Atom 2	d [Å]	Atom 1	Atom 2	d [Å]
K 1 / La 1	O 1	2,4660	W 1	O 1	1,7898
	O 1	2,4660		O 1	1,7898
	O 1	2,4660		O 1	1,7898
	O 1	2,4660		O 1	1,7898
	O 1	2,7179			
	O 1	2,7179			
	O 1	2,7179			
	O 1	2,7179			

7.2.7 Gd₂WO₆ ICSD #62887

Atom 1	Atom 2	d [Å]	Atom 1	Atom 2	d [Å]
Gd 1	O 6	2,2318	W 1	O 2	1,7976
	O 6	2,2318		O 1	1,8271
	O 5	2,3448		O 4	1,8378
	O 5	2,3448		O 3	1,8795
	O 6	2,3914		O 5	2,1154
	O 6	2,3914		O 3	2,8143
	O 4	2,7597			
	O 4	2,7597			
Gd 2	O 5	2,2921			
	O 5	2,2921			
	O 2	2,3879			
	O 2	2,3879			
	O 4	2,4093			
	O 4	2,4093			
	O 2	2,5073			
	O 2	2,5073			
Gd 3	O 6	2,2234			
	O 6	2,3070			
	O 5	2,3249			
	O 3	2,3899			
	O 1	2,3899			
	O 3	2,4923			
	O 1	2,5650			
	O 4	2,6938			

7.2.8 Pr₂W₂O₉ ICSD #16162

Atom 1	Atom 2	d [Å]	Atom 1	Atom 2	d [Å]
Pr 1	O 1	2,3405	W 1	O 2	1,7309
	O 4	2,4403		O 6	1,8239
	O 2	2,4780		O 3	1,8267
	O 4	2,5287		O 4	1,9607
	O 8	2,5385		O 1	2,0622
	O 9	2,5804		O 5	2,1375
	O 3	2,6079			
	O 5	2,6265			
Pr 2	O 3	2,3493	W 2	O 9	1,7245
	O 4	2,4241		O 7	1,8342
	O 7	2,4764		O 8	1,9272
	O 7	2,4909		O 1	1,9916
	O 9	2,5353		O 5	2,0177
	O 8	2,6460		O 6	2,2338
	O 5	2,6524			
	O 6	2,7579			
	O 2	2,7690			

7.2.9 Eu₂W₃O₁₂ ICSD #15877

Atom 1	Atom 2	d [Å]	Atom 1	Atom 2	d [Å]
Eu 1	O 3	2,3632	W 1	O 1	1,7032
	O 4	2,3797		O 1	1,7032
	O 5	2,4165		O 2	1,7867
	O 1	2,4233		O 2	1,7867
	O 2	2,4429			
	O 6	2,4488			
	O 4	2,4550			
	O 2	2,4658			
			W 2	O 6	1,7232
				O 3	1,7636
				O 5	1,8096
				O 4	1,8147

7.2.10 Y₂W₃O₁₂ ICSD #90938

Atom 1	Atom 2	d [Å]	Atom 1	Atom 2	d [Å]
Y 1	O 3	2,1975	W 1	O 2	1,7741
	O 1	2,2141		O 2	1,7741
	O 2	2,2183		O 4	1,7804
	O 6	2,2368		O 4	1,7804
	O 4	2,2424			
	O 5	2,2596			
			W 2	O 1	1,7535
				O 5	1,7544
				O 3	1,7689
				O 6	1,7810

7.3 Versuchsübersicht der diskutierten Verbindungen

7.3.1 MeWO₄

Summenformel	Probennummer	Einwaage [mmol]	Synthesebedingung	Ref	Ex	Em	Kristallsystem
MgWO ₄	HEL-2007-HB-025	5 mmol MgO 5 mmol WO ₃	1000 °C 3 h an Luft	✓			Monoklin P 1 2/c 1
CaWO ₄	HEL-2007-HB-026	5 mmol CaCO ₃ 5 mmol WO ₃	1000 °C 3 h an Luft	✓			Tetragonal I 41/a S
SrWO ₄	HEL-2007-HB-027	5 mmol SrCO ₃ 5 mmol WO ₃	1000 °C 3 h an Luft	✓			Tetragonal I 41/a S
BaWO ₄	HEL-2007-HB-028	5 mmol BaCO ₃ 5 mmol WO ₃	1000 °C 3 h an Luft	✓			Tetragonal I 41/a S

7.3.2 MeLnW₂O₈

Summenformel	Probennummer	Einwaage	Synthesebedingung	Ref	Ex	Em	Kristallsystem
LiLaW ₂ O ₈	HEL-2006-HB-291	1 mmol Li ₂ CO ₃ 1 mmol La ₂ O ₃ 4 mmol WO ₃	2x 850 °C 6 h an Luft	✓			Tetragonal I 41/a S
NaLaW ₂ O ₈	HEL-2006-HB-292	2 mmol NaHCO ₃ 1 mmol La ₂ O ₃ 4 mmol WO ₃	2x 850 °C 6 h an Luft	✓			Tetragonal I 41/a S
KLaW ₂ O ₈	HEL-2006-HB-293	1 mmol K ₂ CO ₃ 1 mmol La ₂ O ₃ 4 mmol WO ₃	2x 850 °C 6 h an Luft	✓			Tetragonal I 41/a S
RbLaW ₂ O ₈	HEL-2006-HB-294	1 mmol Rb ₂ CO ₃ 1 mmol La ₂ O ₃ 4 mmol WO ₃	2x 850 °C 6 h an Luft	✓			Tetragonal P 4/2n m c
CsLaW ₂ O ₈	HEL-2006-HB-295	1 mmol Cs ₂ CO ₃ 1 mmol La ₂ O ₃ 4 mmol WO ₃	2x 850 °C 6 h an Luft	✓			Tetragonal P 4/2n m c
LiLaW ₂ O ₈ :5% Eu	HEL-2006-HB-282	1 mmol Li ₂ CO ₃ 0,95 mmol La ₂ O ₃ 0,05 mmol Eu ₂ O ₃ 4 mmol WO ₃	2x 850 °C 6 h an Luft	✓	✓	✓	Tetragonal I 41/a S
NaLaW ₂ O ₈ :5% Eu	HEL-2006-HB-283	2 mmol NaHCO ₃ 0,95 mmol La ₂ O ₃ 0,05 mmol Eu ₂ O ₃ 4 mmol WO ₃	2x 850 °C 6 h an Luft	✓	✓	✓	Tetragonal I 41/a S
KLaW ₂ O ₈ :5% Eu	HEL-2006-HB-284	1 mmol K ₂ CO ₃ 0,95 mmol La ₂ O ₃ 0,05 mmol Eu ₂ O ₃ 4 mmol WO ₃	2x 850 °C 6 h an Luft	✓	✓	✓	Tetragonal I 41/a S
RbLaW ₂ O ₈ :5% Eu	HEL-2006-HB-285	1 mmol Rb ₂ CO ₃ 0,95 mmol La ₂ O ₃ 0,05 mmol Eu ₂ O ₃ 4 mmol WO ₃	2x 850 °C 6 h an Luft	✓	✓	✓	Tetragonal P 4/2n m c
CsLaW ₂ O ₈ :5% Eu	HEL-2006-HB-286	1 mmol Cs ₂ CO ₃ 0,95 mmol La ₂ O ₃ 0,05 mmol Eu ₂ O ₃ 4 mmol WO ₃	2x 850 °C 6 h an Luft	✓	✓	✓	Tetragonal P 4/2n m c
LiLaW ₂ O ₈ :50% Eu	HEL-2006-HB-296	1 mmol Li ₂ CO ₃ 0,5 mmol La ₂ O ₃ 0,5 mmol Eu ₂ O ₃ 4 mmol WO ₃	2x 850 °C 6 h an Luft	✓	✓	✓	Tetragonal I 41/a S
NaLaW ₂ O ₈ :50% Eu	HEL-2006-HB-297	2 mmol NaHCO ₃ 0,5 mmol La ₂ O ₃ 0,5 mmol Eu ₂ O ₃ 4 mmol WO ₃	2x 850 °C 6 h an Luft	✓	✓	✓	Tetragonal I 41/a S
KLaW ₂ O ₈ :50% Eu	HEL-2006-HB-298	1 mmol K ₂ CO ₃ 0,5 mmol La ₂ O ₃ 0,5 mmol Eu ₂ O ₃ 4 mmol WO ₃	2x 850 °C 6 h an Luft	✓	✓	✓	Monoklin C 1 2/c 1
RbLaW ₂ O ₈ :50% Eu	HEL-2006-HB-299	1 mmol Rb ₂ CO ₃ 0,5 mmol La ₂ O ₃ 0,5 mmol Eu ₂ O ₃	2x 850 °C 6 h an Luft	✓	✓	✓	Nicht phasenrein

7. Anhang

		4 mmol WO ₃					
CsLaW ₂ O ₈ :50% Eu	HEL-2006-HB-300	1 mmol Cs ₂ CO ₃ 0,5 mmol La ₂ O ₃ 0,5 mmol Eu ₂ O ₃ 4 mmol WO ₃	2x 850 °C 6 h an Luft	✓	✓	✓	Nicht phasenrein
LiEuW ₂ O ₈	HEL-2006-HB-301	1 mmol Li ₂ CO ₃ 1 mmol Eu ₂ O ₃ 4 mmol WO ₃	2x 850 °C 6 h an Luft	✓	✓	✓	Tetragonal I 41/a S
NaEuW ₂ O ₈	HEL-2006-HB-302	2 mmol NaHCO ₃ 1 mmol Eu ₂ O ₃ 4 mmol WO ₃	2x 850 °C 6 h an Luft	✓	✓	✓	Tetragonal I 41/a S
KEuW ₂ O ₈	HEL-2006-HB-303	1 mmol K ₂ CO ₃ 1 mmol Eu ₂ O ₃ 4 mmol WO ₃	2x 850 °C 6 h an Luft	✓	✓	✓	Monoklin C 1 2/c 1
RbEuW ₂ O ₈	HEL-2006-HB-304	1 mmol Rb ₂ CO ₃ 1 mmol Eu ₂ O ₃ 4 mmol WO ₃	2x 850 °C 6 h an Luft	✓	✓	✓	Nicht phasenrein
CsEuW ₂ O ₈	HEL-2006-HB-305	1 mmol Cs ₂ CO ₃ 1 mmol Eu ₂ O ₃ 4 mmol WO ₃	2x 850 °C 6 h an Luft	✓	✓	✓	Nicht phasenrein
LiLaW ₂ O ₈	HEL-2006-HB-354	1 mmol Li ₂ CO ₃ 1 mmol La ₂ O ₃ 4 mmol WO ₃	750 °C 6 h an Luft	✓			Tetragonal I 41/a S
LiCeW ₂ O ₈	HEL-2006-HB-355	1 mmol Li ₂ CO ₃ 2 mmol Ce(NO ₃) ₃ 4 mmol WO ₃	750 °C 6 h an Luft	✓			Tetragonal I 41/a S
LiPrW ₂ O ₈	HEL-2006-HB-356	1 mmol Li ₂ CO ₃ 0,33 mmol Pr ₆ O ₁₁ 4 mmol WO ₃	750 °C 6 h an Luft	✓			Tetragonal I 41/a S
LiNdW ₂ O ₈	HEL-2006-HB-357	1 mmol Li ₂ CO ₃ 1 mmol Nd ₂ O ₃ 4 mmol WO ₃	750 °C 6 h an Luft	✓			Tetragonal I 41/a S
LiSmW ₂ O ₈	HEL-2006-HB-358	1 mmol Li ₂ CO ₃ 1 mmol Sm ₂ O ₃ 4 mmol WO ₃	750 °C 6 h an Luft	✓			Tetragonal I 41/a S
LiEuW ₂ O ₈	HEL-2006-HB-359	1 mmol Li ₂ CO ₃ 1 mmol Eu ₂ O ₃ 4 mmol WO ₃	750 °C 6 h an Luft	✓			Tetragonal I 41/a S
LiGdW ₂ O ₈	HEL-2006-HB-360	1 mmol Li ₂ CO ₃ 1 mmol Gd ₂ O ₃ 4 mmol WO ₃	750 °C 6 h an Luft	✓			Tetragonal I 41/a S
LiTbW ₂ O ₈	HEL-2006-HB-361	1 mmol Li ₂ CO ₃ 0,5 mmol Tb ₄ O ₇ 4 mmol WO ₃	750 °C 6 h an Luft	✓			Monoklin P 1 2/n 1
LiDyW ₂ O ₈	HEL-2006-HB-362	1 mmol Li ₂ CO ₃ 1 mmol Dy ₂ O ₃ 4 mmol WO ₃	750 °C 6 h an Luft	✓			Monoklin P 1 2/n 1
LiHoW ₂ O ₈	HEL-2006-HB-363	1 mmol Li ₂ CO ₃ 1 mmol Ho ₂ O ₃ 4 mmol WO ₃	750 °C 6 h an Luft	✓			Monoklin P 1 2/n 1
LiErW ₂ O ₈	HEL-2006-HB-364	1 mmol Li ₂ CO ₃ 1 mmol Er ₂ O ₃ 4 mmol WO ₃	750 °C 6 h an Luft	✓			Monoklin P 1 2/n 1
LiYbW ₂ O ₈	HEL-2006-HB-365	1 mmol Li ₂ CO ₃ 1 mmol Yb ₂ O ₃ 4 mmol WO ₃	750 °C 6 h an Luft	✓			Monoklin P 1 2/n 1
LiLuW ₂ O ₈	HEL-2006-HB-366	1 mmol Li ₂ CO ₃ 1 mmol Lu ₂ O ₃ 4 mmol WO ₃	750 °C 6 h an Luft	✓			Monoklin P 1 2/n 1
LiYW ₂ O ₈	HEL-2006-HB-354	1 mmol Li ₂ CO ₃ 1 mmol Y ₂ O ₃ 4 mmol WO ₃	750 °C 6 h an Luft	✓			Monoklin P 1 2/n 1
LiLaW ₂ O ₈ :5% Eu	HEL-2006-HB-054	0,50 mmol LiNO ₃ 0,48 mmol La(NO ₃) ₃ *6H ₂ O 0,02 mmol Eu(NO ₃) ₃ *6H ₂ O 1,00 mmol WO ₂	800 °C 6 h an Luft	✓	✓	✓	Tetragonal I 41/a S
LiLaW ₂ O ₈ :10% Eu	HEL-2006-HB-055	0,50 mmol LiNO ₃ 0,45 mmol La(NO ₃) ₃ *6H ₂ O 0,05 mmol Eu(NO ₃) ₃ *6H ₂ O 1,00 mmol WO ₂	800 °C 6 h an Luft	✓	✓	✓	Tetragonal I 41/a S
LiLaW ₂ O ₈ :20% Eu	HEL-2006-HB-056	0,50 mmol LiNO ₃ 0,4 mmol	800 °C 6 h an Luft	✓	✓	✓	Tetragonal I 41/a S

		La(NO ₃) ₃ *6H ₂ O 0,1 mmol Eu(NO ₃) ₃ *6H ₂ O 1,00 mmol WO ₂					
LiLaW ₂ O ₈ :30% Eu	HEL-2006-HB-057	0,50 mmol LiNO ₃ 0,35 mmol La(NO ₃) ₃ *6H ₂ O 0,15 mmol Eu(NO ₃) ₃ *6H ₂ O 1,00 mmol WO ₂	800 °C 6 h an Luft	✓	✓	✓	Tetragonal I 41/a S
LiLaW ₂ O ₈ :40% Eu	HEL-2006-HB-058	0,50 mmol LiNO ₃ 0,3 mmol La(NO ₃) ₃ *6H ₂ O 0,2 mmol Eu(NO ₃) ₃ *6H ₂ O 1,0 mmol WO ₂	800 °C 6 h an Luft	✓	✓	✓	Tetragonal I 41/a S
LiLaW ₂ O ₈ :50% Eu	HEL-2006-HB-059	0,50 mmol LiNO ₃ 0,25 mmol La(NO ₃) ₃ *6H ₂ O 0,25 mmol Eu(NO ₃) ₃ *6H ₂ O 1,00 mmol WO ₂	800 °C 6 h an Luft	✓	✓	✓	Tetragonal I 41/a S
LiLaW ₂ O ₈ :75% Eu	HEL-2006-HB-060	0,50 mmol LiNO ₃ 0,13 mmol La(NO ₃) ₃ *6H ₂ O 0,38 mmol Eu(NO ₃) ₃ *6H ₂ O 1,00 mmol WO ₂	800 °C 6 h an Luft	✓	✓	✓	Tetragonal I 41/a S

7.3.3 Ln₂WO₆

Summenformel	Probennummer	Einwaage	Synthesebedingung	Ref	Ex	Em	Kristallsystem
Bi ₂ WO ₆	HEL-2007-HB-068	2 mmol Bi ₂ O ₃ 2 mmol WO ₃	1050°C 6 h an Luft	✓			Orthorhombisch
La ₂ WO ₆	HEL-2007-HB-070	2,5 mmol La ₂ O ₃ 2,5 mmol WO ₃	1050°C 6 h an Luft	✓			Nicht phasenrein
Ce ₂ WO ₆	HEL-2007-HB-071	5 mmol Ce(NO ₃) ₃ 2,5 mmol WO ₃	1050°C 6 h an Luft	✓			Nicht phasenrein
Pr ₂ WO ₆	HEL-2007-HB-072	0,83 mmol Pr ₆ O ₁₁ 2,5 mmol WO ₃	1050°C 6 h an Luft	✓			Nicht phasenrein
Nd ₂ WO ₆	HEL-2007-HB-073	2,5 mmol Nd ₂ O ₃ 2,5 mmol WO ₃	1050°C 6 h an Luft	✓			Nicht phasenrein
Sm ₂ WO ₆	HEL-2007-HB-074	2,5 mmol Sm ₂ O ₃ 2,5 mmol WO ₃	1050°C 6 h an Luft	✓			Monoklin C 1 2/c 1
Eu ₂ WO ₆	HEL-2007-HB-075	2,5 mmol Eu ₂ O ₃ 2,5 mmol WO ₃	1050°C 6 h an Luft	✓			Monoklin C 1 2/c 1
Gd ₂ WO ₆	HEL-2007-HB-076	2,5 mmol Gd ₂ O ₃ 2,5 mmol WO ₃	1050°C 6 h an Luft	✓			Monoklin C 1 2/c 1
Tb ₂ WO ₆	HEL-2007-HB-077	1,25 mmol Tb ₄ O ₇ 2,5 mmol WO ₃	1050°C 6 h an Luft	✓			Monoklin C 1 2/c 1
Dy ₂ WO ₆	HEL-2007-HB-078	2,5 mmol Dy ₂ O ₃ 2,5 mmol WO ₃	1050°C 6 h an Luft	✓			Monoklin C 1 2/c 1
Ho ₂ WO ₆	HEL-2007-HB-079	2,5 mmol Ho ₂ O ₃ 2,5 mmol WO ₃	1050°C 6 h an Luft	✓			Monoklin C 1 2/c 1
Er ₂ WO ₆	HEL-2007-HB-080	2,5 mmol Er ₂ O ₃ 2,5 mmol WO ₃	1050°C 6 h an Luft	✓			Monoklin C 1 2/c 1
Tm ₂ WO ₆	HEL-2007-HB-081	2,5 mmol Tm ₂ O ₃ 2,5 mmol WO ₃	1050°C 6 h an Luft	✓			Monoklin C 1 2/c 1
Yb ₂ WO ₆	HEL-2007-HB-082	2,5 mmol Yb ₂ O ₃ 2,5 mmol WO ₃	1050°C 6 h an Luft	✓			Monoklin C 1 2/c 1
Lu ₂ WO ₆	HEL-2007-HB-083	2,5 mmol Lu ₂ O ₃ 2,5 mmol WO ₃	1050°C 6 h an Luft	✓			Monoklin C 1 2/c 1
Y ₂ WO ₆	HEL-2007-HB-069	2,5 mmol Y ₂ O ₃ 2,5 mmol WO ₃	1050°C 6 h an Luft	✓			Monoklin C 1 2/c 1
Gd ₂ WO ₆ :10% Eu ³⁺	HEL-2007-HB-084	1,8 mmol Gd ₂ O ₃ 0,2 mmol Eu ₂ O ₃ 2,0 mmol WO ₃	1050°C 6 h an Luft	✓	✓	✓	Monoklin C 1 2/c 1
Gd ₂ WO ₆ :20% Eu ³⁺	HEL-2007-HB-085	1,6 mmol Gd ₂ O ₃ 0,6 mmol Eu ₂ O ₃ 2,0 mmol WO ₃	1050°C 6 h an Luft	✓	✓	✓	Monoklin C 1 2/c 1
Gd ₂ WO ₆ :30% Eu ³⁺	HEL-2007-HB-086	1,4 mmol Gd ₂ O ₃ 0,6 mmol Eu ₂ O ₃ 2,0 mmol WO ₃	1050°C 6 h an Luft	✓	✓	✓	Monoklin C 1 2/c 1
Gd ₂ WO ₆ :40% Eu ³⁺	HEL-2007-HB-087	1,2 mmol Gd ₂ O ₃ 0,8 mmol Eu ₂ O ₃ 2,0 mmol WO ₃	1050°C 6 h an Luft	✓	✓	✓	Monoklin C 1 2/c 1
Gd ₂ WO ₆ :50% Eu ³⁺	HEL-2007-HB-088	1 mmol Gd ₂ O ₃ 1 mmol Eu ₂ O ₃ 2,0 mmol WO ₃	1050°C 6 h an Luft	✓	✓	✓	Monoklin C 1 2/c 1
Gd ₂ WO ₆ :75% Eu ³⁺	HEL-2007-HB-089	0,5 mmol Gd ₂ O ₃ 1,5 mmol Eu ₂ O ₃ 2,0 mmol WO ₃	1050°C 6 h an Luft	✓	✓	✓	Monoklin C 1 2/c 1
Gd ₂ WO ₆ :0,1% Sm ³⁺	HEL-2007-HB-106	1,998 mmol Gd ₂ O ₃ 0,002 mmol Sm ₂ O ₃ 2,0 mmol WO ₃	1050°C 6 h an Luft	✓	✓	✓	Monoklin C 1 2/c 1
Gd ₂ WO ₆ :0,5% Sm ³⁺	HEL-2007-HB-107	1,99 mmol Gd ₂ O ₃ 0,01 mmol Sm ₂ O ₃ 2,0 mmol WO ₃	1050°C 6 h an Luft	✓	✓	✓	Monoklin C 1 2/c 1
Gd ₂ WO ₆ :1% Sm ³⁺	HEL-2007-HB-108	1,98 mmol Gd ₂ O ₃ 0,02 mmol Sm ₂ O ₃ 2,0 mmol WO ₃	1050°C 6 h an Luft	✓	✓	✓	Monoklin C 1 2/c 1
Gd ₂ WO ₆ :2% Sm ³⁺	HEL-2007-HB-109	1,96 mmol Gd ₂ O ₃ 0,04 mmol Sm ₂ O ₃ 2,0 mmol WO ₃	1050°C 6 h an Luft	✓	✓	✓	Monoklin C 1 2/c 1
Gd ₂ WO ₆ :5% Sm ³⁺	HEL-2007-HB-110	1,9 mmol Gd ₂ O ₃ 0,1 mmol Sm ₂ O ₃ 2,0 mmol WO ₃	1050°C 6 h an Luft	✓	✓	✓	Monoklin C 1 2/c 1
Gd ₂ WO ₆ :7,5% Sm ³⁺	HEL-2007-HB-111	1,85 mmol Gd ₂ O ₃ 0,15 mmol Sm ₂ O ₃ 2,0 mmol WO ₃	1050°C 6 h an Luft	✓	✓	✓	Monoklin C 1 2/c 1
Gd ₂ WO ₆ :10% Sm ³⁺	HEL-2007-HB-112	1,8 mmol Gd ₂ O ₃	1050°C 6 h an Luft	✓	✓	✓	Monoklin

		0,2 mmol Sm ₂ O ₃ 2,0 mmol WO ₃					C 1 2/c 1
Gd ₂ WO ₆ :25% Sm ³⁺	HEL-2007-HB-113	1,5 mmol Gd ₂ O ₃ 0,5 mmol Sm ₂ O ₃ 2,0 mmol WO ₃	1050°C 6 h an Luft	✓	✓	✓	Monoklin C 1 2/c 1
Gd ₂ WO ₆ :50% Sm ³⁺	HEL-2007-HB-114	1,0 mmol Gd ₂ O ₃ 1,0 mmol Sm ₂ O ₃ 2,0 mmol WO ₃	1050°C 6 h an Luft	✓	✓	✓	Monoklin C 1 2/c 1

7.3.4 Ln₂W₂O₉

Summenformel	Probennummer	Einwaage [mmol]	Synthesebedingung	Ref	Ex	Em	Kristallsystem
La ₂ W ₂ O ₉	HEL-2007-HB-039	1,5 mmol La ₂ O ₃ 3 mmol WO ₃	1050°C 6 h an Luft	✓			
Ce ₂ W ₂ O ₉	HEL-2007-HB-040	3 mmol Ce(NO ₃) ₃ 3 mmol WO ₃	1050°C 6 h an Luft	✓			
Pr ₂ W ₂ O ₉	HEL-2007-HB-041	0,5 mmol Pr ₆ O ₁₁ 3 mmol WO ₃	1050°C 6 h an Luft	✓			Monoklin P 1 21/c
Nd ₂ W ₂ O ₉	HEL-2007-HB-042	1,5 mmol Nd ₂ O ₃ 3 mmol WO ₃	1050°C 6 h an Luft	✓			Monoklin P 1 21/c
Sm ₂ W ₂ O ₉	HEL-2007-HB-043	1,5 mmol Sm ₂ O ₃ 3 mmol WO ₃	1050°C 6 h an Luft	✓			Monoklin P 1 21/c
Eu ₂ W ₂ O ₉	HEL-2007-HB-044	1,5 mmol Eu ₂ O ₃ 2 mmol WO ₃	1050°C 6 h an Luft	✓			Monoklin P 1 21/c
Gd ₂ W ₂ O ₉	HEL-2007-HB-045	1,5 mmol Gd ₂ O ₃ 3 mmol WO ₃	1050°C 6 h an Luft	✓			Monoklin P 1 21/c
Tb ₂ W ₂ O ₉	HEL-2007-HB-046	0,75 mmol Tb ₂ O ₇ 3 mmol WO ₃	1050°C 6 h an Luft	✓			Nicht phasenrein
Dy ₂ W ₂ O ₉	HEL-2007-HB-047	1,5 mmol Dy ₂ O ₃ 3 mmol WO ₃	1050°C 6 h an Luft	✓			Nicht phasenrein
Ho ₂ W ₂ O ₉	HEL-2007-HB-048	1,5 mmol Ho ₂ O ₃ 3 mmol WO ₃	1050°C 6 h an Luft	✓			Nicht phasenrein
Er ₂ W ₂ O ₉	HEL-2007-HB-049	1,5 mmol Er ₂ O ₃ 3 mmol WO ₃	1050°C 6 h an Luft	✓			Nicht phasenrein
Tm ₂ W ₂ O ₉	HEL-2007-HB-050	1,5 mmol Tm ₂ O ₃ 3 mmol WO ₃	1050°C 6 h an Luft	✓			Nicht phasenrein
Yb ₂ W ₂ O ₉	HEL-2007-HB-051	1,5 mmol Yb ₂ O ₃ 3 mmol WO ₃	1050°C 6 h an Luft	✓			Nicht phasenrein
Lu ₂ W ₂ O ₉	HEL-2007-HB-052	1,5 mmol Lu ₂ O ₃ 3 mmol WO ₃	1050°C 6 h an Luft	✓			Nicht phasenrein
Y ₂ W ₂ O ₉	HEL-2007-HB-038	1,5 mmol Y ₂ O ₃ 3 mmol WO ₃	1050°C 6 h an Luft	✓			Nicht phasenrein
Gd ₂ W ₂ O ₉ :10% Eu ³⁺	HEL-2007-HB-056	1,35 mmol Gd ₂ O ₃ 0,15 mmol Eu ₂ O ₃ 3 mmol WO ₃	1050°C 6 h an Luft	✓	✓	✓	Monoklin P 1 21/c
Gd ₂ W ₂ O ₉ :20% Eu ³⁺	HEL-2007-HB-057	1,20 mmol Gd ₂ O ₃ 0,30 mmol Eu ₂ O ₃ 3 mmol WO ₃	1050°C 6 h an Luft	✓	✓	✓	Monoklin P 1 21/c
Gd ₂ W ₂ O ₉ :30% Eu ³⁺	HEL-2007-HB-058	1,05 mmol Gd ₂ O ₃ 0,45 mmol Eu ₂ O ₃ 3 mmol WO ₃	1050°C 6 h an Luft	✓	✓	✓	Monoklin P 1 21/c
Gd ₂ W ₂ O ₉ :40% Eu ³⁺	HEL-2007-HB-059	0,90 mmol Gd ₂ O ₃ 0,60 mmol Eu ₂ O ₃ 3 mmol WO ₃	1050°C 6 h an Luft	✓	✓	✓	Monoklin P 1 21/c
Gd ₂ W ₂ O ₉ :50% Eu ³⁺	HEL-2007-HB-060	0,75 mmol Gd ₂ O ₃ 0,75 mmol Eu ₂ O ₃ 3 mmol WO ₃	1050°C 6 h an Luft	✓	✓	✓	Monoklin P 1 21/c
Gd ₂ W ₂ O ₉ :75% Eu ³⁺	HEL-2007-HB-061	0,375 mmol Gd ₂ O ₃ 1,125 mmol Eu ₂ O ₃ 3 mmol WO ₃	1050°C 6 h an Luft	✓	✓	✓	Monoklin P 1 21/c
Gd ₂ W ₂ O ₉ :0,1% Sm ³⁺	HEL-2007-HB-104	1,4985 mmol Gd ₂ O ₃ 0,0015 mmol Sm ₂ O ₃ 3 mmol WO ₃	1050°C 6 h an Luft	✓	✓	✓	Monoklin P 1 21/c
Gd ₂ W ₂ O ₉ :0,5% Sm ³⁺	HEL-2007-HB-105	1,4925 mmol Gd ₂ O ₃ 0,0075 mmol Sm ₂ O ₃ 3 mmol WO ₃	1050°C 6 h an Luft	✓	✓	✓	Monoklin P 1 21/c
Gd ₂ W ₂ O ₉ :1% Sm ³⁺	HEL-2007-HB-090	1,485 mmol Gd ₂ O ₃ 0,015 mmol Sm ₂ O ₃ 3 mmol WO ₃	1050°C 6 h an Luft	✓	✓	✓	Monoklin P 1 21/c
Gd ₂ W ₂ O ₉ :2% Sm ³⁺	HEL-2007-HB-091	1,47 mmol Gd ₂ O ₃ 0,03 mmol Sm ₂ O ₃ 3 mmol WO ₃	1050°C 6 h an Luft	✓	✓	✓	Monoklin P 1 21/c
Gd ₂ W ₂ O ₉ :5% Sm ³⁺	HEL-2007-HB-092	1,425 mmol Gd ₂ O ₃ 0,75 mmol Sm ₂ O ₃ 3 mmol WO ₃	1050°C 6 h an Luft	✓	✓	✓	Monoklin P 1 21/c
Gd ₂ W ₂ O ₉ :7,5% Sm ³⁺	HEL-2007-HB-093	1,3875 mmol Gd ₂ O ₃ 0,1125 mmol Sm ₂ O ₃ 3 mmol WO ₃	1050°C 6 h an Luft	✓	✓	✓	Monoklin P 1 21/c
Gd ₂ W ₂ O ₉ :10% Sm ³⁺	HEL-2007-HB-094	1,35 mmol Gd ₂ O ₃ 0,15 mmol Sm ₂ O ₃ 3 mmol WO ₃	1050°C 6 h an Luft	✓	✓	✓	Monoklin P 1 21/c
Gd ₂ W ₂ O ₉ :25% Sm ³⁺	HEL-2007-HB095-	1,125 mmol Gd ₂ O ₃	1050°C 6 h an Luft	✓	✓	✓	Monoklin

		0,375 mmol Sm ₂ O ₃ 3 mmol WO ₃					P 1 21/c
Gd ₂ W ₂ O ₉ :50% Sm ³⁺	HEL-2007-HB-096	0,75 mmol Gd ₂ O ₃ 0,75 mmol Sm ₂ O ₃ 3 mmol WO ₃	1050°C 6 h an Luft	✓	✓	✓	Monoklin P 1 21/c

7.3.5 Ln₂W₃O₁₂

Summenformel	Probennummer	Einwaage [mmol]	Synthesebedingung	Ref	Ex	Em	Kristallsystem
La ₂ W ₃ O ₁₂	HEL-2006-HB-327	1,5 mmol La ₂ O ₃ 3 mmol WO ₃	1000°C 4h an Luft	✓			Monoklin C 1 2/c 1
Ce ₂ W ₃ O ₁₂	HEL-2006-HB-3336	3 mmol Ce(NO ₃) ₃ 3 mmol WO ₃	1000°C 4h an Luft	✓			Monoklin P 1 21/c
Pr ₂ W ₃ O ₁₂	HEL-2006-HB-328	0,5 mmol Pr ₆ O ₁₁ 3 mmol WO ₃	1000°C 4h unter CO 1000°C 4h an Luft	✓			Monoklin P 1 21/c
Nd ₂ W ₃ O ₁₂	HEL-2006-HB-329	1,5 mmol Nd ₂ O ₃ 3 mmol WO ₃	1000°C 4h an Luft	✓			Monoklin P 1 21/c
Sm ₂ W ₃ O ₁₂	HEL-2006-HB-330	1,5 mmol Sm ₂ O ₃ 3 mmol WO ₃	1000°C 4h an Luft	✓			Monoklin P 1 21/c
Eu ₂ W ₃ O ₁₂	HEL-2006-HB-331	1,5 mmol Eu ₂ O ₃ 2 mmol WO ₃	1000°C 4h an Luft	✓			Monoklin P 1 21/c
Gd ₂ W ₃ O ₁₂	HEL-2006-HB-332	1,5 mmol Gd ₂ O ₃ 3 mmol WO ₃	1000°C 4h an Luft	✓			Monoklin P 1 21/c
Tb ₂ W ₃ O ₁₂	HEL-2006-HB-333	0,75 mmol Tb ₄ O ₇ 3 mmol WO ₃	1000°C 4h unter CO 1000°C 4h an Luft	✓			Monoklin P 1 21/c
Dy ₂ W ₃ O ₁₂	HEL-2006-HB-334	1,5 mmol Dy ₂ O ₃ 3 mmol WO ₃	1000°C 4h an Luft	✓			Monoklin P 1 21/c
Ho ₂ W ₃ O ₁₂	HEL-2006-HB-338	1,5 mmol Ho ₂ O ₃ 3 mmol WO ₃	1000°C 4h an Luft	✓			Orthorhombisch P n c a
Er ₂ W ₃ O ₁₂	HEL-2006-HB-339	1,5 mmol Er ₂ O ₃ 3 mmol WO ₃	1000°C 4h an Luft	✓			Orthorhombisch P n c a
Yb ₂ W ₃ O ₁₂	HEL-2006-HB-340	1,5 mmol Yb ₂ O ₃ 3 mmol WO ₃	1000°C 4h an Luft	✓			Orthorhombisch P n c a
Lu ₂ W ₃ O ₁₂	HEL-2006-HB-335	1,5 mmol Lu ₂ O ₃ 3 mmol WO ₃	1000°C 4h an Luft	✓			Orthorhombisch P n c a
Y ₂ W ₃ O ₁₂	HEL-2006-HB-326	1,5 mmol Y ₂ O ₃ 3 mmol WO ₃	1000°C 4h an Luft	✓			Orthorhombisch P n c a
Gd ₂ W ₃ O ₁₂ :10% Eu ³⁺	HEL-2007-HB-062	1,35 mmol Gd ₂ O ₃ 0,15 mmol Eu ₂ O ₃ 4,50 mmol WO ₃	1050°C 6 h an Luft	✓	✓	✓	Monoklin P 1 21/c
Gd ₂ W ₃ O ₁₂ :20% Eu ³⁺	HEL-2007-HB-063	1,20 mmol Gd ₂ O ₃ 0,30 mmol Eu ₂ O ₃ 4,50 mmol WO ₃	1050°C 6 h an Luft	✓	✓	✓	Monoklin P 1 21/c
Gd ₂ W ₃ O ₁₂ :30% Eu ³⁺	HEL-2007-HB-064	1,05 mmol Gd ₂ O ₃ 0,45 mmol Eu ₂ O ₃ 4,50 mmol WO ₃	1050°C 6 h an Luft	✓	✓	✓	Monoklin P 1 21/c
Gd ₂ W ₃ O ₁₂ :40% Eu ³⁺	HEL-2007-HB-065	0,90 mmol Gd ₂ O ₃ 0,60 mmol Eu ₂ O ₃ 4,50 mmol WO ₃	1050°C 6 h an Luft	✓	✓	✓	Monoklin P 1 21/c
Gd ₂ W ₃ O ₁₂ :50% Eu ³⁺	HEL-2007-HB-066	0,75 mmol Gd ₂ O ₃ 0,75 mmol Eu ₂ O ₃ 4,50 mmol WO ₃	1050°C 6 h an Luft	✓	✓	✓	Monoklin P 1 21/c
Gd ₂ W ₃ O ₁₂ :75% Eu ³⁺	HEL-2007-HB-067	0,375 mmol Gd ₂ O ₃ 1,125 mmol Eu ₂ O ₃ 4,50 mmol WO ₃	1050°C 6 h an Luft	✓	✓	✓	Monoklin P 1 21/c
La ₂ W ₃ O ₁₂ :1% Eu ³⁺	HEL-2006-HB-031	0,99 mmol La(NO ₃) ₃ *6H ₂ O 0,01 mmol Eu(NO ₃) ₃ *6H ₂ O 1,50 mmol WO ₂	900°C 6h an Luft	✓	✓	✓	Monoklin P 1 21/c
La ₂ W ₃ O ₁₂ :2% Eu ³⁺	HEL-2006-HB-032	0,98 mmol La(NO ₃) ₃ *6H ₂ O 0,02 mmol Eu(NO ₃) ₃ *6H ₂ O 1,50 mmol WO ₂	900°C 6h an Luft	✓	✓	✓	Monoklin P 1 21/c
La ₂ W ₃ O ₁₂ :5% Eu ³⁺	HEL-2006-HB-033	0,95 mmol La(NO ₃) ₃ *6H ₂ O 0,05 mmol Eu(NO ₃) ₃ *6H ₂ O 1,50 mmol WO ₂	900°C 6h an Luft	✓	✓	✓	Monoklin P 1 21/c
La ₂ W ₃ O ₁₂ :10% Eu ³⁺	HEL-2006-HB-034	0,9 mmol La(NO ₃) ₃ *6H ₂ O 0,1 mmol Eu(NO ₃) ₃ *6H ₂ O 1,50 mmol WO ₂	900°C 6h an Luft	✓	✓	✓	Monoklin P 1 21/c
La ₂ W ₃ O ₁₂ :20% Eu ³⁺	HEL-2006-HB-035	0,8 mmol La(NO ₃) ₃ *6H ₂ O	900°C 6h an Luft	✓	✓	✓	Monoklin P 1 21/c

		0,2 mmol Eu(NO ₃) ₃ *6H ₂ O 1,50 mmol WO ₂					
La ₂ W ₃ O ₁₂ :30% Eu ³⁺	HEL-2006-HB-036	0,7 mmol La(NO ₃) ₃ *6H ₂ O 0,3 mmol Eu(NO ₃) ₃ *6H ₂ O 1,50 mmol WO ₂	900°C 6h an Luft	✓	✓	✓	Monoklin P 1 21/c
La ₂ W ₃ O ₁₂ :40% Eu ³⁺	HEL-2006-HB-037	0,6 mmol La(NO ₃) ₃ *6H ₂ O 0,4 mmol Eu(NO ₃) ₃ *6H ₂ O 1,50 mmol WO ₂	900°C 6h an Luft	✓	✓	✓	Monoklin P 1 21/c
La ₂ W ₃ O ₁₂ :50% Eu ³⁺	HEL-2006-HB-038	0,5 mmol La(NO ₃) ₃ *6H ₂ O 0,5 mmol Eu(NO ₃) ₃ *6H ₂ O 1,50 mmol WO ₂	900°C 6h an Luft	✓	✓	✓	Monoklin P 1 21/c
La ₂ W ₃ O ₁₂ :75% Eu ³⁺	HEL-2006-HB-039	0,25 mmol La(NO ₃) ₃ *6H ₂ O 0,75 mmol Eu(NO ₃) ₃ *6H ₂ O 1,50 mmol WO ₂	900°C 6h an Luft	✓	✓	✓	Monoklin P 1 21/c
Gd ₂ W ₃ O ₁₂ :0,1% Sm ³⁺	HEL-2007-HB-115	1,4985 mmol Gd ₂ O ₃ 0,0015 mmol Sm ₂ O ₃ 4,50 mmol WO ₃	2x 1050°C 6 h an Luft	✓	✓	✓	Monoklin P 1 21/c
Gd ₂ W ₃ O ₁₂ :0,5% Sm ³⁺	HEL-2007-HB-116	1,4925 mmol Gd ₂ O ₃ 0,0075 mmol Sm ₂ O ₃ 4,50 mmol WO ₃	2x 1050°C 6 h an Luft	✓	✓	✓	Monoklin P 1 21/c
Gd ₂ W ₃ O ₁₂ :1% Sm ³⁺	HEL-2007-HB-117	1,485 mmol Gd ₂ O ₃ 0,015 mmol Sm ₂ O ₃ 4,50 mmol WO ₃	2x 1050°C 6 h an Luft	✓	✓	✓	Monoklin P 1 21/c
Gd ₂ W ₃ O ₁₂ :2% Sm ³⁺	HEL-2007-HB-118	1,47 mmol Gd ₂ O ₃ 0,03 mmol Sm ₂ O ₃ 4,50 mmol WO ₃	2x 1050°C 6 h an Luft	✓	✓	✓	Monoklin P 1 21/c
Gd ₂ W ₃ O ₁₂ :5% Sm ³⁺	HEL-2007-HB-119	1,425 mmol Gd ₂ O ₃ 0,075 mmol Sm ₂ O ₃ 4,50 mmol WO ₃	2x 1050°C 6 h an Luft	✓	✓	✓	Monoklin P 1 21/c
Gd ₂ W ₃ O ₁₂ :7,5% Sm ³⁺	HEL-2007-HB-120	1,3875 mmol Gd ₂ O ₃ 0,1125 mmol Sm ₂ O ₃ 4,50 mmol WO ₃	2x 1050°C 6 h an Luft	✓	✓	✓	Monoklin P 1 21/c
Gd ₂ W ₃ O ₁₂ :10% Sm ³⁺	HEL-2007-HB-121	1,35 mmol Gd ₂ O ₃ 0,15 mmol Sm ₂ O ₃ 4,50 mmol WO ₃	2x 1050°C 6 h an Luft	✓	✓	✓	Monoklin P 1 21/c
Gd ₂ W ₃ O ₁₂ :25% Sm ³⁺	HEL-2007-HB-122	1,125 mmol Gd ₂ O ₃ 0,375 mmol Sm ₂ O ₃ 4,50 mmol WO ₃	2x 1050°C 6 h an Luft	✓	✓	✓	Monoklin P 1 21/c
Gd ₂ W ₃ O ₁₂ :50% Sm ³⁺	HEL-2007-HB-123	0,75 mmol Gd ₂ O ₃ 0,75 mmol Sm ₂ O ₃ 4,50 mmol WO ₃	2x 1050°C 6 h an Luft	✓	✓	✓	Monoklin P 1 21/c

7.4 Versuchsübersicht

Proben-#	Wirtsgitter	1.Dotierung		2.Dotierung		Synthese
		Ion	[mol%]	Ion	[mol%]	
HEL-2006-HB-001	GdVO ₄	Eu ³⁺	5			Opal
HEL-2006-HB-002	GdVO ₄	Eu ³⁺	5			Opal
HEL-2006-HB-003	GdVO ₄	Eu ³⁺	5			Opal
HEL-2006-HB-004	Na ₉ [Eu(W ₁₀ O ₃₆)]*32H ₂ O					Heteropolys
HEL-2006-HB-005	GdVO ₄	Eu ³⁺	5			Opal
HEL-2006-HB-006	GdVO ₄	Eu ³⁺	5			Opal
HEL-2006-HB-007	GdVO ₄	Eu ³⁺	5			Opal
HEL-2006-HB-008	GdVO ₄	Eu ³⁺	5			Opal
HEL-2006-HB-009	GdVO ₄	Eu ³⁺	5			Opal
HEL-2006-HB-010	Gd ₂ W ₃ O ₁₂	Eu ³⁺	5			Opal
HEL-2006-HB-011	GdVO ₄	Eu ³⁺	5			Opal
HEL-2006-HB-012	[Eu(TTFA) ₃ (4-Picolin-N-oxid)]	Eu ³⁺				Komplex
HEL-2006-HB-013	La ₂ W ₃ O ₁₂	Eu ³⁺	5			Opal
HEL-2006-HB-014	Y ₂ W ₃ O ₁₂	Eu ³⁺	5			Opal
HEL-2006-HB-015	Gd ₂ W ₃ O ₁₂	Eu ³⁺	5			Opal
HEL-2006-HB-016	La ₂ W ₃ O ₁₂	Eu ³⁺	5			Opal
HEL-2006-HB-017	Y ₂ W ₃ O ₁₂	Eu ³⁺	5			Opal
HEL-2006-HB-018	[Eu(TTFA) ₃ (4-Picolin-N-oxid)]	Eu ³⁺				Komplex
HEL-2006-HB-019	In ₂ W ₃ O ₁₂	Eu ³⁺	5			Opal
HEL-2006-HB-020	4La+H ₄ [Si(W ₃ O ₁₀) ₄]*xH ₂ O	Eu ³⁺				T&E
HEL-2006-HB-021	4La+3H ₄ [Si(W ₃ O ₁₀) ₄]*xH ₂ O	Eu ³⁺				T&E
HEL-2006-HB-022	La+Na+H ₄ [Si(W ₃ O ₁₀) ₄]*xH ₂ O	Eu ³⁺				T&E
HEL-2006-HB-023	Gd ₂ W ₃ O ₁₂	Eu ³⁺	5			Opal
HEL-2006-HB-024	La ₂ W ₃ O ₁₂	Eu ³⁺	5			Opal
HEL-2006-HB-025	Y ₂ W ₃ O ₁₂	Eu ³⁺	5			Opal
HEL-2006-HB-026	[Eu(dca) ₂ (phen) ₂ (H ₂ O) ₃][dca]*(phen)	Eu ³⁺				Komplex
HEL-2006-HB-027	[Eu(TTFA) ₃ (4-Picolin-N-oxid)]	Eu ³⁺				
HEL-2006-HB-028	[Eu(DBM) ₃ (4-Picolin-N-oxid)]	Eu ³⁺				
HEL-2006-HB-029	[Eu(TFNB) ₃ (4-Picolin-N-oxid)]					
HEL-2006-HB-030	[Eu(dca) ₃ (H ₂ O) ₂]					Fällungsversuch
HEL-2006-HB-031	La ₂ W ₃ O ₁₂	Eu ³⁺	1			Citrat
HEL-2006-HB-032	La ₂ W ₃ O ₁₂	Eu ³⁺	2			Citrat
HEL-2006-HB-033	La ₂ W ₃ O ₁₂	Eu ³⁺	5			Citrat
HEL-2006-HB-034	La ₂ W ₃ O ₁₂	Eu ³⁺	10			Citrat
HEL-2006-HB-035	La ₂ W ₃ O ₁₂	Eu ³⁺	20			Citrat
HEL-2006-HB-036	La ₂ W ₃ O ₁₂	Eu ³⁺	30			Citrat
HEL-2006-HB-037	La ₂ W ₃ O ₁₂	Eu ³⁺	40			Citrat
HEL-2006-HB-038	La ₂ W ₃ O ₁₂	Eu ³⁺	50			Citrat

HEL-2006-HB-039	$\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$	Eu^{3+}	75			Citrat
HEL-2006-HB-040	$\text{Eu}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$					Citrat
HEL-2006-HB-041	Eu + dca					T&E
HEL-2006-HB-042	Eu + dca + Citronensäure					T&E
HEL-2006-HB-043	LiEuW_2O_8					Citrat
HEL-2006-HB-044	$\text{LiEuW}_2\text{O}_{8-x}\text{F}_{2x}$					Citrat
HEL-2006-HB-045	LiEuW_2O_8					Citrat
HEL-2006-HB-046	$\text{LiEuW}_2\text{O}_{8-x}\text{F}_{2x}$					Citrat
HEL-2006-HB-047	LiGdW_2O_8	Eu^{3+}	5			Citrat
HEL-2006-HB-048	LiYW_2O_8	Eu^{3+}	5			Citrat
HEL-2006-HB-049	LiLaW_2O_8	Eu^{3+}	5			Citrat
HEL-2006-HB-050	$\text{LiGdW}_2\text{O}_{8-x}\text{F}_{2x}$	Eu^{3+}	5			Citrat
HEL-2006-HB-051	$\text{LiYW}_2\text{O}_{8-x}\text{F}_{2x}$	Eu^{3+}	5			Citrat
HEL-2006-HB-052	$\text{LiLaW}_2\text{O}_{8-x}\text{F}_{2x}$	Eu^{3+}	5			Citrat
HEL-2006-HB-053	$\text{K}_{12.5}\text{Na}_{1.5}[\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}] \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$		5			Hydrothermal
HEL-2006-HB-054	LiLaW_2O_8	Eu^{3+}	5			Citrat
HEL-2006-HB-055	LiLaW_2O_8	Eu^{3+}	10			Citrat
HEL-2006-HB-056	LiLaW_2O_8	Eu^{3+}	20			Citrat
HEL-2006-HB-057	LiLaW_2O_8	Eu^{3+}	30			Citrat
HEL-2006-HB-058	LiLaW_2O_8	Eu^{3+}	40			Citrat
HEL-2006-HB-059	LiLaW_2O_8	Eu^{3+}	50			Citrat
HEL-2006-HB-060	LiLaW_2O_8	Eu^{3+}	75			Citrat
HEL-2006-HB-061	LiLaW_2O_8	Eu^{3+}	50			Citrat
HEL-2006-HB-062	LiLaW_2O_8	Eu^{3+}	5			Citrat
HEL-2006-HB-063	NaLaW_2O_8	Eu^{3+}	5			Citrat
HEL-2006-HB-064	KLaW_2O_8	Eu^{3+}	5			Citrat
HEL-2006-HB-065	$\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$	Eu^{3+}	40			Opal
HEL-2006-HB-066	LiLaW_2O_8	Eu^{3+}	50			Opal
HEL-2006-HB-067	NaGdW_2O_8	Eu^{3+}	5			Citrat
HEL-2006-HB-068	KGdW_2O_8	Eu^{3+}	5			Citrat
HEL-2006-HB-069	NaYW_2O_8	Eu^{3+}	5			Citrat
HEL-2006-HB-070	KYW_2O_8	Eu^{3+}	5			Citrat
HEL-2006-HB-071	$\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$	Eu^{3+}	40			Keramik
HEL-2006-HB-072	LiLaW_2O_8	Eu^{3+}	50			Keramik
HEL-2006-HB-073	$\text{La}_2\text{W}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_{(12-2/x)}$	Eu^{3+}	5	V^{5+}	10	Citrat
HEL-2006-HB-074	$\text{La}_2\text{W}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_{(12-2/x)}$	Eu^{3+}	5	V^{5+}	20	Citrat
HEL-2006-HB-075	$\text{La}_2\text{W}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_{(12-2/x)}$	Eu^{3+}	5	V^{5+}	30	Citrat
HEL-2006-HB-076	$\text{La}_2\text{W}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_{(12-2/x)}$	Eu^{3+}	5	V^{5+}	40	Citrat
HEL-2006-HB-077	$\text{La}_2\text{W}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_{(12-2/x)}$	Eu^{3+}	5	V^{5+}	50	Citrat
HEL-2006-HB-078	NaGdW_2O_8	Eu^{3+}	10			Citrat
HEL-2006-HB-079	NaGdW_2O_8	Eu^{3+}	20			Citrat
HEL-2006-HB-080	NaGdW_2O_8	Eu^{3+}	30			Citrat
HEL-2006-HB-081	NaGdW_2O_8	Eu^{3+}	40			Citrat

7. Anhang

HEL-2006-HB-082	NaGdW ₂ O ₈	Eu ³⁺	50			Citrat
HEL-2006-HB-083	NaGdW ₂ O ₈	Eu ³⁺	60			Citrat
HEL-2006-HB-084	NaGdW ₂ O ₈	Eu ³⁺	75			Citrat
HEL-2006-HB-085	NaEuW ₂ O ₈					Citrat
HEL-2006-HB-086	La ₂ W _{2,4} V _{0,6} O _{11,7}					Citrat
HEL-2006-HB-087	La ₂ W _{2,4} V _{0,6} O _{11,7}	Eu ³⁺	10			Citrat
HEL-2006-HB-088	La ₂ W _{2,4} V _{0,6} O _{11,7}	Eu ³⁺	20			Citrat
HEL-2006-HB-089	La ₂ W _{2,4} V _{0,6} O _{11,7}	Eu ³⁺	40			Citrat
HEL-2006-HB-090	La ₂ W _{2,4} V _{0,6} O _{11,7}	Eu ³⁺	75			Citrat
HEL-2006-HB-091	Eu ₂ W _{2,4} V _{0,6} O _{11,7}					Citrat
HEL-2006-HB-092	LiLaW ₂ O ₈	Eu ³⁺	50			Citrat
HEL-2006-HB-093	LiLaW ₂ O ₈	Eu ³⁺	50			Citrat
HEL-2006-HB-094	La ₂ W _{2,4} V _{0,6} O _{11,7}					Citrat
HEL-2006-HB-095	La ₂ W _{2,4} V _{0,6} O _{11,7}	Eu ³⁺	10			Citrat
HEL-2006-HB-096	La ₂ W _{2,4} V _{0,6} O _{11,7}	Eu ³⁺	20			Citrat
HEL-2006-HB-097	La ₂ W _{2,4} V _{0,6} O _{11,7}	Eu ³⁺	40			Citrat
HEL-2006-HB-098	La ₂ W _{2,4} V _{0,6} O _{11,7}	Eu ³⁺	75			Citrat
HEL-2006-HB-099	Eu ₂ W _{2,4} V _{0,6} O _{11,7}					Citrat
HEL-2006-HB-100	AgLaW ₂ O ₈	Eu ³⁺	5			Citrat
HEL-2006-HB-101	AgGdW ₂ O ₈	Eu ³⁺	5			Citrat
HEL-2006-HB-102	AgYW ₂ O ₈	Eu ³⁺	5			Citrat
HEL-2006-HB-103	LiLaW ₂ O ₈	Eu ³⁺	50			Citrat
HEL-2006-HB-104	LiLaW ₂ O ₈	Eu ³⁺	50			Citrat
HEL-2006-HB-105	LiLaW ₂ O ₈	Eu ³⁺	5			Citrat
HEL-2006-HB-106	LiLaW _{2-x} V _x O _(12-x/2)	Eu ³⁺	5	V ⁵⁺	10	Citrat
HEL-2006-HB-107	LiLaW _{2-x} V _x O _(12-x/2)	Eu ³⁺	5	V ⁵⁺	20	Citrat
HEL-2006-HB-108	LiLaW _{2-x} V _x O _(12-x/2)	Eu ³⁺	5	V ⁵⁺	30	Citrat
HEL-2006-HB-109	LiLaW _{2-x} V _x O _(12-x/2)	Eu ³⁺	5	V ⁵⁺	40	Citrat
HEL-2006-HB-110	LiLaW _{2-x} V _x O _(12-x/2)	Eu ³⁺	5	V ⁵⁺	50	Citrat
HEL-2006-HB-111	LiLaW ₂ O ₈	Eu ³⁺	50			Citrat
HEL-2006-HB-112	La ₂ W ₃ O ₁₂	Eu ³⁺	40	Bi ³⁺	1	Citrat
HEL-2006-HB-113	La ₂ W ₃ O ₁₂	Eu ³⁺	40	Bi ³⁺	5	Citrat
HEL-2006-HB-114	La ₂ W ₃ O ₁₂	Eu ³⁺	40	Bi ³⁺	10	Citrat
HEL-2006-HB-115	LiLaW ₂ O ₈	Eu ³⁺	50			Citrat
HEL-2006-HB-116	LiLaW ₂ O ₈	Eu ³⁺	50			Opal
HEL-2006-HB-117	[EuP ₅ W ₃₀ O ₁₁₀] ¹²⁻					Hydrothermal
HEL-2006-HB-118	LaGe _{0,5} W _{0,5} O ₄	Eu ³⁺	5			Citrat
HEL-2006-HB-119	GdGe _{0,5} W _{0,5} O ₄	Eu ³⁺	5			Citrat
HEL-2006-HB-120	YGe _{0,5} W _{0,5} O ₄	Eu ³⁺	5			Citrat
HEL-2006-HB-121	LiLaW ₂ O ₈	Eu ³⁺	50	Bi ³⁺	1	Citrat
HEL-2006-HB-122	LiLaW ₂ O ₈	Eu ³⁺	50	Bi ³⁺	5	Citrat
HEL-2006-HB-123	LiLaW ₂ O ₈	Eu ³⁺	50	Bi ³⁺	10	Citrat
HEL-2006-HB-124	LiLaW ₂ O ₈	Eu ³⁺	10			Citrat

HEL-2006-HB-125	LiLaW ₂ O ₈	Eu ³⁺	10		Citrat
HEL-2006-HB-126	LiLaW ₂ O ₈	Eu ³⁺	10		Citrat
HEL-2006-HB-127	LiLaW ₂ O ₈	Eu ³⁺	10		Citrat
HEL-2006-HB-128	La ₂ GeWO ₈				Citrat
HEL-2006-HB-129	La ₂ GeWO ₈	Eu ³⁺	5		Citrat
HEL-2006-HB-130	La ₂ GeWO ₈	Mn ⁴⁺	1		Citrat
HEL-2006-HB-131	La ₂ GeWO ₈	Mn ⁴⁺	5		Citrat
HEL-2006-HB-132	La ₂ GeWO ₈	Mn ⁴⁺	10		Citrat
HEL-2006-HB-133	MgLaNbWO ₈	Eu ³⁺	5		Festkörper
HEL-2006-HB-134	CaLaNbWO ₈	Eu ³⁺	5		Festkörper
HEL-2006-HB-135	SrLaNbWO ₈	Eu ³⁺	5		Festkörper
HEL-2006-HB-136	BaLaNbWO ₈	Eu ³⁺	5		Festkörper
HEL-2006-HB-137	LaWO ₆	Eu ³⁺	10		Citrat
HEL-2006-HB-138	GdWO ₆	Eu ³⁺	10		Citrat
HEL-2006-HB-139	YWO ₆	Eu ³⁺	10		Citrat
HEL-2006-HB-140	MgLaNbWO ₈	Eu ³⁺	5		Festkörper
HEL-2006-HB-141	MgGdNbWO ₈	Eu ³⁺	5		Festkörper
HEL-2006-HB-142	CaGdNbWO ₈	Eu ³⁺	5		Festkörper
HEL-2006-HB-143	SrGdNbWO ₈	Eu ³⁺	5		Festkörper
HEL-2006-HB-144	BaGdNbWO ₈	Eu ³⁺	5		Festkörper
HEL-2006-HB-145	BaLaNbWO ₈				Festkörper
HEL-2006-HB-146	BaLaNbWO ₈	Eu ³⁺	10		Festkörper
HEL-2006-HB-147	BaLaNbWO ₈	Eu ³⁺	30		Festkörper
HEL-2006-HB-148	BaLaNbWO ₈	Eu ³⁺	20		Festkörper
HEL-2006-HB-149	BaLaNbWO ₈	Eu ³⁺	40		Festkörper
HEL-2006-HB-150	BaLaNbWO ₈	Eu ³⁺	50		Festkörper
HEL-2006-HB-151	BaLaNbWO ₈	Eu ³⁺	75		Festkörper
HEL-2006-HB-152	BaEuNbWO ₈				Festkörper
HEL-2006-HB-153	BaYNbWO ₈	Eu ³⁺	5		Festkörper
HEL-2006-HB-154	MgYNbWO ₈	Eu ³⁺	5		Festkörper
HEL-2006-HB-155	CaYNbWO ₈	Eu ³⁺	5		Festkörper
HEL-2006-HB-156	SrYNbWO ₈	Eu ³⁺	5		Festkörper
HEL-2006-HB-157	MgGdNbWO ₈				Festkörper
HEL-2006-HB-158	MgGdNbWO ₈	Eu ³⁺	10		Festkörper
HEL-2006-HB-159	MgGdNbWO ₈	Eu ³⁺	20		Festkörper
HEL-2006-HB-160	MgGdNbWO ₈	Eu ³⁺	30		Festkörper
HEL-2006-HB-161	MgGdNbWO ₈	Eu ³⁺	40		Festkörper
HEL-2006-HB-162	MgGdNbWO ₈	Eu ³⁺	50		Festkörper
HEL-2006-HB-163	MgGdNbWO ₈	Eu ³⁺	75		Festkörper
HEL-2006-HB-164	MgEuNbWO ₈				Festkörper
HEL-2006-HB-165	MgYNbWO ₈				Festkörper
HEL-2006-HB-166	MgYNbWO ₈	Eu ³⁺	10		Festkörper
HEL-2006-HB-167	MgYNbWO ₈	Eu ³⁺	20		Festkörper

7. Anhang

HEL-2006-HB-168	MgYNbWO ₈	Eu ³⁺	30			Festkörper
HEL-2006-HB-169	MgYNbWO ₈	Eu ³⁺	40			Festkörper
HEL-2006-HB-170	MgYNbWO ₈	Eu ³⁺	50			Festkörper
HEL-2006-HB-171	MgYNbWO ₈	Eu ³⁺	75			Festkörper
HEL-2006-HB-172	Bi(NO ₃) ₃ pH-Abhängigkeit					
HEL-2006-HB-173	(NH ₄) ₁₀ W ₁₂ O ₄₁ pH-Abhängigkeit					
HEL-2006-HB-174	La ₂ W ₃ O ₁₂	Eu ³⁺	40	Bi ³⁺	5	Citrat
HEL-2006-HB-175	BaLaNbWO ₈					Festkörper
HEL-2006-HB-176	La ₂ W ₃ O ₁₂	Eu ³⁺	40	Bi ³⁺	5	Festkörper
HEL-2006-HB-177	La ₂ W ₃ O ₁₂	Eu ³⁺	40	Bi ³⁺	5	Citrat
HEL-2006-HB-178	La ₂ W ₃ O ₁₂	Eu ³⁺	40	Bi ³⁺	5	Citrat
HEL-2006-HB-179	La ₂ W ₃ O ₁₂	Eu ³⁺	40	Bi ³⁺	5	Festkörper
HEL-2006-HB-180	BaLaNbWO ₈					Festkörper
HEL-2006-HB-181	BaLaNbWO ₈					Festkörper
HEL-2006-HB-182	SrAl ₂ O ₃	Eu ²⁺	1	Nd ³⁺	0,1	Festkörper
HEL-2006-HB-183	SrAl ₂ O ₃	Eu ²⁺	1	Dy ³⁺	0,1	Festkörper
HEL-2006-HB-184	CaAl ₂ O ₃	Eu ²⁺	1	Nd ³⁺	0,1	Festkörper
HEL-2006-HB-185	LaGeWO ₈	Eu ³⁺	5			Festkörper
HEL-2006-HB-186	GdGeWO ₈	Eu ³⁺	5			Festkörper
HEL-2006-HB-187	YGeWO ₈	Eu ³⁺	5			Festkörper
HEL-2006-HB-188	LuGeWO ₈	Eu ³⁺	5			Festkörper
HEL-2006-HB-189	La ₂ GeWO ₈	Eu ³⁺	5			Festkörper
HEL-2006-HB-190	Gd ₂ GeWO ₈	Eu ³⁺	5			Festkörper
HEL-2006-HB-191	Y ₂ GeWO ₈	Eu ³⁺	5			Festkörper
HEL-2006-HB-192	Lu ₂ GeWO ₈	Eu ³⁺	5			Festkörper
HEL-2006-HB-193	LaGeWO ₈	Eu ³⁺	5			Festkörper
HEL-2006-HB-194	LaGeWO ₈	Eu ³⁺	7,5			Festkörper
HEL-2006-HB-195	LaGeWO ₈	Eu ³⁺	10			Festkörper
HEL-2006-HB-196	LaGeWO ₅ F ₃	Eu ³⁺	5			Festkörper
HEL-2006-HB-197	LaGeWO ₈	Eu ³⁺	5			Festkörper
HEL-2006-HB-198	LaGeWO ₈	Eu ³⁺	5			Festkörper
HEL-2006-HB-199	LaGeWO ₈	Eu ³⁺	5			Festkörper
HEL-2006-HB-200	La ₂ GeWO ₈	Eu ³⁺	5			Festkörper
HEL-2006-HB-201	La ₂ GeWO ₈	Eu ³⁺	5			Festkörper
HEL-2006-HB-202	La ₂ GeWO ₈	Eu ³⁺	5			Festkörper
HEL-2006-HB-203	La ₂ W ₃ O ₁₂	Sm ³⁺	0,5			Citrat
HEL-2006-HB-204	La ₂ W ₃ O ₁₂	Pr ³⁺	0,5			Citrat
HEL-2006-HB-205	LiLaW ₂ O ₈	Sm ³⁺	0,5			Citrat
HEL-2006-HB-206	LiLaW ₂ O ₈	Pr ³⁺	0,5			Citrat
HEL-2006-HB-207	La ₂ W ₃ O ₁₂	Eu ³⁺	40	In ³⁺	1	Festkörper
HEL-2006-HB-208	La ₂ W ₃ O ₁₂	Eu ³⁺	40	In ³⁺	2	Festkörper
HEL-2006-HB-209	La ₂ W ₃ O ₁₂	Eu ³⁺	40	In ³⁺	5	Festkörper
HEL-2006-HB-210	La ₂ W ₃ O ₁₂	Eu ³⁺	40	In ³⁺	10	Festkörper

HEL-2006-HB-211	LiLaW ₂ O ₈	Eu ³⁺	50	In ³⁺	1	Festkörper
HEL-2006-HB-212	LiLaW ₂ O ₈	Eu ³⁺	50	In ³⁺	2	Festkörper
HEL-2006-HB-213	LiLaW ₂ O ₈	Eu ³⁺	50	In ³⁺	5	Festkörper
HEL-2006-HB-214	LiLaW ₂ O ₈	Eu ³⁺	50	In ³⁺	10	Festkörper
HEL-2006-HB-215	La ₂ W ₃ O ₁₂	Eu ³⁺	40	Ga ³⁺	1	Festkörper
HEL-2006-HB-216	La ₂ W ₃ O ₁₂	Eu ³⁺	40	Ga ³⁺	2	Festkörper
HEL-2006-HB-217	La ₂ W ₃ O ₁₂	Eu ³⁺	40	Ga ³⁺	5	Festkörper
HEL-2006-HB-218	La ₂ W ₃ O ₁₂	Eu ³⁺	40	Ga ³⁺	10	Festkörper
HEL-2006-HB-219	LiLaW ₂ O ₈	Eu ³⁺	50	Ga ³⁺	1	Festkörper
HEL-2006-HB-220	LiLaW ₂ O ₈	Eu ³⁺	50	Ga ³⁺	2	Festkörper
HEL-2006-HB-221	LiLaW ₂ O ₈	Eu ³⁺	50	Ga ³⁺	5	Festkörper
HEL-2006-HB-222	LiLaW ₂ O ₈	Eu ³⁺	50	Ga ³⁺	10	Festkörper
HEL-2006-HB-223	La ₂ W ₃ O ₁₂	Eu ³⁺	40	Sm ³⁺	0,5	Festkörper
HEL-2006-HB-224	LiLaW ₂ O ₈	Eu ³⁺	50	Sm ³⁺	0,5	Festkörper
HEL-2006-HB-225	LaGeWO ₈					
HEL-2006-HB-226	LaGeWO ₈	Eu ³⁺	10			Festkörper
HEL-2006-HB-227	LaGeWO ₈	Eu ³⁺	20			Festkörper
HEL-2006-HB-228	LaGeWO ₈	Eu ³⁺	30			Festkörper
HEL-2006-HB-229	LaGeWO ₈	Eu ³⁺	40			Festkörper
HEL-2006-HB-230	LaGeWO ₈	Eu ³⁺	50			Festkörper
HEL-2006-HB-231	LaGeWO ₈	Eu ³⁺	75			Festkörper
HEL-2006-HB-232	LaGeWO ₈	Eu ³⁺	100			Festkörper
HEL-2006-HB-233	LaEuWO ₈					
HEL-2006-HB-234	La ₂ W ₃ O ₁₂	Eu ³⁺	40			
HEL-2006-HB-235	La ₂ W ₃ O ₁₂	Eu ³⁺	40			
HEL-2006-HB-236	La ₂ W ₃ O ₁₂	Sm ³⁺	1			Citrat
HEL-2006-HB-237	La ₂ W ₃ O ₁₂	Sm ³⁺	2			Citrat
HEL-2006-HB-238	La ₂ W ₃ O ₁₂	Sm ³⁺	5			Citrat
HEL-2006-HB-239	La ₂ W ₃ O ₁₂	Sm ³⁺	7,5			Citrat
HEL-2006-HB-240	La ₂ W ₃ O ₁₂	Sm ³⁺	10			Citrat
HEL-2006-HB-241	La ₂ W ₃ O ₁₂	Pr ³⁺	1			Citrat
HEL-2006-HB-242	La ₂ W ₃ O ₁₂	Pr ³⁺	2			Citrat
HEL-2006-HB-243	La ₂ W ₃ O ₁₂	Pr ³⁺	5			Citrat
HEL-2006-HB-244	La ₂ W ₃ O ₁₂	Pr ³⁺	7,5			Citrat
HEL-2006-HB-245	La ₂ W ₃ O ₁₂	Pr ³⁺	10			Citrat
HEL-2006-HB-246	LiLaW ₂ O ₈	Sm ³⁺	1			Citrat
HEL-2006-HB-247	LiLaW ₂ O ₈	Sm ³⁺	2			Citrat
HEL-2006-HB-248	LiLaW ₂ O ₈	Sm ³⁺	5			Citrat
HEL-2006-HB-249	LiLaW ₂ O ₈	Sm ³⁺	7,5			Citrat
HEL-2006-HB-250	LiLaW ₂ O ₈	Sm ³⁺	10			Citrat
HEL-2006-HB-251	LiLaW ₂ O ₈	Pr ³⁺	1			Citrat
HEL-2006-HB-252	LiLaW ₂ O ₈	Pr ³⁺	2			Citrat
HEL-2006-HB-253	LiLaW ₂ O ₈	Pr ³⁺	5			Citrat

HEL-2006-HB-254	LiLaW ₂ O ₈	Pr ³⁺	7,5			Citrat
HEL-2006-HB-255	LiLaW ₂ O ₈	Pr ³⁺	10			Citrat
HEL-2006-HB-256	La ₂ W ₃ O ₁₂	Eu ³⁺	40			Festkörper
HEL-2006-HB-257	La ₂ W ₃ O ₁₂	Pr ³⁺	1			Citrat
HEL-2006-HB-258	La ₂ W ₃ O ₁₂	Pr ³⁺	2			Citrat
HEL-2006-HB-259	La ₂ W ₃ O ₁₂	Pr ³⁺	5			Citrat
HEL-2006-HB-260	La ₂ W ₃ O ₁₂	Pr ³⁺	7,5			Citrat
HEL-2006-HB-261	La ₂ W ₃ O ₁₂	Pr ³⁺	10			Citrat
HEL-2006-HB-262	LiLaW ₂ O ₈	Pr ³⁺	1			Citrat
HEL-2006-HB-263	LiLaW ₂ O ₈	Pr ³⁺	2			Citrat
HEL-2006-HB-264	LiLaW ₂ O ₈	Pr ³⁺	5			Citrat
HEL-2006-HB-265	LiLaW ₂ O ₈	Pr ³⁺	7,5			Citrat
HEL-2006-HB-266	LiLaW ₂ O ₈	Pr ³⁺	10			Citrat
HEL-2006-HB-267	La ₂ W ₃ O ₁₂	Eu ³⁺	40			Festkörper
HEL-2006-HB-268	La ₂ W ₃ O ₁₂	Eu ³⁺	40	LaF ₃	0,5	Festkörper
HEL-2006-HB-269	La ₂ W ₃ O ₁₂	Eu ³⁺	40	LaF ₃	1	Festkörper
HEL-2006-HB-270	La ₂ W ₃ O ₁₂	Eu ³⁺	40	LaF ₃	2	Festkörper
HEL-2006-HB-271	La ₂ W ₃ O ₁₂	Eu ³⁺	40	LaF ₃	5	Festkörper
HEL-2006-HB-272	LiLaW ₂ O ₈	Eu ³⁺	50			Festkörper
HEL-2006-HB-273	LiLaW ₂ O ₈	Eu ³⁺	50	LaF ₃	0,5	Festkörper
HEL-2006-HB-274	LiLaW ₂ O ₈	Eu ³⁺	50	LaF ₃	1	Festkörper
HEL-2006-HB-275	LiLaW ₂ O ₈	Eu ³⁺	50	LaF ₃	2	Festkörper
HEL-2006-HB-276	LiLaW ₂ O ₈	Eu ³⁺	50	LaF ₃	5	Festkörper
HEL-2006-HB-277	LiLaW ₂ O ₈	Eu ³⁺	50			Festkörper
HEL-2006-HB-278	LiLaW ₂ O ₈	Eu ³⁺	50	LaF ₃	0,5	Festkörper
HEL-2006-HB-279	LiLaW ₂ O ₈	Eu ³⁺	50	LaF ₃	1	Festkörper
HEL-2006-HB-280	LiLaW ₂ O ₈	Eu ³⁺	50	LaF ₃	2	Festkörper
HEL-2006-HB-281	LiLaW ₂ O ₈	Eu ³⁺	50	LaF ₃	5	Festkörper
HEL-2006-HB-282	LiLaW ₂ O ₈	Eu ³⁺	5			Festkörper
HEL-2006-HB-283	NaLaW ₂ O ₈	Eu ³⁺	5			Festkörper
HEL-2006-HB-284	KLaW ₂ O ₈	Eu ³⁺	5			Festkörper
HEL-2006-HB-285	RbLaW ₂ O ₈	Eu ³⁺	5			Festkörper
HEL-2006-HB-286	CsLaW ₂ O ₈	Eu ³⁺	5			Festkörper
HEL-2006-HB-287	La ₂ W ₃ O ₁₂	Eu ³⁺	40	Dy ³⁺	0,5	Festkörper
HEL-2006-HB-288	La ₂ W ₃ O ₁₂	Eu ³⁺	40	Pr ³⁺	0,5	Festkörper
HEL-2006-HB-289	La ₂ W ₃ O ₁₂	Eu ³⁺	40	Tb ³⁺	0,5	Festkörper
HEL-2006-HB-290	La ₂ W ₃ O ₁₂	Eu ³⁺	40	Nd ³⁺	0,5	Festkörper
HEL-2006-HB-291	LiLaW ₂ O ₈					Festkörper
HEL-2006-HB-292	NaLaW ₂ O ₈					Festkörper
HEL-2006-HB-293	KLaW ₂ O ₈					Festkörper
HEL-2006-HB-294	RbLaW ₂ O ₈					Festkörper
HEL-2006-HB-295	CsLaW ₂ O ₈					Festkörper
HEL-2006-HB-296	LiLaW ₂ O ₈	Eu ³⁺	50			Festkörper

HEL-2006-HB-297	NaLaW ₂ O ₈	Eu ³⁺	50			Festkörper
HEL-2006-HB-298	KLaW ₂ O ₈	Eu ³⁺	50			Festkörper
HEL-2006-HB-299	RbLaW ₂ O ₈	Eu ³⁺	50			Festkörper
HEL-2006-HB-300	CsLaW ₂ O ₈	Eu ³⁺	50			Festkörper
HEL-2006-HB-301	LiEuW ₂ O ₈					Festkörper
HEL-2006-HB-302	NaEuW ₂ O ₈					Festkörper
HEL-2006-HB-303	KLaW ₂ O ₈					Festkörper
HEL-2006-HB-304	RbLaW ₂ O ₈					Festkörper
HEL-2006-HB-305	CsLaW ₂ O ₈					Festkörper
HEL-2006-HB-306	LiLaW ₂ O ₈	Eu ³⁺	50			Festkörper
HEL-2006-HB-307	La ₂ W ₃ O ₁₂	Eu ³⁺	40			Festkörper
HEL-2006-HB-308	LiLaW ₂ O ₈	Eu ³⁺	50			Citrat
HEL-2006-HB-309	La ₂ W ₃ O ₁₂	Eu ³⁺	40			Citrat
HEL-2006-HB-310	LiLaW ₂ O ₈					Festkörper
HEL-2006-HB-311	NaLaW ₂ O ₈					Festkörper
HEL-2006-HB-312	KLaW ₂ O ₈					Festkörper
HEL-2006-HB-313	RbLaW ₂ O ₈					Festkörper
HEL-2006-HB-314	CsLaW ₂ O ₈					Festkörper
HEL-2006-HB-315	LiLaW ₂ O ₈	Eu ³⁺	5			Festkörper
HEL-2006-HB-316	NaLaW ₂ O ₈	Eu ³⁺	5			Festkörper
HEL-2006-HB-317	KLaW ₂ O ₈	Eu ³⁺	5			Festkörper
HEL-2006-HB-318	RbLaW ₂ O ₈	Eu ³⁺	5			Festkörper
HEL-2006-HB-319	CsLaW ₂ O ₈	Eu ³⁺	5			Festkörper
HEL-2006-HB-320	LiLaW ₂ O ₈	Eu ³⁺	50			Festkörper
HEL-2006-HB-321	NaLaW ₂ O ₈	Eu ³⁺	50			Festkörper
HEL-2006-HB-322	KLaW ₂ O ₈	Eu ³⁺	50			Festkörper
HEL-2006-HB-323	RbLaW ₂ O ₈	Eu ³⁺	50			Festkörper
HEL-2006-HB-324	CsLaW ₂ O ₈	Eu ³⁺	50			Festkörper
HEL-2006-HB-325	Bi ₂ W ₃ O ₁₂					Festkörper
HEL-2006-HB-326	Y ₂ W ₃ O ₁₂					Festkörper
HEL-2006-HB-327	La ₂ W ₃ O ₁₂					Festkörper
HEL-2006-HB-328	Pr ₂ W ₃ O ₁₂					Festkörper
HEL-2006-HB-329	Nd ₂ W ₃ O ₁₂					Festkörper
HEL-2006-HB-330	Sm ₂ W ₃ O ₁₂					Festkörper
HEL-2006-HB-331	Eu ₂ W ₃ O ₁₂					Festkörper
HEL-2006-HB-332	Gd ₂ W ₃ O ₁₂					Festkörper
HEL-2006-HB-333	Tb ₂ W ₃ O ₁₂					Festkörper
HEL-2006-HB-334	Dy ₂ W ₃ O ₁₂					Festkörper
HEL-2006-HB-335	Lu ₂ W ₃ O ₁₂					Festkörper
HEL-2006-HB-336	Ce ₂ W ₃ O ₁₂					Festkörper
HEL-2006-HB-337	Ce ₂ W ₃ O ₁₂					Festkörper
HEL-2006-HB-338	Ho ₂ W ₃ O ₁₂					Festkörper
HEL-2006-HB-339	Er ₂ W ₃ O ₁₂					Festkörper

7. Anhang

HEL-2006-HB-340	$\text{Yb}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$					Festkörper
HEL-2006-HB-341	$\text{Tb}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$	Ce^{3+}	1			Festkörper
HEL-2006-HB-342	$\text{Tb}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$	Ce^{3+}	5			Festkörper
HEL-2006-HB-343	$\text{Tb}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$	Ce^{3+}	10			Festkörper
HEL-2006-HB-344	$\text{Ce}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$					Festkörper
HEL-2006-HB-345	$\text{Y}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$	Tb^{3+}	5			Festkörper
HEL-2006-HB-346	$\text{Y}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$	Tb^{3+}	10			Festkörper
HEL-2006-HB-347	$\text{Y}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$	Tb^{3+}	20			Festkörper
HEL-2006-HB-348	$\text{Y}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$	Tb^{3+}	50			Festkörper
HEL-2006-HB-349	$\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$	Eu^{3+}	40			Festkörper
HEL-2006-HB-350	$\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$	Eu^{3+}	40			Festkörper
HEL-2006-HB-351	LiLaW_2O_8	Eu^{3+}	50			Festkörper
HEL-2006-HB-352	LiLaW_2O_8	Eu^{3+}	50			Festkörper
HEL-2006-HB-353	LiYW_2O_8					Festkörper
HEL-2006-HB-354	LiLaW_2O_8					Festkörper
HEL-2006-HB-355	LiCeW_2O_8					Festkörper
HEL-2006-HB-356	LiPrW_2O_8					Festkörper
HEL-2006-HB-357	LiNdW_2O_8					Festkörper
HEL-2006-HB-358	LiSmW_2O_8					Festkörper
HEL-2006-HB-359	LiEuW_2O_8					Festkörper
HEL-2006-HB-360	LiGdW_2O_8					Festkörper
HEL-2006-HB-361	LiTbW_2O_8					Festkörper
HEL-2006-HB-362	LiDyW_2O_8					Festkörper
HEL-2006-HB-363	LiHoW_2O_8					Festkörper
HEL-2006-HB-364	LiErW_2O_8					Festkörper
HEL-2006-HB-365	LiYbW_2O_8					Festkörper
HEL-2006-HB-366	LiLuW_2O_8					Festkörper
HEL-2006-HB-367	$\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_6\text{N}_2$	Eu^{3+}	10			Festkörper
HEL-2006-HB-368	$\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_6\text{N}_2$	Eu^{3+}	10			Festkörper

Proben-#	Wirtsgitter	1.Dotierung		2.Dotierung		Synthese
		Ion	[mol%]	Ion	[mol%]	
HEL-2007-HB-001	La ₂ W ₃ O ₁₂	Eu ³⁺	40			Festkörper
HEL-2007-HB-002	La ₂ W ₃ O ₁₂	Eu ³⁺	40			Festkörper
HEL-2007-HB-003	La ₂ W ₃ O ₁₂	Eu ³⁺	40	Bi ³⁺	5	Festkörper
HEL-2007-HB-004	La ₂ W ₃ O ₁₂	Eu ³⁺	40	Bi ³⁺	5	Festkörper
HEL-2007-HB-005	La ₂ W ₃ O ₁₂	Eu ³⁺	40			Citrat
HEL-2007-HB-006	La ₂ W ₃ O ₁₂	Eu ³⁺	40	Bi ³⁺	5	Citrat
HEL-2007-HB-007	LiLaW ₂ O ₈	Eu ³⁺	50			Festkörper
HEL-2007-HB-008	LiLaW ₂ O ₈	Eu ³⁺	50			Festkörper
HEL-2007-HB-009	LiLaW ₂ O ₈	Eu ³⁺	50	Bi ³⁺	5	Festkörper
HEL-2007-HB-010	LiLaW ₂ O ₈	Eu ³⁺	50	Bi ³⁺	5	Festkörper
HEL-2007-HB-011	LiLaW ₂ O ₈	Eu ³⁺	50			Citrat
HEL-2007-HB-012	LiLaW ₂ O ₈	Eu ³⁺	50	Bi ³⁺	5	Citrat
HEL-2007-HB-013	LiEuW ₂ O ₈					Festkörper
HEL-2007-HB-014	LiEuW ₂ O ₈					Festkörper
HEL-2007-HB-015	LiEuW ₂ O ₈					Citrat
HEL-2007-HB-016	NaLaW ₂ O ₈					Festkörper
HEL-2007-HB-017	Y ₂ W ₃ O ₁₂					Festkörper
HEL-2007-HB-018	Y ₂ W ₃ O ₁₂	Eu ³⁺	10			Festkörper
HEL-2007-HB-019	Y ₂ W ₃ O ₁₂	Eu ³⁺	20			Festkörper
HEL-2007-HB-020	Y ₂ W ₃ O ₁₂	Eu ³⁺	30			Festkörper
HEL-2007-HB-021	Y ₂ W ₃ O ₁₂	Eu ³⁺	40			Festkörper
HEL-2007-HB-022	Y ₂ W ₃ O ₁₂	Eu ³⁺	50			Festkörper
HEL-2007-HB-023	Eu ₂ W ₃ O ₁₂					Festkörper
HEL-2007-HB-024	Y ₂ W ₃ O ₁₂	Eu ³⁺	75			Festkörper
HEL-2007-HB-025	MgWO ₄					Festkörper
HEL-2007-HB-026	CaWO ₄					Festkörper
HEL-2007-HB-027	SrWO ₄					Festkörper
HEL-2007-HB-028	BaWO ₄					Festkörper
HEL-2007-HB-029	MgWO ₄	Eu ³⁺	0,01	Na ⁺	0,01	Festkörper
HEL-2007-HB-030	CaWO ₄	Eu ³⁺	0,01	Na ⁺	0,01	Festkörper
HEL-2007-HB-031	SrWO ₄	Eu ³⁺	0,01	Na ⁺	0,01	Festkörper
HEL-2007-HB-032	BaWO ₄	Eu ³⁺	0,01	Na ⁺	0,01	Festkörper
HEL-2007-HB-033	MgWO ₄	Eu ³⁺	0,05	Na ⁺	0,05	Festkörper
HEL-2007-HB-034	CaWO ₄	Eu ³⁺	0,05	Na ⁺	0,05	Festkörper
HEL-2007-HB-035	SrWO ₄	Eu ³⁺	0,05	Na ⁺	0,05	Festkörper
HEL-2007-HB-036	BaWO ₄	Eu ³⁺	0,05	Na ⁺	0,05	Festkörper
HEL-2007-HB-037	Bi ₂ W ₂ O ₉					Festkörper
HEL-2007-HB-038	Y ₂ W ₂ O ₉					Festkörper
HEL-2007-HB-039	La ₂ W ₂ O ₉					Festkörper

HEL-2007-HB-040	Ce ₂ W ₂ O ₉					Festkörper
HEL-2007-HB-041	Pr ₂ W ₂ O ₉					Festkörper
HEL-2007-HB-042	Nd ₂ W ₂ O ₉					Festkörper
HEL-2007-HB-043	Sm ₂ W ₂ O ₉					Festkörper
HEL-2007-HB-044	Eu ₂ W ₂ O ₉					Festkörper
HEL-2007-HB-045	Gd ₂ W ₂ O ₉					Festkörper
HEL-2007-HB-046	Tb ₂ W ₂ O ₉					Festkörper
HEL-2007-HB-047	Dy ₂ W ₂ O ₉					Festkörper
HEL-2007-HB-048	Ho ₂ W ₂ O ₉					Festkörper
HEL-2007-HB-049	Er ₂ W ₂ O ₉					Festkörper
HEL-2007-HB-050	Tm ₂ W ₂ O ₉					Festkörper
HEL-2007-HB-051	Yb ₂ W ₂ O ₉					Festkörper
HEL-2007-HB-052	Lu ₂ W ₂ O ₉					Festkörper
HEL-2007-HB-053	DTA/TG-Precursor Li ₂ CO ₃ -Eu ₂ O ₃ -La ₂ O ₃					
HEL-2007-HB-054	DTA/TG-Precursor Li ₂ CO ₃ -Eu ₂ O ₃ -WO ₃					
HEL-2007-HB-055	DTA/TG-Precursor Li ₂ CO ₃ -La ₂ O ₃					
HEL-2007-HB-056	Gd ₂ W ₂ O ₉	Eu ³⁺	10			Festkörper
HEL-2007-HB-057	Gd ₂ W ₂ O ₉	Eu ³⁺	20			Festkörper
HEL-2007-HB-058	Gd ₂ W ₂ O ₉	Eu ³⁺	30			Festkörper
HEL-2007-HB-059	Gd ₂ W ₂ O ₉	Eu ³⁺	40			Festkörper
HEL-2007-HB-060	Gd ₂ W ₂ O ₉	Eu ³⁺	50			Festkörper
HEL-2007-HB-061	Gd ₂ W ₂ O ₉	Eu ³⁺	75			Festkörper
HEL-2007-HB-062	Gd ₂ W ₃ O ₁₂	Eu ³⁺	10			Festkörper
HEL-2007-HB-063	Gd ₂ W ₃ O ₁₂	Eu ³⁺	20			Festkörper
HEL-2007-HB-064	Gd ₂ W ₃ O ₁₂	Eu ³⁺	30			Festkörper
HEL-2007-HB-065	Gd ₂ W ₃ O ₁₂	Eu ³⁺	40			Festkörper
HEL-2007-HB-066	Gd ₂ W ₃ O ₁₂	Eu ³⁺	50			Festkörper
HEL-2007-HB-067	Gd ₂ W ₃ O ₁₂	Eu ³⁺	75			Festkörper
HEL-2007-HB-068	Bi ₂ WO ₆					Festkörper
HEL-2007-HB-069	Y ₂ WO ₆					Festkörper
HEL-2007-HB-070	La ₂ WO ₆					Festkörper
HEL-2007-HB-071	Ce ₂ WO ₆					Festkörper
HEL-2007-HB-072	Pr ₂ WO ₆					Festkörper
HEL-2007-HB-073	Nd ₂ WO ₆					Festkörper
HEL-2007-HB-074	Sm ₂ WO ₆					Festkörper
HEL-2007-HB-075	Eu ₂ WO ₆					Festkörper
HEL-2007-HB-076	Gd ₂ WO ₆					Festkörper
HEL-2007-HB-077	Tb ₂ WO ₆					Festkörper
HEL-2007-HB-078	Dy ₂ WO ₆					Festkörper
HEL-2007-HB-079	Ho ₂ WO ₆					Festkörper
HEL-2007-HB-080	Er ₂ WO ₆					Festkörper
HEL-2007-HB-081	Tm ₂ WO ₆					Festkörper
HEL-2007-HB-082	Yb ₂ WO ₆					Festkörper

HEL-2007-HB-083	Lu ₂ WO ₆					Festkörper
HEL-2007-HB-084	Gd ₂ WO ₆	Eu ³⁺	10			Festkörper
HEL-2007-HB-085	Gd ₂ WO ₆	Eu ³⁺	20			Festkörper
HEL-2007-HB-086	Gd ₂ WO ₆	Eu ³⁺	30			Festkörper
HEL-2007-HB-087	Gd ₂ WO ₆	Eu ³⁺	40			Festkörper
HEL-2007-HB-088	Gd ₂ WO ₆	Eu ³⁺	50			Festkörper
HEL-2007-HB-089	Gd ₂ WO ₆	Eu ³⁺	75			Festkörper
HEL-2007-HB-090	Gd ₂ W ₂ O ₉	Sm ³⁺	1			Festkörper
HEL-2007-HB-091	Gd ₂ W ₂ O ₉	Sm ³⁺	2			Festkörper
HEL-2007-HB-092	Gd ₂ W ₂ O ₉	Sm ³⁺	5			Festkörper
HEL-2007-HB-093	Gd ₂ W ₂ O ₉	Sm ³⁺	7,5			Festkörper
HEL-2007-HB-094	Gd ₂ W ₂ O ₉	Sm ³⁺	10			Festkörper
HEL-2007-HB-095	Gd ₂ W ₂ O ₉	Sm ³⁺	25			Festkörper
HEL-2007-HB-096	Gd ₂ W ₂ O ₉	Sm ³⁺	50			Festkörper
HEL-2007-HB-097	Gd ₂ W ₂ O ₉	Pr ³⁺	1			Festkörper
HEL-2007-HB-098	Gd ₂ W ₂ O ₉	Pr ³⁺	2			Festkörper
HEL-2007-HB-099	Gd ₂ W ₂ O ₉	Pr ³⁺	5			Festkörper
HEL-2007-HB-100	Gd ₂ W ₂ O ₉	Pr ³⁺	7,5			Festkörper
HEL-2007-HB-101	Gd ₂ W ₂ O ₉	Pr ³⁺	10			Festkörper
HEL-2007-HB-102	Gd ₂ W ₂ O ₉	Pr ³⁺	25			Festkörper
HEL-2007-HB-103	Gd ₂ W ₂ O ₉	Pr ³⁺	50			Festkörper
HEL-2007-HB-104	Gd ₂ W ₂ O ₉	Sm ³⁺	0,1			Festkörper
HEL-2007-HB-105	Gd ₂ W ₂ O ₉	Sm ³⁺	0,5			Festkörper
HEL-2007-HB-106	Gd ₂ WO ₆	Sm ³⁺	0,1			Festkörper
HEL-2007-HB-107	Gd ₂ WO ₆	Sm ³⁺	0,5			Festkörper
HEL-2007-HB-108	Gd ₂ WO ₆	Sm ³⁺	1			Festkörper
HEL-2007-HB-109	Gd ₂ WO ₆	Sm ³⁺	2			Festkörper
HEL-2007-HB-110	Gd ₂ WO ₆	Sm ³⁺	5			Festkörper
HEL-2007-HB-111	Gd ₂ WO ₆	Sm ³⁺	7,5			Festkörper
HEL-2007-HB-112	Gd ₂ WO ₆	Sm ³⁺	10			Festkörper
HEL-2007-HB-113	Gd ₂ WO ₆	Sm ³⁺	25			Festkörper
HEL-2007-HB-114	Gd ₂ WO ₆	Sm ³⁺	50			Festkörper
HEL-2007-HB-115	Gd ₂ W ₃ O ₁₂	Sm ³⁺	0,1			Festkörper
HEL-2007-HB-116	Gd ₂ W ₃ O ₁₂	Sm ³⁺	0,5			Festkörper
HEL-2007-HB-117	Gd ₂ W ₃ O ₁₂	Sm ³⁺	1			Festkörper
HEL-2007-HB-118	Gd ₂ W ₃ O ₁₂	Sm ³⁺	2			Festkörper
HEL-2007-HB-119	Gd ₂ W ₃ O ₁₂	Sm ³⁺	5			Festkörper
HEL-2007-HB-120	Gd ₂ W ₃ O ₁₂	Sm ³⁺	7,5			Festkörper
HEL-2007-HB-121	Gd ₂ W ₃ O ₁₂	Sm ³⁺	10			Festkörper
HEL-2007-HB-122	Gd ₂ W ₃ O ₁₂	Sm ³⁺	25			Festkörper
HEL-2007-HB-123	Gd ₂ W ₃ O ₁₂	Sm ³⁺	50			Festkörper
HEL-2007-HB-124	MgWO ₄					
HEL-2007-HB-125	CaWO ₄					

HEL-2007-HB-126	SrWO ₄					
HEL-2007-HB-127	BaWO ₄					
HEL-2007-HB-128	Gd ₂ WO ₆					
HEL-2007-HB-129	Gd ₂ W ₂ O ₉					
HEL-2007-HB-130	Gd ₂ W ₃ O ₁₂					
HEL-2007-HB-131	LiLaW ₂ O ₈					
HEL-2007-HB-132	NaLaW ₂ O ₈					
HEL-2007-HB-133	KLaW ₂ O ₈					
HEL-2007-HB-134	RbLaW ₂ O ₈					
HEL-2007-HB-135	CsLa ₂ W ₂ O ₈					
HEL-2007-HB-136	LiGdW ₂ O ₈	Eu ³⁺	10			Festkörper
HEL-2007-HB-137	LiGdW ₂ O ₈	Eu ³⁺	20			Festkörper
HEL-2007-HB-138	LiGdW ₂ O ₈	Eu ³⁺	30			Festkörper
HEL-2007-HB-139	LiGdW ₂ O ₈	Eu ³⁺	40			Festkörper
HEL-2007-HB-140	LiGdW ₂ O ₈	Eu ³⁺	50			Festkörper
HEL-2007-HB-141	LiGdW ₂ O ₈	Eu ³⁺	75			Festkörper
HEL-2007-HB-142	LiEuW ₂ O ₈					Festkörper
HEL-2007-HB-143	Gd ₂ W ₃ O ₁₂	Pr ³⁺	0,1			Festkörper
HEL-2007-HB-144	Gd ₂ W ₃ O ₁₂	Pr ³⁺	0,5			Festkörper
HEL-2007-HB-145	Gd ₂ W ₃ O ₁₂	Pr ³⁺	1			Festkörper
HEL-2007-HB-146	Gd ₂ W ₃ O ₁₂	Pr ³⁺	2			Festkörper
HEL-2007-HB-147	Gd ₂ W ₃ O ₁₂	Pr ³⁺	5			Festkörper
HEL-2007-HB-148	Gd ₂ W ₃ O ₁₂	Pr ³⁺	7,5			Festkörper
HEL-2007-HB-149	Gd ₂ W ₃ O ₁₂	Pr ³⁺	10			Festkörper
HEL-2007-HB-150	Gd ₂ W ₃ O ₁₂	Pr ³⁺	25			Festkörper
HEL-2007-HB-151	Gd ₂ W ₃ O ₁₂	Pr ³⁺	50			Festkörper

7.5 Publikationsliste

7.5.1 Veröffentlichungen in Zeitschriften

1. R.J. Baker, H. Bettentrup, C. Jones; *The synthesis of phosphorus heterocycles from tetra-tert-butyltetraphosphacubane*; Acta Crystallographica, Section C, Crystal Structure Communications **59** (2003) m339-41
2. R.J. Baker, H. Bettentrup, C. Jones; *(2,6-Diisopropylphenyl)isopropylidene-ammonium iodide*; Acta Crystallographica, Section E, Structure Reports Online **E59** (2003) o538-o539
3. R.J. Baker, H. Bettentrup, C. Jones; *The reactivity of primary and secondary amines, secondary phosphanes and N-heterocyclic carbenes towards group-13 metal(I) halides*; European Journal of Inorganic Chemistry; **13** (2003) 2446-2451
4. R.J. Baker, H. Bettentrup, C. Jones; *The synthesis and structural characterisation of the first gallium(II) dialkylphosphide complex*; Inorganic Chemistry Communications **7** (2004) 1289-1291
5. A. Leleckaite, A. Kareiva, H. Bettentrup, T. Jüstel, H.-J. Meyer; *Sol-gel preparation and characterization of codoped yttrium aluminium garnet powders*; Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie **631** (2005) 2987-2993
6. J. Sindlinger, J. Glaser, H. Bettentrup, T. Jüstel, H.-J. Meyer; *Synthesis of $Y_2O_2(CN_2)$ and luminescence properties of $Y_2O_2(CN_2):Eu$* ; Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie **633** (2007) 1686-1690
7. H. Bettentrup, J. Plewa, D. Uhlich, T. Jüstel, M. Neukirch, H.-J. Meyer; *Effect of Alkaline Cation Type and Preparation Method on the Formation of $MLaW_2O_8:Eu$ ($M = Li, Na, K, Rb, Cs$)*; Journal of the European Ceramic Society, accepted
8. J. Glaser, L. Unverfehrt, H. Bettentrup, G. Heymann, H. Huppertz, T. Jüstel, H.-J. Meyer; *Crystal Structures, Phase-Transition, and Photoluminescence of Rare Earth Carbodiimides*; Inorganic Chemistry **47** (2008) 10455-10460
9. M. Ströbele, T. Jüstel, H. Bettentrup, H.-J. Meyer; *The Synthesis and Luminescence of W_6Cl_{12} revisited*; Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie; **635** (2009) 822
10. A. Katelnikovas, H. Bettentrup, D. Uhlich, S. Sakirzanovas, T. Jüstel, A. Kareiva; *Synthesis and optical properties of Ce^{3+} -doped $Y_3Mg_2AlSi_2O_{12}$ phosphors*; Journal of Luminescence; **129** (2009) 1356-1361

11. H. Bettentrup, J. Hölsä, T. Laamanen, M. Lastusaari, M. Malkamäki, J. Niittykoski, E. Zych; *Effect of Mg²⁺ and Ti^{IV} doping on the luminescence of Y₂O₃:Eu³⁺*; Journal of Luminescence **129** (2009) 1661-1663
12. H. Bettentrup, D. Uhlich, H. Ohland, J. Opitz, D.U. Wiechert, M. Haase, T. Jüstel; *On the Luminescence of Properties of Sm³⁺ Doped Tungstates*; Journal of Luminescence, **submitted**

7.5.2 Patente

1. M. Berkei, H. Bettentrup; *Synthesis of titanium dioxide nanoparticles*; WO 2006048030
2. T. Jüstel, J. Opitz, P. Huppertz, D.U. Wiechert; *Luminescent material using (Y, Gd)-containing nanoparticle and surface bound organic ligands*; WO2007102094
3. T. Jüstel, H.-H. Bechtel, J. Opitz, H. Ohland, D.U. Wiechert, D. Uhlich, H. Bettentrup; *Illumination System Comprising Hetero-Polyoxometalate*; WO20080605
4. T. Jüstel, H. Bettentrup, J. Opitz, D. Uhlich, *Novel Color Filters for Color Display and Light Sources*, EP07108269
5. T. Jüstel, H. Bettentrup, D. Uhlich, *Green light emitting material*, EP07108266

7.5.3 Poster

1. H. Bettentrup, D. Uhlich, T. Jüstel; *Nanoscale $Y_2O_3:Eu^{3+}$ and $(Y,Gd)VO_4:Eu^{3+}(Bi^{3+})$ Powders for Application in Micro Optical Structures*; EUROMAT, Prague, Czech Republic, Sept. 2005
2. H. Bettentrup, D. Uhlich, T. Weyhermüller, H. Büttner, T. Jüstel; *Synthesis and Luminescence Spectra of Eu^{3+} -Tris(theonylacetylacetone) Complexes Co-coordinated by N- and O-Donor Ligands*; 6th International Conference on f-elements, Wrocław, Poland, Sept. 2006
3. H. Bettentrup, D. Uhlich, T. Jüstel, P. Huppertz, J. Opitz, D.U. Wiechert; *Novel Sm^{3+} Molybdates and Tungstates*; EUROMAT, Nürnberg, Deutschland, Sept. 2007
4. H. Bettentrup, J. Hölsä, T. Laamanen, M. Lastusaari, M. Malkamäki, J. Niittykoski, E. Zych; *Effect of Mg^{2+} and Ti^{IV} Doping on the Luminescence of $Y_2O_3:Eu^{3+}$* ; 15th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter, Lyon, France, July 2008
5. H. Bettentrup, H. Winkler, D. Uhlich, T. Jüstel; *Temperature Dependent Decay Measurements of Ce^{3+} Doped Garnets and Eu^{2+} Doped Sulfides and Sulfoselenides*; 11th International Conference on Methods and Applications of Fluorescence, Budapes, Ungarn, Sept. 2009

7.5.4 Vorträge

1. H. Bettentrup, D. Uhlich, T. Jüstel; *Entwicklung von effizienten rot emittierenden Leuchtstoffen für die Lichtkonvertierung in blauen LEDs*; Universität Tübingen, Tübingen, Germany, Sept. 2006

7.6 Lebenslauf

Helga Bettentrup
Veltruper Kirchweg 35
48565 Steinfurt
bettentrup@fh-muenster.de

Persönliche Daten

Geboren am 22. September 1980 in Rheda-Wiedenbrück, Deutschland
Ledig

Schulbildung

1987 – 1991	Eichendorff Grundschule
1991 – 1997	Osterrath Realschule
1997 – 2000	Berufskolleg Senne Bielefeld, Ausbildung zur chemisch-technischen Assistentin
2000	Fachhochschulreife

Hochschulbildung

10/2000 – 09/2004	Chemiestudium an der Fachhochschule Münster Schwerpunkt Angewandte Materialwissenschaften
04/2004 – 08/2004	Anfertigung der Diplomarbeit bei der Nanosolutions GmbH, Hamburg
10/2004	Diplomprüfung
10/2004 – 12/2005	Masterstudium Chemical Engineering an der Fachhochschule Münster Schwerpunkt Applied Chemistry
12/2005	Masterprüfung
04/2006 – 05/2009	Promotion an der Fachhochschule Münster in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. T. Jüstel in Kooperation mit Prof. Dr. M. Haase von der Universität Osnabrück
11/2009	Abschluss des Promotionsverfahrens mit der Disputation

Forschungsaufenthalte

09/2002 – 01/2003	Praxissemester an der University of Cardiff, Großbritannien, in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. C. Jones
02/2007 – 04/2007	Forschungsaufenthalt an der University of Turku, Finnland, in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. J. Hölsä

Berufliche Tätigkeit

04/2001 – 09/2002	
und	
04/2003 – 11/2003	Wissenschaftliche Hilfskraft in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. M. Bredol im Projekt „Lumineszierende Dünnschichten auf Sol-Gel-Basis“
04/2004 – 08/2004	Mitarbeiterin während der Diplomarbeit in der Nanosolutions GmbH, Hamburg
01/2005 – 12/2007	Wissenschaftliche Mitarbeiterin im BMBF-Projekt „HELIOS - Highly Efficient Line Emitting Ions in Ordered Structures“
Seit 01/2008	Wissenschaftliche Mitarbeiterin im Merck-Projekt „LED-Materials“ mit Leitung der optischen Spektroskopie

Sprachkenntnisse

Englisch	Verhandlungssicher
----------	--------------------