Untersuchungen zum Einfluss optischer Elektronegativität fluoridischer Wirtsstrukturen auf die Position der Kristallfeldkomponenten der [Xe]4f¹5d¹-Konfiguration von trivalentem Praseodym

Dissertation

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

vorgelegt von

Benjamin Herden aus

Lemgo

Osnabrück, März 2014

Danksagung

Als erstes möchte ich allen Lesern danken, die sich für den wissenschaftlichen Inhalt dieser Dissertation interessieren und die Arbeit nicht nur lesen, um einen Plagiatsvorwurf zu erheben.

Mein besonderer Dank gilt meinen beiden Betreuern.

Prof. Dr. Thomas Jüstel von der Fachhochschule Münster Abteilung Steinfurt danke ich für die Möglichkeit, dass ich die Promotion in der Arbeitsgruppe "Tailord Optical Materials" durchführen konnte. Außerdem bedanke ich mich für die großen Freiheiten bei der Themenwahl und -entwicklung, das entgegengebrachte Vertrauen, die vielen Ideen und die allgemeine Unterstützung bei allen Angelegenheiten.

Bei Prof. Dr. Markus Haase bedanke ich mich für die Möglichkeit, dass ich die Promotion an der Universität Osnabrück als externer Promotionsstudent durchführen konnte und die geleistete fachliche als auch weitere Unterstützung. Die Aufnahme in die Arbeitsgruppe AC 1 ermöglichte eine gute Zusammenarbeit, welche oft von neuen Ideen und Denkanstößen geprägt war.

Des Weiteren möchte ich mich bei meinen studentischen und wissenschaftlichen Hilfskräften bedanken, die mich während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Fachhochschule Münster in vielen Projekten begleitet haben. Dabei handelt es sich um Tobias Dierkes, Marcel Hübner, Nils Wagner, Matthias Müller, Lisa Siewert, Tim Köcklar, Adrian Geschwentner, Benedikt Daumann und Semjon Reimer.

Bei Dr. Julian Plewa bedanke ich mich für die Betreuung während meiner Zeit als studentische Hilfskraft an der Fachhochschule Münster. Außerdem bedanke ich mich für die Unterstützung bei der Messung und Auswertung von thermischen Analysen.

Außerdem möchte ich mich bei allen aktuellen und ehemaligen Kolleginnen und Kollegen der Arbeitsgruppe "Tailord Optical Materials", dem gesamten AC-Labor, dem Fachbereich Chemieingenieurwesen an der Fachhochschule Münster, sowie der gesamten Arbeitsgruppe AC 1 an der Universität Osnabrück für die vielen schönen Jahre bedanken. Es sei verziehen, dass hier aufgrund der Menge nicht alle namentlich aufgeführt werden.

Ein weiterer Dank gilt der Kaffeerunde des AC-Labors in unserem Sozialraum, wo wir stets gemeinsam Mittags- und mehr Tee- als Kaffeezeiten verbracht haben. Außerdem hat sich aus dieser Gruppe die Suppenrunde gebildet, in welcher neue, teils kulinarische Rezeptideen getestet werden konnten.

Bedanken möchte ich mich bei der Laufrunde der Fachhochschule Münster, die letzten Endes nur noch aus zwei unerbittlichen Kämpfern bestanden hat. Die gemeinsame Motivation hat uns doch so manches Ziel überwinden lassen.

Zusätzlich möchte ich mich bei meinen Mitstreitern für die gemeinsame Zeit während des Studiums bedanken, in der wir viele Situationen gemeistert haben.

Mein Dank gilt zusätzlich den vielen Projektpartnern und Forschungsgruppen anderer Universitäten, durch welche sich viele Kontakte ergeben haben, auf welche man immer wieder gerne zurückgreift.

Zuletzt bedanke ich mich bei meiner Familie, meinen Freunden und bei meiner Freundin, welche alle stets zu mir gestanden haben. Vielen Dank für eure Unterstützung.

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit von Oktober 2009 bis Februar 2014 an der Fachhochschule Münster, Fachbereich Chemieingenieurwesen unter Leitung von Prof. Dr. Thomas Jüstel in Kooperation mit Herrn Prof. Dr. Markus Haase von der Universität Osnabrück, Fachbereich Biologie/Chemie im Rahmen eines industriellen Forschungsprojektes angefertigt.

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

Inhaltsverzeichnis

1	Einle	eitung und Motivation	1
2	Theo	retischer Hintergrund	
	2.1	UV-Strahlung	3
	2.2	Excimerentladungslampen	8
	2.3	Xe ₂ *-Entladung	14
	2.4	UV-Leuchtstoffe	
	2.5	Fluoridische Wirtsmaterialien	
	2.6	Praseodym als Aktivator	23
	2.7	Fragestellung dieser Arbeit	
3	Expe	rimenteller Teil	
	3.1	Durchführung	
	3.1.1	Allgemeines	
	3.1.2	Präparation	
	3.2	Analysemethoden	42
	3.2.1	Röntgenpulverdiffraktometrie	42
	3.2.2	Reflexionsspektroskopie	42
	3.2.3	VUV-Reflexionsspektroskopie	43
	3.2.4	Lumineszenzspektroskopie (UV/Vis)	43
	3.2.5	VUV-Spektroskopie	44
	3.2.6	VUV-Lumineszenzlebensdauermessungen	44
	3.2.7	Thermische Analyse	
4	Erge	bnisse und Diskussion	
	4.1	Allgemeine Anmerkungen	
	4.2	Binäre Fluoride	
	4.2.1	Erdalkalimetallfluoride	
	4.2.2	Seltenerdfluoride	
	4.3	Ternäre Fluoride	73
	4.3.1	Lithium-Seltenerdfluoride	73
	4.3.2	Natrium-Seltenerdfluoride	
	4.3.3	Mischkristallreihe NaLaF ₄ -NaPrF ₄	
	4.3.4	Kalium-Seltenerdfluoride	
	4.3.5	Rubidium-Seltenerdfluoride	146

4.	.4	Seltenerdoxyfluoride	
4.	.5	Seltenerdoxide	
4.	.6	Berechnung der Keimtötungseffizienzen	
5	Zusa	mmenfassung und Ausblick	173
6	Prob	enübersicht	178
7	Cher	nikalienliste	195
8	Rönt	tgenpulverdiffraktogramm-Referenzen	197
9	Liter	raturverzeichnis	199
10	Abbi	ildungsverzeichnis	
11	Tabe	ellenverzeichnis	
12	Anha	änge	
12	2.1	Termschema von Quecksilber	
12	2.2	VUV-Reflexionsspektren der undotierten Seltenerdoxyfluoride	
12	2.3	Emissionsspektren der Seltenerdoxyfluoride (λ_{Ex} ca. 250 nm)	
12	2.4	Erklärung	
12	2.5	Lebenslauf	
12	2.6	Veröffentlichungsübersicht	

Abkürzungsverzeichnis

ARC	Acton Research Corporation
a.u.	Unskalierte Einheit (engl.: arbitrary unit)
BAM:Eu	$BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$
DBE	Dielektrisch behinderte Entladung
DNS	Desoxyribonukleinsäure
DTA/TG	Differentialthermoanalyse / Thermogravimetrie
E coli	Escherichia coli
Em	Emission
EN	Elektronegativität
EQE	Externe Quanteneffizienz
Ex	Anregung (engl.: excitation)
IQE	Interne Quanteneffizienz
IR	Infrarot
IVCT	Inter-Valence-Charge-Transfer
ΚZ	Koordinationszahl
LED	Leuchtdiode (engl.: light emitting diode)
ММСТ	Metall-zu-Metall-Charge-Transfer
MO-Theorie	Molekülorbitaltheorie
PCE	Photonen-Cascaden-Emission
QE	Quanteneffizienz
RoHS	Restriction of Hazardous Substances, (deutsch: Beschränkung (der
	Verwendung bestimmter) gefährlicher Stoffe)
UV	Ultraviolett
VB-Theorie	Valenzstrukturtheorie (engl.: valence bond theorie)
VESTA	Visualization for Electronic and Structural Analysis
Vis	Sichtbarer (visueller) Spektralbereich
VUV	Vakuum Ultraviolett

Kurzfassung

Die Suche nach alternativen Strahlungsquellen für quecksilberhaltige Lampen ist derzeit ein großes Forschungsgebiet. Während für allgemeine Beleuchtungsanwendungen LEDs einen effizienten Ersatz bieten, sind für Anwendungen die UV-Strahlung benötigen gegenwärtig keine effizienten Alternativen auf dem Markt erhältlich.

Einen möglichen Ersatz für die aktuellen Quecksilber-Niederdruck-Entladungslampen könnten Xenon-Excimerentladungslampen bilden. Die Entladungswellenlänge dieser Lampen liegt bei 172 nm, was deutlich energiereicher im Vergleich zu den Quecksilber-Niederdruck-Entladungslampen (254 nm) ist. Um die Xenon-Excimerentladungslampen einem möglichst großen Anwendungsbereich zur Verfügung zu stellen, wird die 172 nm Entladung mit Hilfe von Leuchtstoffen in andere Spektralbereiche konvertiert. An diese Leuchtstoffe werden hohe Anforderungen gestellt, wie zum Beispiel eine hohe Absorptionsstärke, hohe Effizienzen und eine hohe Langzeitstabilität, so dass sie für jede Anwendung entwickelt werden müssen.

In der vorliegenden Dissertation wurde trivalentes Praseodym (Pr³⁺) als Aktivatorion in binären und ternären fluoridischen Wirtsstrukturen untersucht. Mit trivalentem Praseodym ist es möglich, eine breite Palette unterschiedlicher Lumineszenzspektren mit Emissionen im ultravioletten und sichtbaren bis hin zum infraroten Spektralbereich zu realisieren. Sowohl Emissionsspektren mit breiten Emissionsbanden, als auch mit schmalen Emissionslinien sind darstellbar. Die Wirtsstruktur und die damit verbundene kristallographische Position des Pr³⁺ beeinflussen die Entstehung von Banden- oder Linienemission sowie die genaue energetische Lage der Emission. Die fluoridischen Wirtsmaterialien eignen sich wiederum hervorragend zur Bestimmung der hochenergetischen Zustände des Aktivatorions, da sie unter allen Materialklassen die höchsten Bandlücken besitzen.

Die Ergebnisse zeigen, dass in fluoridischen Wirtsstrukturen, bei denen sich das Pr^{3+} in großen Koordinationspolyedern (KZ > 8) befindet, die Emissionsspektren hauptsächlich durch schmale Emissionslinien dominiert werden. Im Gegenzug besitzen die Emissionsspektren, bei denen sich das Pr^{3+} in kleinen Koordinationspolyedern (KZ < 8) befindet, breite Emissionsbanden. Die Begründung für diese Ergebnisse ist in dem Zusammenspiel zwischen dem nephelauxetischen Effekt und der Kristallfeldaufspaltung der 5d-Orbitale, auch optische Elektronegativität genannt, zu finden. Erfahrungsgemäß weisen die fluoridischen Wirtsstrukturen nur einen geringen nephelauxetischen Effekt auf. Bei oxidischen Wirtsstrukturen ist dieser Effekt deutlich größer, was ebenfalls in der vorliegenden Untersuchung gezeigt werden konnte.

1 Einleitung und Motivation

Eine Vielzahl von chemischen, biochemischen oder biologischen Verfahren, wie sie zum Beispiel in der Medizin Anwendung finden, erfordern den Einsatz von UV-Strahlung mit definierter Wellenlänge und Intensität [00a, 00b]. Herkömmliche UV-Strahlungsquellen auf Basis von Quecksilberdampflampen erfüllen diese Anforderungen oft nur dann, wenn zusätzliche Filter und Reflektoren eingesetzt werden. Dieses gilt insbesondere im Bereich der sehr energiereichen UV-Strahlung, das heißt im UV-C sowie im Vakuum-Ultraviolett (VUV), wo durch solche Maßnahmen die Effizienzen dieser Lampen entscheidend verringert werden. Die toxische Wirkung von Quecksilber stellt eine zusätzliche Hürde dar, die eine wirtschaftliche Nutzung zunehmend erschwert [00c, 13].

Die Entwicklung einer effizienten, leuchtstoffbeschichteten Xe-Excimerentladungslampe bietet eine bis dato einzigartige quecksilberfreie Alternative zu den kommerziellen UV-Lampen. Diese Lampen können hinsichtlich ihres Spektrums, der Intensität und der Formgebung optimal an die jeweilige Anwendung angepasst werden [Koge90]. Durch die sehr energiereiche Xe-Entladung bei 172 nm ist es außerdem möglich, den nutzbaren spektralen Bereich im Vergleich zu den Quecksilberdampflampen deutlich zu vergrößern (siehe Tabelle 7).

Das Ziel dieser Arbeit liegt in der Untersuchung von Leuchtstoffen, welche sich für den Einsatz in Xe-Excimerentladungslampen eignen.

Das Augenmerk wurde hier auf das Aktivatorion Pr^{3+} gelegt, welches, abhängig von der Wirtsstruktur und der Dotierungskonzentration, eine breite Palette unterschiedlicher Lumineszenzspektren mit Emissionen im ultravioletten und sichtbaren bis hin zum infraroten Spektralbereich zeigt [MKLK03]. Neben breiten Emissionsbanden ([Xe]4f¹5d¹ \rightarrow [Xe]4f²-Interkonfigurationsübergänge) sind auch Emissionsspektren, welche von schmalen Linien ([Xe]4f² \rightarrow [Xe]4f²-Intrakonfigurationsübergänge) dominiert werden, möglich [HNKH13].

Die Art und die energetische Lage der Emissionen sind dabei von der chemischen Umgebung abhängig, welche durch die Wirtsstruktur bestimmt wird. Der Einfluss der Wirtsstruktur auf das Aktivatorion wird auch als optische Elektronegativität bezeichnet [Mach69] und resultiert maßgeblich aus der Verknüpfung des nephelauxetischen Effekts und der Kristallfeldaufspaltung. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Wirtsstrukturen handelte es sich um fluoridische Systeme, welche aufgrund ihrer großen Bandlücken spektroskopische Untersuchungen im gesamten UV-Spektralbereich ermöglichen [West92]. Dabei wurde auf bereits aus der Literatur bekannte binäre ($M^{II}F_2$ mit $M^{II} = Mg$, Ca, Sr und Ba [West92] und LnF₃ mit Ln = La, Pr, Gd, Y und Lu [ThBr66]) und ternäre Verbindungen ($M^{I}LnF_4$ mit $M^{I} = Li$, Na, K und Rb und Ln = La, Pr, Gd, Y und Lu [APFV78, DZSY09, TBPK70, ThIH66]) als Wirtsstruktur zurückgegriffen. Zu Vergleichszwecken wurden die ebenfalls aus der Literatur bekannten Oxyfluoride (LnOF mit Ln = La, Pr, Gd, Y und Lu [Zach51]) untersucht.

Die meisten dieser genannten Verbindungen sind bereits als Pr³⁺-aktivierte Leuchtstoffe in der Literatur beschrieben. Zu nennen sind hier vor allem die binären Erdalkalimetallfluoride [LaPa93] und LaF₃ [LeRS84], PrF₃ [KüSo03] sowie YF₃ [MKLK03] und die ternären Verbindungen LiLnF₄ (mit Ln = Gd, Y, und Lu) [CLTR08], NaYF₄ [MBMM98] und KYF₄ [MKLK03]. Allerdings sind die Daten oft unvollständig aufgeführt, oder in diesen Verbindungen wurden vorrangig die Lumineszenzübergänge im sichtbaren Spektralbereich untersucht. Die Lumineszenzanregung mit sehr kurzwelligem UV-Licht (Vakuum-UV), wie sie in Xe-Excimerentladungslampen auftritt, wurde bisher nur für die Systeme der binären Erdalkalimetallfluoride [LaPa93] und die Verbindungen YF₃, LiYF₄, LiLuF₄, NaYF₄ und KYF₄ [WHYQ07] untersucht.

Die Präparation und optische Charakterisierung der oben genannten Pr^{3+} -dotierten Verbindungen dient einer umfassenden Untersuchungsreihe, in dessen Verlauf der Lumineszenzmechanismus von Pr^{3+} unter Vakuum-UV-Anregung und in den unterschiedlichen Wirtsstrukturen geklärt werden soll. Aus den gewonnenen Ergebnissen sollen anschließend Vorhersagen getroffen werden, ob Pr^{3+} -aktivierte Leuchtstoffe für potentielle Anwendungen geeignet sind.

2 Theoretischer Hintergrund

2.1 UV-Strahlung

Unter UV-Strahlung versteht man den Teil des elektromagnetischen Spektrums, der sich dem sichtbaren Spektralbereich bei höheren Energien anschließt. Insgesamt wird elektromagnetische Strahlung mit einer Wellenlänge von 100 bis 380 nm als Ultraviolettstrahlung bezeichnet und liegt damit zwischen der Röntgen- und der sichtbaren Strahlung. UV-Strahlung wird nach DIN- und ISO-Norm weiter spektral unterteilt. Laut DIN-Norm wird wie folgt unterschieden (siehe Tabelle 1).

Tab.1 Unterteilung der Ultravi	olettstrahlung nac	h DIN-Norm [00d]
Benennung	Kurzzeichen	Wellenlängenberei

Benennung	Kurzz	eichen	Wellenlängenbereich
Vakuum-UV	UV-C	VUV	100 bis 200 nm
Fernes UV	0.1-0	FUV	200 bis 280 nm
Mittleres UV	UV-B		280 bis 315 nm
Nahes UV	UV-A		315 bis 380 nm

Die ISO-Norm gibt neben der Ultraviolettstrahlung einen zusätzlichen Bereich, die extrem ultraviolette Strahlung, an, welche sich zwischen 10 und 121 nm befindet [ToNu05] (siehe Tabelle 2). An dieser Stelle gibt es also Überschneidungen mit der Ultraviolettstrahlung und der (weichen) Röntgenstrahlung gemäß der DIN-Norm.

Benennung	Kurzzeichen	Wellenlängenbereich
Vacuum Ultraviolet	VUV	10 bis 200 nm
Extreme Ultraviolet	EUV	10 bis 121 nm
Hydrogen Lyman-alpha	Η Lyman-α	121 bis 122 nm
Far Ultraviolet	FUV	122 bis 200 nm
Ultraviolet C	UVC	100 bis 280 nm
Middle Ultraviolet	MUV	200 bis 300 nm
Ultraviolet B	UVB	280 bis 315 nm
Near Ultraviolet	NUV	300 bis 400 nm
Ultraviolet A	UVA	315 bis 400 nm

Tab. 2 Unterteilung der Ultraviolettstrahlung nach ISO [ToNu05]

Die natürliche oder solare UV-Strahlung hat am Strahlungsspektrum der Sonne einen Anteil von knapp 10% [Land14]. Das Sonnenspektrum ist vergleichbar mit dem eines Planck'schen Strahlers, bei einer Temperatur von ca. 6000 K und wird als extraterrestrisches Sonnenspektrum bezeichnet [KaSW07] (siehe Abbildung 1).



Abb. 1 Sonnenspektrum, terrestrisch und extraterrestrisch [KaSW07]

Während die UV-C-Strahlung aus dem Sonnenspektrum in der Ozonschicht der Erdatmosphäre vollständig absorbiert wird, gelangt die UV-B-Strahlung geschwächt und die UV-A-Strahlung nahezu ungeschwächt bis zur Erdoberfläche [00e] (siehe Abbildung 2). Auch einige Bereiche der sichtbaren Strahlung werden in der Erdatmosphäre absorbiert, woraus sich letztendlich das charakteristische terrestrische Sonnenspektrum ergibt. 1814 beschrieb J. von Fraunhofer als erster die fehlenden Wellenlängen (Linien) im Sonnenspektrum, welche als Fraunhofer'sche Linien bezeichnet werden [Frau17].



Abb. 2 Absorption der UV-Strahlung in der Erdatmosphäre [00e]

Verantwortlich für die Absorption der UV-Strahlung in der Erdatmosphäre ist vor allem der Ozon-Sauerstoff-Zyklus, welcher 1930 von S. Chapman aufgeklärt wurde. Im ersten Schritt wird die energiereiche UV-Strahlung (< 240 nm) von Sauerstoffmolekülen absorbiert und spaltet diese dabei in atomaren Sauerstoff. Der atomare Sauerstoff reagiert daraufhin mit anderen Sauerstoffmolekülen zu Ozonmolekülen [Breu87, Ried99].

$$O_2 + h\nu \rightarrow 2 \ O \qquad O + O_2 \rightarrow O_3$$

Ozonmoleküle absorbieren, im Vergleich zu Sauerstoffmolekülen, UV-Strahlung mit geringerer Energie (> 240 nm). Durch die Absorption lassen sich die Ozonmoleküle zurück in Sauerstoffmoleküle und atomaren Sauerstoff spalten. Der entstandene atomare Sauerstoff reagiert in den meisten Fällen direkt weiter mit anderen Sauerstoffmolekülen zu neuen Ozonmolekülen [Breu87, Ried99].

$$O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O$$

Die oben genannten Reaktionen führen zur Bildung der Ozonschicht, welche sich in einer Höhe von 16-50 km über dem Meeresspiegel, also in der Stratosphäre, befindet. Die maximale Konzentration von Ozon in dieser Schicht beträgt zwischen 1 und 10 ppm und befindet sich bei etwa 25 km Höhe [Breu87, Ried99]. Die in Tabelle 1 erwähnte Unterteilung der UV-Strahlung beruht darauf, dass die einzelnen spektroskopischen Bereiche sehr unterschiedliche photobiologische Wirkungen hervorrufen [AmBl87].

Von allen UV-Strahlungsbereichen besitzt UV-A-Strahlung die größte Eindringtiefe (bis zur Lederhaut) in die menschliche Haut und trägt beim Menschen zur kurzzeitigen direkten Pigmentierung bei. UV-B-Strahlung durchdringt nur die Oberhaut des Menschen und führt zu der langanhaltenden sekundären Pigmentierung. Die Pigmentierung der Haut ist also ein Schutzmechanismus der Haut gegen Sonnenbrand (Hautrötung, bzw. Erythem). Gegen die UV-C-Strahlung hingegen besitzt der Mensch keinen Schutzmechanismus, sie hat allerdings auch die geringste Eindringtiefe. Dennoch kann sie ungehindert in die oberen Hautschichten eindringen und die Erbsubstanz der Hautzellen schädigen, was zu Karzinogenese (Tumorwachstum) führen kann [00a, 00b].

Die für den Menschen wichtigste photobiologische Wirkung von UV-Strahlung ist die körpereigene Bildung von Vitamin D_3 als Reaktion auf die Absorption von UV-B-Strahlung durch die Haut [00a, 00b].

Allgemein wird die photobiologische Wirkung der UV-Strahlung hauptsächlich durch photochemische Reaktionen unter anderem auch durch photooxidative Vorgänge hervorgerufen. Diese Mechanismen können auf die DNS (Desoxyribonukleinsäure) aber auch auf andere Makromoleküle, wie Polypeptide, einwirken (siehe Tabelle 3).

Photobiologische	Spektrale	Maximale
Wirkung	Empfindlichkeit	Wirkung bei
Inaktivierung von Mikroorganismen	200-350 nm	260 nm
UV-Erythem	200-400 nm	298 nm
Photokarzinogenese	200-400 nm	298 nm
Photoinduzierte Alterung der Haut	200-400 nm	-
Sofortpigmentierung	300-440 nm	340 nm
Verzögerte Pigmentierung	200-400 nm	298 nm
Vitamin D-Bildung	255-320 nm	295 nm
Phototherapie der Psoriasis	290-320 nm	-
Phototherapie der atopischen Dermatitis	300-440 nm	-

Tab. 3 Einige Photobiologische Wirkungen von UV-Strahlung [00a]

Die DNS enthält den genetischen Code zur Biosynthese von Struktur- und Funktionsproteinen, die für den Aufbau und der Funktion der Zellen unverzichtbar sind. Photochemische Veränderungen der DNS-Moleküle können das Teilungsvermögen der Zelle somit hemmen oder vollständig aufheben sowie Mutationen und Zelltod bewirken. Dadurch ist es möglich, Keime bzw. Mikroorganismen abzutöten, oder am Wachstum zu hindern. Die Beurteilung der photobiologischen Wirkung von UV-Strahlung erfolgt in der Praxis durch einen Vergleich mit verschiedenen Wirkungsspektren. Diese Wirkungsspektren geben die photobiologische Wirkung einzelner Wellenlängen wieder und sind nach DIN-Norm zertifiziert [00a]. Um zum Beispiel den Einfluss elektromagnetischer Strahlung auf Keime bzw. Mikroorganismen zu bewerten, wird ein Vergleich mit dem Wirkungsspektrum zur Inaktivierung von Escherichia coli Bakterien (E. coli) durchgeführt.



Abb. 3 Wirkungsspektrum für die Inaktivierung von Escherichia coli Bakterien (E. coli) nach DIN-Norm [00a]

Das in Abbildung 3 gezeigte Wirkungsspektrum beschreibt die Wellenlängenabhängigkeit der Keimtötungseffizienz. In dem Spektralbereich zwischen 200 und 310 nm ist die Effizienz am höchsten, wobei das Maximum der Kurve bei 265 nm liegt. Dementsprechend eignet sich der UV-C-Bereich für die Inaktivierung von E. coli Bakterien in Luft, Flüssigkeiten und auf Oberflächen am besten. Diese Eigenschaft wird sich in den Bereichen zunutze gemacht, wo Hygiene eine große Rolle spielt. Allerdings ist die erforderliche Bestrahlung von der Art der Mikroorganismen abhängig. Ferner ist zu beachten, dass für die Erhöhung der Keimabtötungsrate von 90% auf 99,9%, die Bestrahlungsenergie (J/m²) etwa verdreifacht werden muss.

Neben den photobiologischen Wirkungen gibt es auch phototherapeutische Anwendungen von UV-Strahlung, welche unter anderem bei Hautkrankheiten wie Psoriasis (Schuppenflechte) oder atopischer Dermatitis (Neurodermitis) eingesetzt werden [00a].

Technisch wird UV-Strahlung unter anderem in der Fotolithografie, in der Spektroskopie und für Sicherheitsmarkierungen eingesetzt. Außerdem gibt es einige Anwendungen im Bereich der photoinduzierten Reaktionen, wie zum Beispiel in der Lackindustrie oder der Zahnmedizin. Dabei werden durch UV-Strahlung Lacke ausgehärtet, indem eine Photopolymerisation induziert wird [SaMu03].

Allein durch die photobiologische und phototherapeutische Wirkung der UV-Strahlung ergibt sich eine ganze Reihe von neuen Anwendungen, welche eine Untersuchung neuartiger UV-Quellen rechtfertigt. Ein nennenswertes Anwendungsfeld ist hier die Trinkwasseraufbereitung mit Hilfe von UV-Strahlung, welche schon seit den frühen 80er Jahren eingesetzt wird [GIKC87]. Dabei werden nicht nur Mikroorganismen im Wasser abgetötet, so dass das Trinkwasser keimfrei wird, sondern es können auch Medikamentenrückstände, Pestizide, Hormone und andere organische Spurenstoffe zersetzt werden. Durch die photolytische Erzeugung von hochreaktiven OH-Radikalen (mit $\lambda < 200 \text{ nm}$) werden die organischen Schadstoffe idealerweise vollständig zu Kohlenstoffdioxid und Wasser umgesetzt [00f]. Im Vergleich zu alternativen Verfahren, wie z.B. der thermischen Behandlung, der Membranfiltration und dem Einsatz von Ozon oder Chlor, zeichnet sich der Einsatz von UV-Strahlung durch einen hohen Wirkungsgrad und einen geringen Installationsaufwand aus. Ein besonderer Vorteil dieser Anwendung ist die Tatsache, dass Geruch, Geschmack und Aussehen des Wassers unverändert bleiben und keine gefährlichen Nebenprodukte, wie etwa bei der Chlorierung, entstehen.

2.2 Excimerentladungslampen

UV-Strahlung kann künstlich zum Beispiel durch Gasentladungslampen, Laser, aber auch durch Leuchtdioden (LED) erzeugt werden.

Unter den Gasentladungslampen nimmt bis heute vor allem die Quecksilberdampflampe eine wichtige Rolle ein, da sie mit einem Wirkungsgrad von gut 25% eine relativ hohe Energieausbeute aufweist [JüNR98]. Der Wirkungsgrad ergibt sich unter anderem aus der Quecksilber-Entladungseffizienz (70%), der Konversionseffizienz der Leuchtstoffe (80%) und der Stokes-Verschiebung (Verhältnis zwischen Anregungs- und Emissionswellenlänge) [Rond08] (siehe Kapitel 2.3). Je nach Fülldruck des Quecksilbers können verschiedene

spektrale Bereiche eingestellt werden. Das Grundgerüst vieler kommerzieller Leuchtstofflampen ist die Quecksilber-Niederdruck-Entladung (siehe Abbildung 4), welche bei einem Druck von ca. 10 mbar ihre Hauptemissionslinien bei ca. 185 (12% der emittierten Strahlung) und ca. 254 nm (85% der emittierten Strahlung) aufweist. Neben den Hauptemissionslinien gibt es noch einige weniger intensive Emissionslinien bis in den sichtbaren Spektralbereich, wobei die intensivsten bei ca. 313, 366, 405, 436, 546 und 578 nm liegen (3% der emittierten Strahlung) [BIGr94] (siehe im Anhang Kapitel 12.1).



Abb. 4 Verteilung der Emissionswellenlängen einer Quecksilber-Niederdruck- (oben) und einer Quecksilber-Mitteldruck Entladungslampe (unten) im Wellenlängenbereich zwischen 200 und 800 nm

Die UV-Strahlung solcher Niederdruck-Entladungslampen wird in Leuchtstofflampen mit Hilfe von Leuchtstoffen in Strahlung im sichtbaren Spektralbereich konvertiert. Bei Mittelund Hochdruckentladungen verschiebt sich das Emissionsspektrum aufgrund von Reabsorptionsprozessen der Hauptemissionslinien durch den Quecksilberdampf in Richtung des sichtbaren Spektralbereichs. Aufgrund der toxischen Eigenschaften des Quecksilbers wird jedoch stetig nach Ersatzmöglichkeiten gesucht. Die Europäische Union hat unter dem Kürzel RoHS (engl.: Restriction of Hazardous Substances) die Richtlinie 2002/95/EG zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten verfasst, unter welche auch Quecksilber fällt. Allerdings umfasst diese Richtlinie zurzeit noch einige Ausnahmen, die unter anderem die Anwendung von Quecksilber in den meisten Lampen ermöglicht [00c]. Das Umweltprogramm der Vereinten Nationen (engl.: United Nations Environment Programme, UNEP) hat im Januar 2013 eine Konvention verfasst, welche die Verwendung und den Abbau von Quecksilber bis zum Jahr 2020 stark einschränken soll [13].

Edelgasexcimere sind eine Möglichkeit das Quecksilber in Entladungslampen zu ersetzen und sind bereits aus der Plasmabildschirmtechnologie und aus Excimerlasern bekannt. Der Begriff "Excimer" setzt sich aus den Worten "excited" und "dimer" zusammen und bedeutet, dass es sich dabei um ein angeregtes Dimer aus zwei Atomen des gleichen Elements handelt. Die Besonderheit besteht darin, dass das Excimer nur gebildet werden kann, wenn sich einer der Bindungspartner in einem angeregten Zustand befindet. Verliert das Excimer Energie, trennen sich die Bindungspartner und kehren in den Grundzustand zurück. Am bekanntesten sind solche dimeren Verbindungen von den Edelgasen (He, Ne, Ar, Kr, Xe und Rn) [AtHo01, ElKo88].

Es gibt verschiedene Bauweisen von Excimerentladungslampen, wobei das physikalische Funktionsprinzip stets das Gleiche ist. Da Edelgase trotz ihrer chemischen Inertheit im angeregten Zustand zu Reaktionen mit anderen Elementen gebracht werden können, haben sich Bauformen, in denen das Edelgas in einem isolierten Entladungsraum, dem sogenannten Brenner, vorliegt, durchgesetzt. Die Lampen können zum Beispiel mit einer Koronaentladung [SaMu03], einer kapazitiven Entladung [SoOT06] oder einer dielektrisch behinderten Entladung betrieben werden [Koge90]. In der technischen Anwendung findet man vor allem die dielektrisch behinderten Entladungslampen (DBE-Lampe) wieder.



Abb. 5 Bauweise einer DBE-Excimerentladungslampe in zylindrischer Form [Koge90]

Bei dem in Abbildung 5 dargestellten Aufbau begrenzt ein Dielektrikum den Entladungsraum, welcher mit dem reinen Edelgas oder einem Gasgemisch gefüllt ist. Auf dem Dielektrikum liegen, abgewendet von dem Entladungsraum, die Elektroden. Die Elektroden müssen entweder für die Emission transparent sein, oder aus einem dünnen Drahtgeflecht bestehen.

Durch Anwendung einer hohen Spannung im kV-Bereich werden Elektronen von der Kathode zur Anode in Form von Mikroentladungen beschleunigt. Auf ihrem Weg durch den Entladungsraum treffen sie auf die Edelgasatome und regen diese elektronisch an, wodurch sich die oben genannten Excimere bilden. Dadurch, dass einige Atome ionisiert werden, erreicht das System zudem einen plasmaartigen Zustand. Wenn die angeregten Edelgasexcimere wieder zerfallen, wird die aufgenommene Energie in Form von Photonen charakteristischer Wellenlänge wieder abgegeben.

Die Effizienz derartiger Systeme hängt von vielen unterschiedlichen Faktoren ab und kann nur getrennt für jede spezifische Excimerentladungslampe angegeben werden. Als Dielektrikum werden in den meisten Fällen Quarzglasplatten verwendet, welche durch Distanzstücke aus Isoliermaterial voneinander getrennt sind und den Entladungsraum auf 1 bis 10 mm in der Höhe begrenzen. Der Betriebsdruck solcher Lampen liegt zwischen 0,1 bis 10 bar. Die Lebensdauern der Excimere liegen im Bereich von 100 ns und sind damit sehr schnell. Hohe Frequenzen im kHz-Bereich sorgen für die stetige Bildung neuer Mikroentladungen und somit eine quasi-kontinuierliche Emission [ElKo90].

Neben den Excimeren gibt es noch die Klasse der Exciplexe. Während Excimere sich aus zwei Atomen des gleichen Elements zusammensetzten, handelt es sich bei Exciplexen um ein angeregtes Molekül aus zwei Atomen unterschiedlicher Elemente. Auch die Exciplexe bilden sich nur, wenn sich einer der Bindungspartner in einem angeregten Zustand befindet. Der Begriff "Exciplex" setzt sich aus den Worten "excited" und "complex" zusammen und sind vor allem zwischen Edelgasen (Ne, Ar, Kr, Xe und Rn) und Halogenen (F, Cl, Br und I) bekannt [AtHo01] (siehe Tabelle 4).

Für die Entstehung eines Excimers oder Exciplexes müssen einige Bedingungen erfüllt sein.

Damit bei den hohen Frequenzen eine kontinuierliche Emission aufgebaut werden kann, müssten stetig hochenergetische Elektronen (> 10 eV) zur Verfügung stehen. Ein solcher Zustand ist generell bei den DBE-Lampen gegeben [Koge90].

Bei einem zu geringen Edelgasfülldruck in der Lampe, können sich keine Excimere bzw. Exciplexe bilden. Die Edelgasatome können zwar elektronisch angeregt werden, doch bevor es mit einem anderen Edelgasatom oder Halogen ein Excimer bzw. Exciplex bilden kann, fällt es, unter Emission eines Photons, in den Grundzustand zurück. Dieses Photon besitzt je nach Edelgas eine charakteristische Emissionswellenlänge und beschreibt die Resonanzlinie. Der übliche Edelgasfülldruck der Entladungslampen liegt zwischen 300 bis 400 mbar [BMMB08]. Die Betriebstemperatur der Excimerentladungslampe darf nicht zu hoch werden, da mit steigender Temperatur die Stabilität der Excimere bzw. Exciplexe abnimmt. Da Excimere und auch die Exciplexe eine kurze Lebensdauer von < 100 ns besitzen, kann sich kein thermisches Gleichgewicht einstellen, wodurch ein Aufheizen der Lampe verhindert wird [TrLi12].

	\mathbf{F}	Cl	Br	Ι	Reines Edelgas
Reines Halogen	158 nm	259 nm	289 nm	342 nm	
	44%	32%	29%	24%	-
Ne	108 nm				84 nm
	43%	-	-	-	k.a.
Ar	193 nm	175 nm	165 nm		126 nm
	35%	48%	k.a.	-	50%
Kr	248 nm	222 nm	207 nm	190 nm	146 nm
	28%	31%	33%	37%	47%
Xe	351 nm	308 nm	282 nm	253 nm	172 nm
	24%	27%	29%	37%	48%

 Tab. 4 Emissionswellenlänge relevanter Excimere- und Exciplexentladungen mit den theoretisch erreichbaren Effizienzen [HPML98]

Weitere bekannte Excimere und Exciplexe, welche bei ihrer Entladung allerdings keine UV Photonen erzeugen, sind u.a. Alkaliexcimere, wie Li_2^* (459 nm, 42%), Na_2^* (437 nm, 46%), K_2^* (575 nm, 42%), Rb_2^* (605 nm, 41%) sowie Cs_2^* (713 nm, 40%). Außerdem gibt es noch einige Exciplexe auf Quecksilber- und Cadmiumbasis, wie HgCl^{*} (558 nm, 15%),

HgBr^{*} (502 nm, 17%), HgI^{*} (443 nm, 19%), CdBr^{*} (811 nm, 10%) und CdI^{*} (655 nm, 13%). Die Prozentzahlen in den Klammern geben die Effizienzen dieser Excimere und Exciplexe an. Die reinen Edelgasexcimere sind bisher allerdings am effizientesten, wobei hier die Xenon-Excimertechnologie, aufgrund der Anwendung in der Plasmabildschirmtechnologie am weitesten fortgeschritten ist [KoEE97].

Die Anwendungsfelder für Excimerentladungslampen, welche bereits in Kapitel 2.1 erwähnt wurden, kann man grundsätzlich in zwei Bereiche unterteilen.

Auf der einen Seite können die Emissionswellenlängen der Excimerentladungen direkt genutzt werden, auf der anderen Seite können die Emissionswellenlängen mit Hilfe von Leuchtstoffen in andere spektrale Bereiche konvertiert werden, vergleichbar mit dem Prinzip der Leuchtstofflampe. Dazu wird die Innenseite des Entladungsraums mit einem Leuchtstoff beschichtet. Dieser absorbiert dann die emittierten Photonen der Excimerentladung und konvertiert sie in den durch den Leuchtstoff definierten Wellenlängenbereich.

Ungeachtet der Effizienz des Leuchtstoffes geht bei der Konvertierung Energie in Form von Wärme verloren (Down-Conversion-Prozess), da die konvertierte Strahlung energetisch deutlich niedriger im Vergleich zu der Emissionswellenlänge der Excimerentladung liegt (Stokes-Verschiebung). Durch die Konvertierung in sichtbares Licht (380-780 nm) geht besonders viel Energie verloren, was schlechtere Wirkungsgrade der Lampen zur Folge hat. Eine Konvertierung in den energetisch höheren UV-Bereich ist demgegenüber mit höheren Wirkungsgraden der Lampen verbunden (siehe Kapitel 2.3).

Eine andere Technologie, welche in der letzten Zeit im Bereich der Lichtquellen auf dem Vormarsch ist, ist die LED-Technologie. Während für den infraroten und den sichtbaren Spektralbereich bereits effiziente Systeme vieler verschiedener Wellenlängen existieren, ist für den UV-Bereich noch kein stabiles Halbleitersystem bekannt, welches hochenergetische Strahlung erzeugt. Die zurzeit niedrigste Wellenlänge, welche kommerziell erworben werden kann, liegt bei ca. 255 nm [00g].



Abb. 6 Emissionswellenlängen der LEDs aus dem Mischkristallsystem AlN-GaN [RaMc09]

Die niedrigste je demonstrierte Emissionswellenlänge für eine LED wurde 2006 von Y. Taniyasu et al. mit 210 nm auf Basis von AlN veröffentlicht [TaKM06]. Aluminiumnitrid (AlN) bildet hier momentan mit einer Bandlücke von 6,1 eV (ca. 205 nm) die physikalische Grenze für UV-emittierende LEDs (siehe Abbildung 6). Die Schwierigkeit, noch niedrigere Emissionswellenlängen zu erreichen, besteht darin, entsprechende Materialien zu finden, die eine ausreichend hohe Stabilität aufweisen und zusätzlich noch effizient sind. Die Elektrodenmaterialien stellen hier eine zusätzliche Herausforderung dar. Vorteile von LEDs sind deren kleinere Baugröße, ihre Bruchfestigkeit und die niedrigere Betriebsspannung.

2.3 Xe_2^* -Entladung

Die Anregung eines Xenonatoms durch hochenergetische Elektronen, wie es zum Beispiel in einer Xenon-Excimerentladungslampe der Fall ist, kann verschiedene Reaktionen zur Folge haben (die angegebenen Zustände können aus Abbildung 7 entnommen werden).

Wechselwirkung zwischen	$e^- + Xe \rightarrow Xe^+ + 2e^-$
Elektronen und Xenonatomen	$e^{-} + Xe \rightarrow Xe^{+} + e^{-}$
	$e^{-} + Xe \rightarrow Xe^{**} + e^{-}$
Wechselwirkung zwischen den	$Xe^+ + Xe \rightarrow Xe_2^+$
einzelnen Xenonatomen	$Xe^{**} \rightarrow Xe^{*} + hv (828 nm)$
	$Xe^* \rightarrow Xe + hv (147 nm)$
	$Xe^* + Xe \rightarrow Xe_2^*$
	$Xe_2^* \rightarrow 2 Xe + hv (150 + 172 nm)$
Zerfall der Excimere	$Xe_2^* + Xe \rightarrow Xe^* + Xe + Xe$
	$Xe_2^* + Xe_2^* \rightarrow 2 Xe + Xe_2^+ + e^-$

Tab. 5 Übersicht über die möglichen Reaktionsschritte bei der elektrischen Anregung eines Xenonatoms [JHCW11] in einer Xenon-Excimerentladungslampe

Die Fülle der Reaktionen, welche Tabelle 5 dargestellt sind, deutet bereits darauf hin, dass das System sensibel auf unterschiedliche Betriebsbedingungen reagiert. Die richtige Verknüpfung der Betriebsparameter, wie Edelgasfülldruck, Energie der Elektronen (elektrische Feldstärke) und die Betriebstemperatur der Lampe, sind entscheidend für die Effizienz der Excimerentladungslampe [SaMu03].

Ein großer Vorteil für die Effizienz der Excimerentladungslampe ist, dass keine Reabsorption durch Excimere im Grundzustand auftreten kann. Sobald sich das Excimer einmal gebildet hat, kann es nur durch Trennung in die jeweiligen Atome in den Grundzustand zurückkehren, wobei jedes Mal ein Photon erzeugt wird. Strahlungslose Relaxation des Excimers ist dagegen nur durch wenige Nebenreaktionen möglich, welche ebenfalls in Tabelle 5 angegeben sind. Durch diese besondere Eigenschaft ist es möglich, Entladungseffizienzen, auch Plasmaentladungseffizienz genannt, von bis zu 70% zu erreichen. Allerdings verteilt sich die Entladung auf mehrere Emissionswellenlängen, wobei das Verhältnis zueinander von dem Edelgasfülldruck abhängig ist.



Abb. 7 Elektronische Übergänge von einem Xenon-Excimer [Para10]

In Abbildung 7 sind die elektronischen Übergänge von Xe-Atomen und Xenon-Excimeren dargestellt, die zu einer Emission führen. Bei sehr geringen Edelgasfülldrücken entsteht hauptsächlich die Emission der Resonanzlinie bei 147 nm, da unter diesen Bedingungen ein angeregtes Xenonatom (Xe*) kein Excimer (Xe₂*) mit einem anderen Xenonatom (Xe) bilden kann. Wenn der Druck steigt, steigt auch die Chance, dass sich ein Xenon-Excimer bilden kann, wodurch die Emission der Resonanzlinie unterdrückt wird und die Emission des ersten Kontinuums bei 150 nm entsteht. Bei einer weiteren Steigerung des Drucks wird die Emission des zweiten Kontinuums bei 172 nm favorisiert und die des ersten unterdrückt [BMMB08, KoEE97].



Abb. 8 Verteilung der Emissionswellenlängen relevanter Übergänge einer Xenon-Excimerentladung bei 300 mbar Fülldruck [BMMB08]

Da die Emission des zweiten Kontinuums bei 172 nm die höchste Entladungseffizienz besitzt, wird der Edelgasfülldruck in den Entladungslampen so gewählt, dass diese Emission bevorzugt auftritt. Das Verhältnis der Emissionswellenlängen, wie es in Abbildung 8 abgebildet ist, resultiert aus einem Edelgasfülldruck von 300 mbar [BMMB08]. Die Halbwertsbreite der Emission bei 172 nm liegt bei ca. 14 nm [ElKo88].

Der Wirkungsgrad einer Lampe kann mit der von C. Ronda beschriebenen Formel [Rond08] berechnet werden.

$\eta = \eta_{\text{discharge}} \cdot \eta_{\text{phosphor}} \cdot (\lambda_{\text{Ex}} / \lambda_{\text{Em}}) \cdot 100$

Dabei beschreibt $\eta_{discharge}$ die Effizienz der Gasentladung, $\eta_{phosphor}$ die Konversionseffizienz des Leuchtstoffs, λ_{Ex} die Anregungswellenlänge der Gasentladung und λ_{Em} die Schwerpunktswellenlänge. Für eine genauere Betrachtung müsste die Treiber- und die Auskopplungseffizienz noch hinzugezogen werden, worauf hier allerdings verzichtet wird. Für die Berechnung des Wirkungsgrads einer Xe-Excimerentladungslampe (siehe Tabelle 6) wird eine Entladungseffizienz ($\eta_{discharge}$) von 70% und eine Konversionseffizienz des Leuchtstoffs ($\eta_{phosphor}$) von 80% angenommen.

Lampentyp	Anregungswellenlänge [nm]	Emissionswellenlänge [nm]	Wirkungsgrad der Lampe [%]
Hg-Entladung	254	550 (VIS)	25,9 [Rond08]
Xe-Entladung	172	550 (VIS)	17,5
Xe-Entladung	172	350 (UV-A)	27,5
Xe-Entladung	172	300 (UV-B)	32,1
Xe-Entladung	172	250 (UV-C)	38,5

Tab. 6 Übersicht über die theoretischen Wirkungsgrade unterschiedlicher Konversionslampen

Edelgase können kovalente Bindungen ausbilden, wobei die Stabilität zu den schwereren Edelgasen hin zunimmt. Beständige Verbindungen gibt es bisher nur von Krypton, Xenon und Radon mit den elektronegativsten Elementen Fluor, Sauerstoff, Chlor, Stickstoff und Kohlenstoff [Ried99]. Die Stabilität dieser Verbindungen kann über die Molekülorbitaltheorie (MO-Theorie) [KWFS96] oder die Valenzstrukturtheorie (VB-Theorie, engl.: valence bond theorie) [Ried99] erklärt werden.

Die bekanntesten, weil stabilsten, Verbindungen sind die Xenonfluoride. Hier ist vor allem das Xenon(II)-fluorid (XeF₂) zu nennen, welches erstmals 1962 von R. Hoppe durch eine Hochdrucksynthese von Xenongas und Fluorgas synthetisiert wurde [HDMR62, Hopp64]. Die weiteren Verbindungen sind Xenon(IV)-fluorid (XeF₄) und Xenon(VI)-fluorid (XeF₆).

Es gibt bisher drei bekannte Xenonoxide, Xenon(IV)-oxid (XeO₂) [BrSc11], Xenon(VI)-oxid (XeO₃) und Xenon(VIII)-oxid (XeO₄), allerdings eine ganze Reihe an Oxyfluoriden. Alle diese Verbindungen sind hochexplosiv [Ried99].

Außerdem wurde 2005 von C. Sanloup et al. beschrieben, dass Xenon bei hohen Drücken und Temperaturen die kristallographische Position von Silizium im Quarz (SiO₂) ersetzen kann. Allerdings besitzt das Xenon hier nur eine geringe Löslichkeit von wenigen Gewichtsprozent [SSPJ05].

2.4 UV-Leuchtstoffe

Leuchtstoffe zur Konvertierung von elektromagnetischer Strahlung in andere Wellenlängenbereiche (Down-Conversion-Prozess) haben ein breites Anwendungsfeld. In kommerziellen Leuchtstofflampen befindet sich ein Leuchtstoffgemisch aus einem blau-emittierenden (BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺), einem grün-emittierenden (LaPO₄:Ce³⁺,Tb³⁺) und einem rot-emittierenden (Y₂O₃:Eu³⁺) Leuchtstoff gemäß dem RGB-Prinzip. Diese Leuchtstoffe konvertieren die Entladungswellenlänge des Quecksilbers bei 254 nm in ihre jeweilige Emissionsfarbe [JüNR98]. Bei der Anwendung von Leuchtstoffen in LEDs können zwei Bereiche unterschieden werden. UV-LEDs arbeiten ebenfalls nach dem Prinzip der additiven Farbmischung einer RGB-Leuchtstoffmischung [Rond08], während in blauen LEDs lediglich ein gelb-emittierender Leuchtstoff (Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺) Anteile der blauen Emission der LED konvertiert, um damit weißes Licht zu erzeugen [NaPF00].

Da die einzelnen Anwendungen verschiedene Bedingungen erfüllen müssen, wird an jeden Leuchtstoff ein anderes Anforderungsprofil gestellt. Die richtige Wahl der Wirtsstruktur in Kombination mit einem geeigneten Aktivator ist der erste wichtige Schritt zu einem geeigneten Leuchtstoff. Wichtige Eigenschaften, die jeder Leuchtstoff besitzen sollte, sind:

- Hohe Absorptionsstärke bei der Photonenenergie der Anregungsquelle
- Effiziente Emission (hohe Quantenausbeute) im definierten Wellenlängenbereich
- Hoher Reflexionsgrad im Spektralbereich der Emissionsbanden/-linien
- Hohe thermische Löschtemperatur
- Hohe chemische Stabilität bzw. lange Lebensdauer

Leuchtstoffe, welche als Konverter in Excimerentladungslampen dienen sollen, unterliegen dort aggressiven Bedingungen, die unter anderem durch die energiereiche UV-Strahlung begründet ist. Außerdem müssen sie weitestgehend chemisch inert gegenüber Reaktionen mit Xenonatomen bzw. Excimermolekülen sein. Eine große Bandlücke (>7,2 eV) der Wirtsmaterialien ist vorteilhaft, damit der Lumineszenzprozess nicht durch Photoionisation des Aktivators (siehe Kapitel 2.6) unterbunden wird.

Wie bereits erwähnt, hat die Konvertierung der Emissionswellenlänge der Excimerentladung in Strahlung im UV-Bereich einen recht hohen Wirkungsgrad. Geeignete Wirtsmaterialien für eine solche Anwendung mit ausreichend großer Bandlücke sind, Fluoride (F⁻), Phosphate (PO₄³⁻), Sulfate (SO₄²⁻), Borate (BO₃³⁻), Aluminate (AlO₄⁵⁻), Silikate (SiO₄⁴⁻) und einfache Oxide (O²⁻) [DoZa05]. Die chemische Stabilität dieser Materialklassen spielt vorerst eine untergeordnete Rolle, da sie durch nachträglich aufgetragene Partikelbeschichtungen (Coatings) verbessert werden kann.

Aktivatoren, welche sich in der Vergangenheit im Bereich der UV-Leuchtstoffe etabliert haben, sind Cer (Ce³⁺), Praseodym (Pr³⁺), Neodym (Nd³⁺), Gadolinium (Gd³⁺), Europium (Eu²⁺), Blei (Pb²⁺) und Bismut (Bi³⁺). Thallium (Tl⁺) das prinzipiell auch geeignet wäre, findet aufgrund seines toxischen Charakters kommerziell keinen Einsatz.

Wirtsmaterial	Aktivator	Emissionswellenlänge [nm]
YPO ₄	Nd^{3+}	190
YPO ₄	Bi ³⁺	241
$Y_3Al_5O_{12}$	Pr ³⁺	317
SrAl ₁₂ O ₁₉	Ce ³⁺ ,Na ⁺	300
$Lu_3Al_5O_{12}$	Pr ³⁺	310
LaB ₃ O ₆	Bi ³⁺ ,Gd ³⁺	311
$GdMgB_5O_{10}$	Ce ³⁺	311
LaPO ₄	Ce ³⁺	320
LaMgAl ₁₁ O ₁₉	Ce ³⁺	345
BaSi ₂ O ₅	Pb^{2+}	350
YPO ₄	Ce ³⁺	355
$Sr_2MgSi_2O_7$	Pb ²⁺	365
SrB_4O_7	Eu ²⁺	368

Tab. 7 Übersicht über einige bekannte UV-Leuchtstoffe und die dazugehörige Emissionswellenlänge [YeWe04]

Wie bereits in Kapitel 2.1 beschrieben, gibt das Wirkungsspektrum zur Inaktivierung von Escherichia coli Bakterien (E. coli) die Keimtötungseffizienz an. Die Inaktivierung funktioniert effektiv im Wellenlängenbereich zwischen 200 und 310 nm, wobei Wellenlängen um ca. 220 und ca. 265 nm am effektivsten sind. Zu beachten ist hier, dass die Effektivität der einzelnen Wellenlängen unabhängig voneinander gemessen und aufgetragen wurde.

Um die Keimtötungseffizienz von Lampen zu beurteilen, welche UV-Strahlung emittieren, werden die Emissionsspektren mit dem Wirkungsspektrum verglichen bzw. mathematisch gefaltet. Wenn eine Lampe ein Emissionsspektrum mit einer einzelnen Wellenlänge bei 265 nm besitzt, hätte diese Lampe eine 100%-ige Überlappung mit dem Maximum des Wirkungsspektrum zur Inaktivierung von Escherichia coli Bakterien (E. coli) und somit eine Keimtötungseffizienz von 100% (siehe Abbildung 9).



Abb. 9 Keimtötungseffizienz eines perfekten Lampenspektrums mit einer einzelnen Emissionswellenlänge bei 265 nm

Vergleicht man das Emissionsspektrum einer Quecksilber-Niederdruck-Entladungslampe (siehe Abbildung 4) mit dem Wirkungsspektrum, ergibt sich eine Keimtötungseffizienz von 71,6% (siehe Abbildung 10), da die Hauptemissionslinie bei ca. 254 nm knapp neben dem Maximum des Wirkungsspektrums liegt.



Abb. 10 Keimtötungseffizienz einer Quecksilber-Niederdruck-Entladungslampe

Ein breitbandiges Lampenspektrum kann nie eine 100%-ige Keimtötungseffizienz erzielen, da ein Teil der Emission außerhalb des Maximums des Wirkungsspektrums liegt. Allerdings könnte sich auch das Einwirken von mehreren Wellenlängen positiv auf die Keimtötungseffizienz auswirken. In der Literatur ist bis jetzt keine ausführliche Untersuchung bekannt, wo verschiedene Lampenspektren auf ihre Effektivität gegenüber der Keimtötungseffizienz hin untersucht wurden. Dazu müssten Lampen mit Linienspektren gegenüber Lampen mit Bandenspektren verglichen werden. Allerdings ist es nicht nur wichtig, die Überlappung des Lampenspektrums mit dem Wirkungsspektrum zu betrachten. Der Wirkungsgrad der Lampe spielt in der Anwendung eine mindestens ebenso große Rolle, da sie nur so eine wirtschaftliche Alternative darstellt.

2.5 Fluoridische Wirtsmaterialien

Fluoride sind meist Verbindungen geringer Härte, welche, verglichen zu anderen Materialklassen, auch geringe Schmelz- und Siedepunkte aufweisen. Die Bandlücken dieser Materialien sind die größten unter allen anderen Materialklassen, was auf die geringe Masse des Fluoranions bei gleichzeitig hoher Elektronegativität zurückzuführen ist. Aufgrund dessen bilden Fluoride meistens Verbindungen mit einem hohen ionischen Charakter [West92]. Außerdem besitzen sie geringe Phononenenergien, da die Bindungen durch die geringe Bindungsordnung eine kleine Kraftkonstante besitzen [WeDM88].

Diese Eigenschaften machen fluoridische Materialien zu geeigneten Verbindungen im Bereich der Photonik, wie optische Fenster und Linsen, Antireflexbeschichtungen oder Lasermaterialien [HNKH13].

Die chemische Stabilität der Fluoride ist, im Vergleich zu anderen Materialklassen, nicht besonders hoch, was sich unter anderem durch die relativ kleine Klasse an fluoridischen Mineralien bemerkbar macht. Viele Verbindungen sind hygroskopisch und reagieren bei höheren Temperauren (> 300 °C) unter Anwesenheit von Sauerstoff zu Oxyfluoriden oder sogar weiter zu Oxiden. Außerdem kann durch einen hohen Energieeintrag, wie zum Beispiel Bestrahlung mit VUV-Photonen, Fluor (F₂) aus der Struktur entweichen, wobei das Elektron des Fluoranions (F⁻) auf dem Anionenplatz zurück bleibt und dort ein Farbzentrum bildet. Diese Farbzentren äußern sich hauptsächlich durch eine Vergrauung der Verbindung, da das Farbzentrum elektromagnetische Strahlung im sichtbaren Spektralbereich absorbiert.

$$M^{2+}F_2 \rightarrow M^{2+}F_{2-x} + x V_F^{\bullet} + x e^{\epsilon} + 1/2x F_2$$

Um trotzdem einen Einsatz dieser Materialien zu ermöglichen, können entweder spezielle Partikelbeschichtungen (Coatings) eingesetzt werden, oder die Materialen werden direkt in einer inerten Umgebung verwendet.

Ohne solche Schutzmaßnahmen sind für die Anwendung als UV-Leuchtstoff die in Kapitel 2.4 genannten Wirtsmaterialien, wie Phosphate (PO_4^{3-}), Sulfate (SO_4^{2-}), Borate (BO_3^{3-}), Aluminate (AIO_4^{5-}), Silikate (SiO_4^{4-}) und einfache Oxide (O^{2-}), am besten geeignet. Bei diesen Verbindungen sind die chemische Stabilität gegenüber Hydrolyse, temperaturbedingten Veränderungen und Reaktionen mit Excimeren und Exciplexen direkt gegeben. Allerdings eignen sich Fluoride für die wissenschaftliche Untersuchung von Aktivatoren hervorragend, da der Einfluss der chemischen Umgebung auf das Aktivatorion relativ gering ist und demnach energetische Positionen der Energieniveaus des Aktivators gut zu bestimmen sind. Zusätzlich können durch die großen Bandlücken der Fluoride auch hochenergetische Energieniveaus der Aktivatorionen untersucht werden.

2.6 Praseodym als Aktivator

Praseodym gehört zu den Lanthanoiden im Periodensystem und hat die Ordnungszahl 59 bei einer molaren Masse von 140,91 g/mol [Ried99]. Es besitzt die Elektronenkonfiguration [Xe]4f³6s² und kommt in den Oxidationsstufen +III und +IV vor, wobei +III oftmals die stabilere Stufe ist. Praseodym(III) hat [Xe]4f²-Konfiguration und bei achtfacher Koordination eine Größe von 126,6 pm [Shan76].



Abb. 11 Termschema von einem freien Praseodym(III)-Ion

Praseodym zeichnet sich wie fast alle Lanthanoide durch seine nicht vollständig gefüllten 4f-Orbitale aus. Die 4f-Orbitale liegen relativ nahe am Atomkern und sind dadurch durch andere Orbitale, wie den 5s- und den 5p-Orbitalen, abgeschirmt [BlGr94]. Aufgrund der Abschirmung hat die chemische Umgebung bei diesen Elementen nur wenig Einfluss auf die energetische Lage der [Xe]4fⁿ \rightarrow [Xe]4fⁿ-Intrakonfigurationsübergänge. Das Dieke-Diagramm gibt die energetische Lage aller [Xe]4fⁿ-Konfigurationen der einzelnen trivalenten Lanthanoide wieder [Diek68, WMLH00]. Im freien trivalenten Praseodymion liegen die entarteten 5d-Orbitale bei ca. 62000 cm⁻¹ und damit deutlich über der energetisch am höchsten gelegenen [Xe]4f²-Konfiguration ¹S₀ bei ca. 46500 cm⁻¹ (siehe Abbildung 11).

Sowohl die dreiwertige als auch die vierwertige Oxidationsstufe von Praseodym kann, abhängig von den vorliegenden Bedingungen, stabilisiert werden. Die Standardpotentiale E_0 der einzelnen Praseodymionen sind in Tabelle 8 dargestellt.

Tab. 8 Standardpotentiale gemessen gegen eine Standard-Wasserstoff-Elektrode bei25 °C und 1013 hPa (Normalbedingungen) [Meye88]

Oxidierte Form	Reduzierte Form	Standardpotential E ₀
$Pr^{4+} + e^{-}$	Pr ³⁺	3,2 V
$Pr^{3+} + e^{-}$	Pr^{2+}	-3,1 V
$Pr^{2+} + 2 e^{-}$	Pr^{0}	-2,0 V
$Pr^{3+} + 3 e^{-}$	Pr^{0}	-2,4 V

Da vierwertiges Praseodym nur selten effiziente Lumineszenz zeigt, wird die dreiwertige Oxidationsstufe für Anwendung in Leuchtstoffen favorisiert. Diese Oxidationsstufe kann durch eine reduktive Atmosphäre während der Kalzination oder durch entsprechend hohe Temperaturen stabilisiert werden.

Als Oxid bildet Praseodym ein Mischoxid in der die drei- und die vierwertige Oxidationsstufe gleichzeitig vorkommen, Pr_6O_{11} (entspricht $Pr_2^{3+}Pr_4^{4+}O_{11}$). Ein Metall-zu-Metall-Charge-Transfer (MMCT), bei dem ein Elektron vom Pr^{3+} zum Pr^{4+} übertragen wird, sorgt für eine Absorption über den gesamten sichtbaren Spektralbereich, wodurch das Oxid eine schwarze Körperfarbe besitzt. Bei vielen anderen Verbindungen, wie zum Beispiel dem Fluorid (PrF₃), kann die dreiwertige Oxidationsstufe unabhängig stabilisiert werden.

Eine thermische Analyse von Pr_6O_{11} gibt Aufschluss über die Stabilität der Oxidationsstufen als Funktion der Temperatur.


Abb. 12 Thermische Analyse (DTA/TG-Messungen) von Pr₆O₁₁

Die Reduktion der vierwertigen Praseodymionen von Pr_6O_{11} verläuft schrittweise bis zum vollständig reduzierten Pr_2O_3 (siehe Abbildung 12) [Persönliche Mitteilung J. Plewa und T. Jüstel, November 2012].

$$Pr_6O_{11} \rightleftharpoons Pr_5O_9 \rightleftharpoons Pr_7O_{12} \rightleftharpoons Pr_8O_{13} \rightleftarrows Pr_2O_3$$

Bei Temperaturen über 1200 °C liegt das Verhältnis von drei- und vierwertigen Praseodymionen vollständig auf der Seite von Pr₂O₃.

Die Lumineszenz von trivalentem Praseodym ist stark abhängig von der chemischen Umgebung der Wirtsstruktur. So ist es möglich, Emissionen im ultravioletten, sichtbaren und infrarotem Spektralbereich zu realisieren [MKLK03]. Entscheidend dafür ist die niedrigste energetische Position der [Xe]4f¹5d¹-Konfiguration in Relation zu den [Xe]4f²-Energieniveaus (siehe Abbildung 13).



Abb. 13 Termschema von trivalentem Praseodym, niedrigstes Energieniveau der [Xe]4f¹5d¹-Konfiguration oberhalb (links) und unterhalb (rechts) des ¹S₀-Energieniveaus

Die energetische Lage der [Xe]4f¹5d¹-Konfiguration wird durch die Wechselwirkung der 5d-Orbitale mit den Elektronen aus den koordinierenden Anionen der Wirtsstruktur determiniert. Diese Wechselwirkung wird auch als nephelauxetischer Effekt bezeichnet. Je mehr Elektronendichte vom Anion auf das Praseodymion übertragen wird, desto stärker wird die [Xe]4f¹5d¹-Konfiguration energetisch abgesenkt. Der Vergleich einiger Anionen in Tabelle 9 verdeutlicht die Aussage unter Berücksichtigung der Elektronegativitätswerte (EN-Werte) und den entsprechenden Anionenradien.

Tab. 9 Einfluss des nephelauxetischen Effekts einiger Anionen unter Berücksichtigung der EN-Werte und der Anionenradien (Angabe in pm) [Ried99, Shan76]

F	<	Cl	<	Br	<	Ŀ	oder	F	<	O ²⁻	<	N ³⁻	<	C ⁴⁻
4,1		2,8		2,7		2,2		4,1		3,5		3,1		2,5
119		167		182		206		117		124		132		-

Zusätzlich kommt es zu einer energetischen Aufspaltung der 5d-Orbitale (~ 10000 cm⁻¹), der so genannten Kristallfeldaufspaltung. Die Größe der Kristallfeldaufspaltung wird durch die Kristallfeldtheorie beschrieben, bei der die Wechselwirkung zwischen dem Zentralkation und den Anionen betrachtet wird, wobei die Ionen näherungsweise als Punktlandungen betrachtet werden. Die Kristallfeldaufspaltung hängt von der Art der Anionen, der kristallographischen Position (Symmetrie und Koordinationszahl) und dem Abstand zwischen dem Zentralkation und den Anionen ab. Der Einfluss der Anionen wird in der spektrochemischen Reihe festgehalten, welche erstmals 1938 von R. Tsuchida aufgestellt wurde [Tsuc38a, Tsuc38b]. In der folgenden Reihe sind nur die Anionen aufgeführt, welche in der anorganischen Chemie von Bedeutung sind.

$$I^{-} < Br^{-} < S^{2-} < SCN^{-} < CI^{-} < N_{3}^{-} < F^{-} < OH^{-} < H_{2}O < NH_{3} < CN^{-} < CO$$

Bei dieser Wechselwirkung bewirken elektronegative Anionen eine geringere Aufspaltung, da sie die Elektronendichte auf dem Zentralkation reduzieren und somit die Wechselwirkung zwischen den Elektronen geringer wird. Ebenfalls bewirken große Anionen eine geringe Aufspaltung, da ihre Elektronen auf ein größeres Volumen verteilt sind. Die fünf entarteten 5d-Orbitale (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x}^{2}y^{2}$ und d_{z}^{2}) können ja nach Symmetrie und Koordinationszahl unterschiedlich im Kristallfeld energetisch abgesenkt bzw. angehoben werden (siehe Abbildung 14).



Abb. 14 Kristallfeldaufspaltung der 5d-Orbitale in Anhängigkeit der Symmetrie und Koordinationszahl [Bers10]

Per Definition wird die Kristallfeldaufspaltung in einem oktaedrischen Kristallfeld mit $\Delta_0 = 10$ Dq angegeben. Alle anderen Kristallfeldaufspaltungen können in Abhängigkeit von Δ_0 angegeben werden (siehe Tabelle 10).

Koordination	Kristallfeldaufspaltung
Oktaeder	$\Delta_{\rm o} = 10 \ {\rm Dq}$
Tetraeder	$4/9 \Delta_o$
Würfel (doppelter Tetraeder)	8/9 Δ _o

Tab. 10 Kristallfeldaufspaltung in Anhängigkeit von der Koordination [Bers10]

Die energetische Kristallfeldaufspaltung der 4f-Orbitale (auch Stark-Aufspaltung genannt) ist, aufgrund der erwähnten Abschirmung durch die 5s- und 5p-Orbitale, um etwa zwei Größenordnungen kleiner, als die Aufspaltung der 5d-Orbitale (~ 100 cm^{-1}).

Liegt das niedrigste Energieniveau der [Xe]4f¹5d¹-Konfiguration des Praseodymions letztendlich energetisch oberhalb des ${}^{1}S_{0}$ -Energieniveaus (siehe Abbildung 13, links), so zeigt das Emissionsspektrum ausschließlich schmale Emissionslinien über den gesamten Spektralbereich. Der angeregte Zustand des Praseodymions relaxiert dabei bis auf das ¹S₀-Energieniveau, von welchem die Emission stattfindet. Bei den Emissionslinien handelt es sich um $[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$ -Intrakonfigurationsübergänge, welche paritäts- und häufig auch spinverboten sind [Leve90], wodurch sie eine geringe Übergangswahrscheinlichkeit besitzen. Die Lumineszenzlebensdauern der $[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$ -Intrakonfigurationsübergänge liegt zwischen einigen hundert ns bis hin zum einstelligen µs-Bereich [ElHY73, Leve90], was im Vergleich anderen Seltenerdionen sehr kurz ist. ihre zu Durch geringe Elektronen-Phononen-Kopplung ($\Delta R = 0$) sind die Emissionslinien sehr schmal.

Wenn das niedrigste Energieniveau der [Xe]4f⁴5d¹-Konfigurationenergetisch unterhalb des ${}^{1}S_{0}$ -Energieniveaus liegt (siehe Abbildung 13, rechts), kann es zu vollständig erlaubten [Xe]4f⁴5d¹ \rightarrow [Xe]4f²-Interkonfigurationsübergängen kommen, welche meistens im UV-Bereich liegen. Diese Emission ist im Gegensatz zu den paritäts- und spinverboten [Xe]4f² \rightarrow [Xe]4f²-Intrakonfiguratiosübergängen intensiver und schneller, mit Lumineszenzlebensdauern im ns-Bereich [LaPa93]. Aufgrund der stärkeren Elektronen-Phononen-Kopplung ($\Delta R \neq 0$) sind sie breitbandig.

Bei einigen Wirtsstrukturen ist es möglich, dass das niedrigste Energieniveau der $[Xe]4f^{1}5d^{1}$ -Konfiguration energetisch in der Nähe der ³P_J-Energieniveaus liegt. In diesem Fall relaxiert der angeregte Zustand des Praseodymions in die ³P_J-Zustände, wodurch im Emissionsspektrum abermals nur schmale Emissionslinien im sichtbaren Spektralbereich zu finden sind, welche wiederum auf $[Xe]4f^{2} \rightarrow [Xe]4f^{2}$ -Intrakonfiguratiosübergänge zurückzuführen sind. Die Übergänge, welche aus den ³P_J-Zuständen resultieren, besitzen Lumineszenzlebensdauern im zweistelligen µs-Bereich [LeRS84].

Bei trivalentem Praseodym, wie auch bei vielen anderen Aktivatoren, können verschiedene Prozesse eintreten, welche zu einer Löschung der Lumineszenz führen. Die wichtigsten hier dargestellten Mechanismen stammen hauptsächlich aus Arbeiten von G. Blasse und B.C. Grabmeier von 1994 [BIGr94].

- Konzentrationslöschung
- Cross-Relaxation
- Multiphononenrelaxation
- Thermische Löschung
- Photoionisation

Konzentrationslöschung

Bei diesem Prozess wird die Lumineszenz des Aktivators unterbunden, indem Energieübertrag zwischen benachbarten Aktivatorionen stattfindet (Energiemigration). Der reine Energieübertrag führt allerdings nicht zur Löschung der Emission, sondern der Energieübertrag über mehrere Ionen bis zu einem Kristalldefekt. Defekte in der Kristallstruktur können sich im Kristall selbst, oder an Korngrenzen befinden. Bei Lumineszenzprozessen mit einer geringen Elektronen-Phononen-Kopplung ($\Delta R = 0$), wie es bei $[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$ -Intrakonfiguratiosübergängen der Fall ist, kann die spektrale Überlappung zwischen Donator und sein. Dadurch werden Akzeptor groß Energietransferprozesse effizient, was zur Folge hat, dass bei vielen Leuchtstoffen Konzentrationslöschung bereits bei wenigen Atomprozent des Aktivators auftritt. Energieübertrag ist über Aktivatorabstände von bis zu 10 Å möglich. Je größer die Abstände werden, desto unwahrscheinlicher wird der Prozess des Energietransfers.

Cross-Relaxation

Dieser Prozess beschreibt ebenfalls eine Art der Konzentrationslöschung. Allerdings findet hier Energieübertrag zwischen einem angeregten Aktivator und einem Aktivator im Grundzustand satt, so dass sich anschließend beide Aktivatoren in einem mittleren angeregten Zustand befinden. Es kommt zwar nicht zwingend zur Lumineszenzlöschung, allerdings zu einer energetischen Verschiebung der Emission.



Abb. 15 Zwei Arten von Cross-Relaxation in trivalentem Praseodym [NVSB08]

Im trivalenten Praseodym findet, wie in Abbildung 15 dargestellt, eine komplette Löschung der Emission statt, da Cross-Relaxation und weitergehende Relaxationsprozesse beide Aktivatoren wieder in den Grundzustand transferieren. Hauptsächlich findet Energieübertrag zwischen den folgen Übergängen statt [NVSB08]:

•
$${}^{3}P_{0} \rightarrow {}^{3}H_{6} \text{ nach } {}^{3}H_{4} \rightarrow {}^{1}D_{2} \text{ und } {}^{1}D_{2} \rightarrow {}^{1}G_{4} \text{ nach } {}^{3}H_{4} \rightarrow {}^{3}F_{3,4}$$

•
$${}^{3}P_{0} \rightarrow {}^{1}D_{2} \text{ nach } {}^{3}H_{4} \rightarrow {}^{3}H_{6}/{}^{3}F_{2} \text{ und } {}^{1}D_{2} \rightarrow {}^{1}G_{4} \text{ nach } {}^{3}H_{4} \rightarrow {}^{3}F_{3,4}$$

Multiphononenrelaxation

Bei diesem Prozess wird der Energieabstand zwischen zwei Energieniveaus überwunden, indem der energetisch höhere Zustand über die Abgabe mehrerer Phononen an die Wirtsstruktur in den energetisch niedrigeren Zustand relaxiert. Die Phononenenergie bzw. Phononenfrequenz ist dabei von der Wirtsstruktur abhängig. Je geringer die Phononenenergie, desto mehr Phononen muss der angeregte Zustand an die Wirtsstruktur übertragen. Eine Faustformel besagt, dass der Abstand von einem Energieniveau zum nächst tiefer gelegenen Energieniveau größer als fünf Phononenenergien sein muss, damit es zu einer Emission und nicht zur Multiphononenrelaxation kommt.

Thermische Löschung

Von außen zugeführte thermische Energie kann in einem Lumineszenzprozess als Aktivierungsenergie genutzt werden, um einen angeregten Zustand in den Grundzustand zu überführen. Dabei relaxiert der angeregte Zustand durch schrittweise Abgabe von Phononen in den Grundzustand. Dieser Prozess ist hauptsächlich bei Lumineszenzprozessen mit einer stärkeren Elektronen-Phononen-Kopplung ($\Delta R \neq 0$) möglich.

Photoionisation

Wenn ein Elektron durch Anregung in das Leitungsband der Wirtsstruktur überführt wird, kann es zur Photoionisation des Aktivatorions kommen.

$Pr^{3+}_{Strukturplatz} \rightarrow Pr^{4+}_{Strukturplatz} + \bar{e_{Leitungsband}}$

Durch diesen Prozess wird das Aktivatorion oxidiert, wodurch er für den aktiven sowie einen späteren Lumineszenzprozess nicht mehr zur Verfügung steht. Das Elektron im Leitungsband kann sich frei bewegen und mit einem Loch (h⁺) aus dem Valenzband rekombinieren. Dieser Prozess ist strahlungslos. Zusätzlich können das Elektron (e⁻) und das Loch (h⁺) ein Exciton bilden. Dieses Exciton kann durch die Abgabe eines Photons relaxieren, was meistes durch eine breite Emissionsbande im Spektrum sichtbar wird.

Hohe Quantenausbeuten machen Leuchtstoffe für eine Anwendung, wie z.B. in Fluoreszenzlampen oder Bildschirmen, überhaupt erst interessant. Dabei wird die theoretische Grenze von 100% Quanteneffizienz (QE) bei einigen Leuchtstoffen fast erreicht [JüNR98]. Die Quanteneffizienz wird in zwei Arten unterteilt, interne und externe. Die interne Quanteneffizienz (IQE) betrachtet nur ein einzelnes Aktivatorion und ist antiproportional zur Lumineszenzlebensdauer. Die externe Quanteneffizienz (EQE) betrachtet das Verhältnis von emittierten zu absorbierten Photonen des Leuchtstoffes und zeigt keine Korrelation zur Lumineszenzlebensdauer [00h].

Mit einigen Aktivatoren lassen sich Quanteneffizienzen größer 100% erzielen, was allerdings nur möglich ist, wenn ein hochenergetisches Photon seine Energie auf zwei Photonen geringerer Energie aufteilen kann. Dieser Prozess ist mit einem Down-Conversion-Prozess vergleichbar, bei welchem allerdings konsekutiv zwei Photonen emittiert werden, weswegen er auch Photonen-Cascaden-Emission (PCE) genannt wird.

Zwei Modelle sind generell denkbar, um den Lumineszenzprozess hinter einer Photonen-Cascaden-Emission in einem Leuchtstoff zu erklären (siehe Abbildung 16).



Abb. 16 Mögliche Modelle zur Erklärung von Photo-Cascaden-Emission nach [WDOM99]

Im ersten Modell (I) gibt es ein mittleres Energieniveau zwischen dem Grundzustand und dem angeregten Zustand eines Aktivatorions (A). Durch die Absorption eines Photons wird ein Elektron vom Grund- in den angeregten Zustand überführt. Bei der folgenden Relaxation kann das Elektron unter Abgabe eines Photons \mathbb{O} erst in das mittlere Energieniveau und anschließend, unter Abgabe eines weiteren Photons \mathbb{O} , in den Grundzustand zurückkehren. Im zweiten Modell (II) findet die Anregung über einen Sensibilisator (S) statt. Dieser gibt einen Teil seiner Energie in einem ersten Schritt über einen Cross-Relaxations-Prozess an ein Aktivatorion (A₁) weiter, welches daraufhin ein Photon \mathbb{O} emittiert. Im zweiten Schritt überträgt der Sensibilisator (S) die verbleibende Energie an ein zweites Aktivatorion (A₂), welches ebenfalls ein Photon \mathbb{O} emittiert. Alternativ kann der Sensibilisator (S) selbst als Aktivator fungieren, indem er im zweiten Schritt die verbleibende Energie nicht auf das Aktivatorion (A₂) überträgt, sondern selbst ein Photon \mathbb{O} emittiert. Beide Prozesse generieren also zwei Photonen je absorbiertem Photon, wodurch sich rechnerisch eine Quanteneffizienz von 200% erzielen lässt [Rond08].

Erstmals wurde Photonen-Cascaden-Emission von 1974 zeitgleich von zwei unterschiedlichen Arbeitsgruppen beschrieben, nämlich von der von J.L. Sommerdijk et al. bei Philips in den Niederlanden [SoBJ74] und der von W.W. Pieper et al. bei General Electric in den USA [PiDH74]. Bei den Materialen handelte es sich um Pr^{3+} dotierte Fluoride, wie YF₃:Pr³⁺(0,1%), wobei eine Quanteneffizienz von 140% angegeben wurde. Gut zwanzig Jahre später wurden von A.M. Srivastava et al. auch oxidische Wirtsstrukturen, wie LaMgB₅O₁₀ [SrDB96], LaB₃O₆ [SrDB97] und SrAl₁₂O₁₉ [SrBe97] mit Pr^{3+} dotiert und als Photonen-Cascaden-Emitter beschrieben.



Abb. 17 Termschema von Pr³⁺ mit Photo-Cascaden Emission

Der Lumineszenzprozess entspricht dem ersten beschriebenen Modell zur Erklärung von Photonen-Cascaden-Emission und wird in Abbildung 17 erklärt. Ein schwaches Kristallfeld und ein großer Kristallplatz für das trivalente Praseodym sind wichtige Voraussetzungen, damit das niedrigste Energieniveau der [Xe]4f¹5d¹-Konfiguration oberhalb des ¹S₀-Energieniveaus liegt (siehe Abbildung 13, links). Ansonsten kommt es zu [Xe]4f¹5d¹ \rightarrow [Xe]4f²-Interkonfigurationsübergängen, welche hauptsächlich in die energetisch niedrig gelegenen [Xe]4f²-Energieniveaus (³H_J) stattfinden. Die Quanteneffizienz von trivalentem Praseodym in einer geeigneten Umgebung kann bis zu 175% betragen, was im Rahmen der Judd-Ofelt-Theorie bestätigt wird [Papp76].

Weitere Verbindungen, bei denen Photo-Cascaden-Emission entsteht, wurden 1999 und 2000 von R.T. Wegh et al. beschrieben. Dabei handelte es sich um LiGdF₄:Eu³⁺ [WDOM99] und LiGdF₄:Er³⁺,Tb³⁺ [WeLM00]. Aus den gemessenen Spektren des LiGdF₄:Eu³⁺ konnten 195% QE berechnet werden, wobei es sich hier allerdings um die interne Quantenausbeute (IQE), d.h. die Effizienz des Aktivators, handelt. Die Gruppe um C. Feldmann et al. [FJRW01] hat daraufhin von diesem Material die externe Quantenausbeute (EQE) bestimmt und ein Wert von 32% ermittelt. Beim LiGdF₄:Er³⁺,Tb³⁺ wurden 135% QE angegeben, wobei es sich auch hier um die interne Quantenausbeute (IQE) handelt. Beide Verbindungen entsprechen vom Lumineszenzprozess dem zweiten beschriebenen Modell, wobei Gd³⁺ in

allen Fällen als Sensibilisator und Eu³⁺, Er³⁺ bzw. Tb³⁺ als Aktivatoren fungieren.

Alternativen zu trivalentem Praseodym (Pr^{3+}) wurden bereits in Kapitel 2.4 dargestellt. Dabei handelte es sich um Cer (Ce^{3+}), Neodym (Nd^{3+}), Gadolinium (Gd^{3+}), Europium (Eu^{2+}), Blei (Pb^{2+}) und Bismut (Bi^{3+}). Ce^{3+} , Nd^{3+} , Gd^{3+} und Eu^{2+} gehören, genau wie Pr^{3+} , zu den Lanthanoiden im Periodensystem. Eine Auflistung aller Lanthanoide mit den dazugehörigen Energien für das niedrigste Energieniveau der [Xe]4fⁿ⁻¹5d¹-Konfiguration der freien Ionen befindet sich in Tabelle 11.

Aktivatorion	Elektronenkonfiguration	Energie in cm ⁻¹	Energie in nm
	des angeregten Zustandes		
Ce ³⁺	$[Xe]4f^{0}5d^{1}$	49340	203
Pr ³⁺	$[Xe]4f^{1}5d^{1}$	61580	162
Nd ³⁺	$[Xe]4f^25d^1$	72100	139
Sm^{3+}	$[Xe]4f^45d^1$	75800	132
Eu ³⁺	$[Xe]4f^{5}5d^{1}$	85300	117
Eu^{2+}	$[Xe]4f^{6}5d^{1}$	34000	295
Gd^{3+}	$[Xe]4f^{6}5d^{1}$	95200	105
Tb ³⁺	$[Xe]4f^{7}5d^{1}$	62500	160
Dy^{3+}	$[Xe]4f^85d^1$	74400	134
Ho ³⁺	$[Xe]4f^95d^1$	81100	123
Er ³⁺	$[Xe]4f^{10}5d^{1}$	79300	126
Tm ³⁺	$[Xe]4f^{11}5d^{1}$	78600	127
Yb ³⁺	$[Xe]4f^{12}5d^{1}$	87300	115

Tab. 11 Niedrigstes Energieniveau der [Xe]4fⁿ⁻¹5d¹-Konfiguration der freienAktivatoren aller Lanthanoide (ohne Promethium) [Dore00a]

Die energetisch höchste bekannte Emission von einem Ce^{3+} -aktiviertem Leuchtstoff (LaF₃:Ce³⁺) liegt bei 286 nm [Dore00b]. Bei der Emission handelt es sich um einen [Xe]4f⁰5d¹ \rightarrow [Xe]4f¹-Interkonfigurationsübergang, welcher breitbandig ist. Ce³⁺-Leuchtstoffe eignen sich demnach für Anwendungen für den UV-B- und UV-A-Bereich, nicht aber für den UV-C-Bereich.

Mit Nd³⁺ ist es möglich, Emission unterhalb von 200 nm (UV-C-Bereich) durch einen $[Xe]4f^25d^1 \rightarrow [Xe]4f^3$ -Interkonfigurationsübergang zu generieren [Dore00a]. Allerdings besitzt

es energetisch hoch liegende [Xe]4f³-Energiezustände, so dass die Emission oft durch Multiphononenrelaxation gelöscht wird.

Lumineszenzspektren einer Gd^{3+} -Emission werden meistens durch eine einzelne Emissionslinie bei ca. 311 nm bestimmt, welche aus dem energetisch niedrigsten [Xe]4f⁷ \rightarrow [Xe]4f⁷-Intrakonfigurationsübergang ${}^{6}P_{7/2} \rightarrow {}^{8}S_{7/2}$ resultiert [BlGr94]. Das niedrigste Energieniveau der [Xe]4f⁶5d¹-Konfiguration liegt meistens bei so hohen Energien, dass Anregung maßgeblich über das Leitungsband der Wirtsstruktur stattfindet.

Eu²⁺ ist hinreichend als Aktivator in unterschiedlichen Leuchtstoffen bekannt, da sich mit ihm Emissionen im gesamten sichtbaren Spektralbereich realisieren lassen. Es besitzt Gd³⁺-Elektronenkonfiguration, mit dem Unterschied, dass die [Xe]4f⁷-Energiezustände aufgrund der geringeren Ionenladung zu niedrigeren Energien verschoben sind. Der energetisch niedrigste [Xe]4f⁷-Energiezustand (⁶P_{7/2}) liegt bei 359 nm. Die Emissionsspektren sind entweder von [Xe]4f⁶5d¹ \rightarrow [Xe]4f⁷-Interkonfigurationsübergängen unterhalb von 359 nm (UV-A-Bereich) bestimmt, oder von einer einzelnen Emissionslinie bei 359 nm [BlGr94].

Alle anderen Lanthanoide können zwar über die 5d-Orbitale angeregt werden, jedoch gibt es zumeist energetisch tiefer liegende [Xe]4fⁿ-Konfigurationen, aus welchen Emissionen im sichtbaren und infraroten Spektralbereich resultieren [Diek68].

Die Aktivatoren Pb^{2+} und Bi^{3+} gehören zu den Hauptgruppenelementionen und besitzen beide, wie auch Tl^+ , $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2$ -Elektronenkonfiguration. Bei der Emission handelt es sich demnach um $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^16p^1 \rightarrow [Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2$ -Interkonfigurationsübergänge. Allerdings besitzt Blei den Nachteil, dass es die RoHS-Richtlinie nicht erfüllt, weswegen es heutzutage bei vielen Anwendungen keine Beachtung mehr findet [BlGr94]. Bi³⁺ hingegen wird als Aktivator in UV-Leuchtstoffen, wie dem YPO₄:Bi³⁺ (siehe Tabelle 7), bereits verwendet.

2.7 Fragestellung dieser Arbeit

In den letzten Jahrzehnten fokussierte sich die Forschung an Leuchtstoffen vor allem auf die Anwendung in Quecksilber-Niederdruck-Entladungslampen Anforderungen, die wie ermöglichen. Durch neue Technologien, der LED-Technik oder der Xe-Excimerentladungstechnik, sind neue, maßgeschneiderte Leuchtstoffe notwendig, um eine effiziente Alternative bieten zu können.

Effiziente Leuchtstoffe sind eine Frage des Zusammenspiels zwischen Wirtsstruktur und Aktivator bei einer gegebenen Anregungsquelle. Eine Aussage, ob sich ein Leuchtstoff potenziell für den Einsatz in einer Leuchtstofflampe eignet, kann meistens erst nach einer gründlichen spektroskopischen Untersuchung getroffen werden. Zusätzlich ist es wichtig, den Leuchtstoff in seiner Anwendung zu testen. Dafür werden Prototypen der Leuchtstofflampen entwickelt, um sie dann einen Langzeittest über mehrere hundert Stunden Brenndauer zu unterziehen. Erst nach dem erfolgreichen Bestehen dieses Tests kann man von einer möglichen Alternative sprechen.

Wie bereits in Kapitel 2.6 beschrieben, zeichnet sich das trivalente Praseodym durch eine breite Palette an möglichen Emissionen aus, welche vom ultravioletten und sichtbaren bis hin zum infraroten Spektralbereich reichen. Außerdem sind schmale Emissionslinien und breite Emissionsbanden, vor allem im UV-Bereich, möglich. Der sichtbare Spektralbereich wurde spektroskopisch bereits in vielen Wirtsstrukturen untersucht, was maßgeblich auf seine Anwendung als Laseraktivator zurückzuführen ist [MJMJ94]. Im UV-Bereich gibt es bisher nur recht wenige Veröffentlichungen, welche sich zudem meistens auf die Untersuchung der energetischen Position der [Xe]4f¹5d¹-Konfiguration beziehen [Dore00a]. Zusätzlich gibt es einige Veröffentlichungen zu dem Thema Photonen-Cascaden-Emission (PCE), wobei hier allerdings das Augenmerk hauptsächlich auf den Lumineszenzmechanismus und die Messung bzw. Berechnung der Quanteneffizienzen gelegt wurde [PiDH74, SoBJ74].

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Präparation von Pr³⁺-aktivierten fluoridischen Wirtsstrukturen und deren optischer Charakterisierung. Durch die Verknüpfung der Wirtsstrukturen mit den dazugehörigen Lumineszenzspektren sollen Zusammenhänge zwischen der kristallographischen Position, auf welcher sich das Pr³⁺ befindet, und der energetischen Lage des niedrigsten Energieniveaus der [Xe]4f¹5d¹-Konfiguration erkannt werden. Für die Anwendung dieser Leuchtstoffe in einer Xe-Excimerentladungslampe ist die genaue Position des niedrigsten Energieniveaus der [Xe]4f¹5d¹-Konfiguration ein entscheidender Faktor, damit sich die Xe₂*-Entladungswellenlänge im Maximum der Pr³⁺-Absorption befindet. Die Anwendung richtet sich nach der Art und der energetischen Lage der Emission. Durch den Vergleich der Emissionsspektren mit dem Wirkungsspektrum zur Inaktivierung von E. coli Bakterien kann die Keimtötungseffizienz potentieller Lampen berechnet werden, um sie für einen Einsatz im Desinfektionsbereich zu klassifizieren.

3 Experimenteller Teil

3.1 Durchführung

3.1.1 Allgemeines

Für die Präparation der Fluoride und Oxyfluoride wurde auf zwei verschiedene Synthesemethoden zurückgegriffen. Bei der einen Methode handelte es sich um eine konventionelle Festkörpersynthese, während der anderen Methode eine Präzipitation zugrunde liegt. Als Ausgangsmaterialien dienten hochreine handelsübliche Verbindungen. Eine Liste dieser Verbindungen befindet sich in Kapitel 7, Chemikalienliste.

Alle Temperaturbehandlungen wurden in einem Rohrofen der Firma Gero GmbH vom Typ F100-500/13 durchgeführt, welcher mit einem Korundrohr (Al₂O₃) ausgestattet war. In dem Korundrohr befand sich aus Sicherheitsgründen zusätzlich ein Quarzrohr, da beim Arbeiten mit Fluoriden die Entstehung von HF nicht immer vermieden werden kann, oder sogar teilweise gewünscht war. Für das Tiegelmaterial wurde Glaskohlenstoff gewählt, da hier eine Reaktion zwischen den entstehenden Fluoriden und dem Tiegelmaterial zu keinen unerwünschten Verunreinigungen führt.

In die eine Seite des Quarzrohres wurde Stickstoff (N₂, 99,999%) eingeleitet, welcher zuvor zur weiteren Aufbereitung und Trocknung durch zwei Glasrohre geleitet wurde, von denen das erste mit KOH- und das zweite mit Molekularsieb gefüllt war. Zusätzlich stand im Rohrofen auf der Seite, von der der Stickstoff eingeleitet wurde, ein breiter mit wasserfreiem Aluminiumfluorid (AlF₃) gefüllter Tiegel (50 x 100 mm). Dieser Tiegel stand in der kalten Zone (bis zu 70 °C) am Eingang des Rohrofens und fungierte als Wasser- und Sauerstoffabsorber.



Abb.18 Thermische Analyse (DTA/TG-Messungen) von AlF₃ · 3 H₂O

Aluminiumfluorid bildet ein Trihydrat, so dass wasserfreies AlF₃ die Eigenschaft besitzt, Wasser in Form von Kristallwasser aufzunehmen. Außerdem reagiert Aluminiumfluorid unter Anwesenheit von Sauerstoff schrittweise zu Aluminiumoxid.

$$2 \operatorname{AlF}_3 + \operatorname{O}_2 \rightarrow 2 \operatorname{AlOF} + 2 \operatorname{F}_2 \qquad \qquad 2 \operatorname{AlOF} + \operatorname{O}_2 \rightarrow \operatorname{Al}_2 \operatorname{O}_3 + \operatorname{F}_2$$

Auf der anderen Seite des Quarzrohres wurde eine Waschflasche mit einer NaOH-Lösung und eine weitere Waschflasche mit einer sauren Calciumnitrat-Lösung angeschlossen. In den Waschflaschen wurde eventuell entstandenes HF neutralisiert oder als Calciumfluorid (CaF₂) gefällt. Somit ergab sich ein annähernd geschlossenes System, welches, aufgrund des Quarzrohres, Temperaturen von maximal 1000 °C ausgesetzt werden durfte.

Durch die zusätzliche Konstruktion wurde für den Rohrofen ein neues Temperaturprofil erstellt.

3.1.2 **Präparation**

Binäre Fluoride

Die mit trivalentem Praseodym dotierten binären Erdalkalimetall- (MgF₂, CaF₂, SrF₂ und BaF₂) sowie Seltenerdfluoride (LaF₃, PrF₃, GdF₃, YF₃ und LuF₃) wurden durch Präzipitation aus wässriger Lösung hergestellt.

Für erstere wurden die Nitrate der Erdalkalimetallsalze im stöchiometrischen Verhältnis mit

Praseodymnitrat gelöst und anschließend durch Ammoniumhydrogendifluorid zur Fällung gebracht. Die hier angegebene Reaktion zeigt die Fällung am Beispiel von MgF_2 : Pr^{3+} , $Li^+(1,0\%)$.

196 Mg(NO₃)₂ · 6 H₂O + 2 Pr(NO₃)₃ · 6 H₂O + 199 NH₄HF₂ + 2 LiF → 200 (Mg_{0.98}Pr_{0.01}Li_{0.01})F₂ + 199 NH₄NO₃ + 199 HNO₃ + 1188 H₂O

Der Niederschlag wurde gefiltert, mit Wasser und Ethanol gewaschen und bei 90 °C im Trockenschrank getrocknet. Für die Ladungskompensation auf dem Erdalkalimetallplatz wurde in allen Fällen vor dem Sintern Lithium bzw. Natrium in Form von Lithiumfluorid oder Natriumfluorid zugegeben. Danach wurden die Proben bei Temperaturen zwischen 300 und 900 °C für 4 h unter einem stetigen Stickstoffstrom gesintert, um die Kristallinität der Proben zu verbessern.

Für die Präparation der Seltenerdfluoride wurden die Chloride der Seltenerdsalze zusammen im stöchiometrischen Verhältnis mit Praseodymchlorid in Wasser gelöst und anschließend mit Ammoniumhydrogendifluorid gefällt. Bei diesen Verbindungen konnte auf eine Ladungskompensation verzichtet werden. Die hier angegebene Reaktion zeigt die Fällung am Beispiel von LaF₃:Pr³⁺(1,0%).

99 LaCl₃ · 6 H₂O + PrCl₃ · 6 H₂O + 150 NH₄HF₂ → 100 (La_{0,99}Pr_{0,01})F₃ + 150 NH₄Cl + 150 HCl + 600 H₂O

Der Niederschlag wurde ebenfalls gefiltert, mit Wasser und Ethanol gewaschen sowie bei 90 °C im Trockenschrank getrocknet und daraufhin ebenfalls bei Temperaturen zwischen 300 und 900 °C für 4 h unter stetigem Stickstoffstrom gesintert, um die Kristallinität zu verbessern.

Ternäre Fluoride

Für die Präparation der ternären mit trivalentem Praseodym dotierten Alkalimetall-Seltenerdfluoride ($M^{I}LnF_{4}$ mit $M^{I} = Li$, Na, K und Rb und mit Ln = La, Pr, Gd, Y und Lu) wurden zwei verschiedene Synthesemethoden angewendet.

Bei der Festkörpersynthese wurden stöchiometrische Mengen des jeweiligen Alkalimetallfluorids zusammen mit dem Seltenerdfluorid und Praseodymfluorid homogen

vermengt und anschließend bei Temperaturen zwischen 600 und 800 °C und Haltezeiten zwischen 4 und 10 h unter stetigem Stickstoffstrom gesintert. Die hier angegebene Reaktion zeigt die Festkörpersynthese am Beispiel von NaLaF₄: $Pr^{3+}(1,0\%)$.

100 NaF + 99 LaF₃ + PrF₃ \rightarrow 100 Na(La_{0,99}Pr_{0,01})F₄

Als Flussmittel wurde das zu dem jeweiligen Alkalimetall passende Alkalimetalltetrafluoroborat ($M^{I}BF_{4}$ mit $M^{I} = Li$, Na, K und Rb) mit einem Anteil an 1 Gew-% eingesetzt.

Die Präzipitation wurde analog zu den binären Fluoriden in wässriger Lösung durchgeführt. Dazu wurde die zehnfache Menge eines stöchiometrischen Anteils von den Alkalimetallfluoriden in Wasser gelöst vorgelegt.

Löslichkeit in [g/100g H ₂ O] bei 18 °C
0,27
4,2
92,3
367

Tab.12 Löslichkeiten der Alkalimetallfluoride [Webe02]

Da für die Präparation der Lithium-Seltenerdfluoride aufgrund der geringen Löslichkeit (siehe Tabelle 12) von Lithiumfluorid große Mengen an Wasser nötig gewesen wären, wurde auf die Synthese dieser Verbindungen verzichtet. Zu der entstandenen Lösung an Alkalimetallfluorid wurden stöchiometrische Mengen des entsprechenden Seltenerdchlorids gegeben, woraufhin die Präzipitation sofort einsetzte. Auf die Dotierung der Proben wurde an dieser Stelle verzichtet, da die Versuche ausschließlich der Phasenanalyse dienten. Die hier angegebene Reaktion zeigt die Präzipitationsmethode am Beispiel von NaLaF₄.

$4 \; NaF + LaCl_3 \cdot 6 \; H_2O \rightarrow NaLaF_4 + 3 \; NaCl + 6 \; H_2O$

Der Niederschlag wurde gefiltert, mit Wasser und Ethanol gewaschen und bei 90 °C im Trockenschrank getrocknet. Danach wurden die Proben jeweils bei Temperaturen von 300 und 600 °C für 4 h unter stetigem Stickstoffstrom gesintert, um die Kristallinität der Proben

zu verbessern.

Bei einigen ternären Fluoriden mit der allgemeinen Formel $M^{I}LnF_{4}$ (mit $M^{I} = Na$ und K und mit Ln = La, Pr, und Y) wurden zusätzlich Hochtemperaturphasen untersucht. Dazu wurden die Verbindungen im Rohrofen auf entsprechende Temperaturen zwischen 700 und 950 °C aufgeheizt. Nach einer Verweilzeit von 6 h bei diesen Temperaturen wurde der Rohrofen geöffnet, die Proben entnommen und zum Abschrecken sogleich auf ein Uhrglas, welches in einem Eisbad stand, gestürzt (siehe Abbildung 19).



Abb. 19 Aufbau des Abschreckversuchs

Auf diese Weise konnten die Hochtemperaturphasen als metastabile Verbindungen erhalten werden. Auf die Anwendung der Hammermethode (zwei Kupferplatten) zum Abschrecken der Proben wurde verzichtet, da diese Methode oft zu einer Verunreinigung der Proben mit CuO führt. Auch hier wurde auf die Dotierung der Proben verzichtet, da die Versuche nur der Untersuchung der Hochtemperaturphasen dienten.

Die Seltenerdreicheren ternären Verbindungen ($M_5^I Ln_9F_{32}$ mit $M^I = Na$ und K und mit Ln = La, Pr, Gd, Y und Lu) wurden ausschließlich nach der Festkörpermethode hergestellt. Diese Verbindungen dienten der Stabilisierung spezieller Phasen und wurden deshalb ebenfalls ohne Dotierung hergestellt. Dazu wurden stöchiometrische Mengen des jeweiligen Alkalimetallfluorids zusammen mit dem Seltenerdfluorid homogen vermengt und anschließend bei Temperaturen zwischen 800 und 1000 °C und Haltezeiten von 6 h unter stetigem Stickstoffstrom gesintert. Die hier angegebene Reaktion zeigt die Festkörpersynthese am Beispiel von Na₅Y₉F₃₂.

$$5 \text{ NaF} + 9 \text{ YF}_3 \rightarrow \text{Na}_5\text{Y}_9\text{F}_{32}$$

Oxyfluoride

Die Präparation der mit trivalentem Praseodym dotierten Oxyfluoride (LaOF, PrOF, GdOF, YOF und LuOF) erfolgte nach der Festkörpersynthese. Dazu wurden stöchiometrische Mengen der Seltenerdoxide mit den entsprechenden Seltenerdfluoriden und Praseodymfluorid homogen vermengt. Da Pr₂O₃ unter normalen Bedingungen nicht stabil ist, wurde bei der Präparation von PrOF stattdessen auf Pr(OH)₃ zurückgegriffen. Anschließend wurden die Mischungen bei 1000 °C für 6 h unter stetigem Stickstoffstrom gesintert. Die beiden hier angegebenen Reaktionen zeigen die Festkörpersynthesen am Beispiel von LaOF und PrOF.

 $100 \text{ La}_{2}\text{O}_{3} + 97 \text{ LaF}_{3} + 3 \text{ PrF}_{3} \rightarrow 300 \text{ (La}_{0,99}\text{Pr}_{0,01})\text{OF}$ $Pr(OH)_{3} + PrF_{3} \rightarrow 2 \text{ PrOF} + HF + H_{2}\text{O}$

3.2 Analysemethoden

3.2.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Röntgenpulverdiffraktogramme wurden mit einem Röntgenpulverdiffraktometer MiniFlex II der Firma Rigaku in Bragg-Brentano Geometrie gemessen.

Als Strahlenquelle diente eine Kupfer-Röntgenröhre, welche u.a. CuK_{α} -Strahlung mit einer Wellenlänge von 1,54 Å emittiert. Die Betriebsspannung lag bei 30 kV und die Betriebsstromstärke bei 15 mA.

Alle Messungen wurden in einem Winkelbereich 2 Θ von 10 bis 80°, bei einer Schrittweite von 0,02° und einer Messgeschwindigkeit von 10° pro Minute gemessen. Anschließend wurden die Messdaten mit der Software "Peak Search for Windows" Version 6.0 korrigiert. Dabei wurden die Daten geglättet und die durch die CuK_{a2}-Strahlung hervorgerufenen Reflexe eliminiert.

3.2.2 **Reflexionsspektroskopie**

Die Reflexionsspektren wurden mit einem Spektrometer vom Typ FS920 der Firma Edinburgh Instruments gemessen.

Als Lichtquelle diente eine ozonfreie Xenonentladungslampe XBO der Firma Osram mit einer Leistung von 450 W. Die Messung der Probe wurde in einer mit Bariumsulfat beschichteten Ulbrichtkugel durchgeführt und als Detektor diente ein Photomultiplier der Firma Hamamatsu vom Typ R928. Bei der Messung wurde sowohl der Anregungsmonochromator als auch der Emissionsmonochromator synchron über die einzelnen Wellenlängen geschaltet. Der Messbereich lag zwischen 250 und 800 nm. Als Weißstandard wurde Bariumsulfat (BaSO₄, 99%, Sigma-Aldrich) verwendet.

3.2.3 VUV-Reflexionsspektroskopie

Für die Reflexionsspektren im UV-Bereich wurde ein Edinburgh Instruments FS920 Spektrometer verwendet, welches mit einem VUV Anregungsmonochromator VM504 von Acton Research Corporation (ARC) bestückt war.

Alle Messungen wurden in einer mit dem Leuchtstoff BAM:Eu (BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺) beschichteten Ulbrichtkugel durchgeführt.

Als Lichtquelle diente eine Deuteriumlampe DS-775 und als Detektor ein Photomultiplier der Firma Hamamatsu vom Typ R928. Mit diesem Messprinzip wurden Anregungsspektren der 120 und 400 nm Dabei das Licht Proben zwischen gemessen. wurde der Anregungswellenlänge, welches auf die Probe fiel entweder absorbiert oder reflektiert. Der von der Probe reflektierte Anteil fiel auf die Ulbrichtkugel und wurde dort von dem Leuchtstoff BAM: Eu absorbiert. Der Leuchtstoff konvertierte die absorbierte Strahlung unter Emission bei 451 nm, deren Intensität via Emissionsmonochromator gemessen wurde.

Unter den gleichen Messbedingungen wurde ein Standard gemessen, bei dem es sich um eine BAM:Eu-Probe handelte. Diese Probe absorbierte die Anregungswellenlängen und konvertierte sie direkt in Emissionen bei 451 nm, deren Intensität ebenfalls via Emissionsmonochromator gemessen wurde. Aus dem Verhältnis zwischen den gemessenen Intensitäten der Probe und den gemessenen Intensitäten des Standards konnte das VUV-Reflexionsspektrum durch Division berechnet werden [JüKW01].

3.2.4 Lumineszenzspektroskopie (UV/Vis)

Die Anregungs- und Emissionsmessungen wurden ebenfalls mit einem Edinburgh Instruments FS920 Fluoreszenzspektrometer gemessen.

Als Lichtquelle diente, genau wie bei der Reflexionsspektroskopie, eine ozonfreie Xenonentladungslampe XBO der Firma Osram mit einer Leistung von 450 W. Die Messung der Probe wurde mit Hilfe einer Spiegeloptik für Pulverproben durchgeführt und als Detektor diente ein Photomultiplier der Firma Hamamatsu vom Typ R2658P. Der Messbereich des

Detektors liegt zwischen 250 und 1000 nm.

3.2.5 VUV-Spektroskopie

Für die Aufnahme der Emissions- und Anregungsspektren im UV-Bereich wurde dasselbe Spektrometer benutzt, welches auch für die VUV-Spektroskopie verwendet wurde.

Als Anregungsquelle diente ebenfalls eine Deuteriumlampe DS-775 und als Detektor der Photomultiplier der Firma Hamamatsu vom Typ R928. Aufgrund des Lampenspektrums der Deuteriumlampe, welches seine maximale Intensität bei 160 nm aufweist, wurden alle Emissionsmessungen bei einer Anregungswellenlänge von 160 nm gemessen. Der Anregungsmonochromator wurde während der Messungen auf ca. 10⁻⁵ mbar evakuiert. Zusätzlich wurde die Probenkammer mit Stickstoff gespült, um die Absorption der VUV-Anregungsstrahlung durch Wasser und Sauerstoff zu vermeiden. Der Messbereich für die Anregungsspektren lag zwischen 120 und 350 nm und wurde standardmäßig in zwei Teilen gemessen. Der erste Teile wurde von 120 bis 220 nm unter Stickstoff gemessen, während der zweite Teil von 200 bis 400 nm ohne Stickstoffstrom gemessen wurde. Der Messbereich für die Emissionsspektren lag zwischen 200 und 800 nm und wurde standardmäßig in drei Teilen gemessen. Der erste Teil wurde von 200 bis 400 nm ohne Filter gemessen, während der zweite Teil von 350 bis 600 nm mit einem 340 nm Langpass-Filter und der dritte Teil von 550 bis 800 nm mit einem 550 nm Langpass-Filter gemessen wurde. Die Emissionsspektren wurden mit einer Korrekturmessung, welche von einer zertifizierten Wolfram-Glühlampe stammt, korrigiert. Für die Anregungsspektren der Proben wurden die Messungen durch eine Messung einer Natriumsalicylat-Probe (o-C₆H₄OHCOONa) dividiert, welche vorab unter den gleichen Messbedingungen gemessen wurde.

3.2.6 VUV-Lumineszenzlebensdauermessungen

Die Messungen der Lumineszenzlebensdauern im VUV-Bereich wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Andries Meijerink im Debye Institute for Nanomaterials Science an der Universität Utrecht in den Niederlanden gemessen.

Bei dem verwendeten Spektrometer handelte es sich um ein Edinburgh Instruments FL900, wobei ein gepulster ArF Exciplex-Laser mit einer Wellenlänge von 193 nm zur Anregung verwendet wurde.

3.2.7 Thermische Analyse

Die thermogravimetrischen Untersuchungen wurden durch Dr. Julian Plewa mit Hilfe eines NETZSCH STA 409 "differential thermo analyzer/ thermogravimetric analyzer" an der Fachhochschule Münster, Fachbereich Chemieingenieurwesen durchgeführt.

Der Temperaturbereich der Messung lag zwischen 20 und maximal 1400 °C. Alle Messungen wurden unter stetigem Stickstoffstrom in einem Al₂O₃-Tiegel durchgeführt und die Aufheizrate lag bei 10 °C/min.

Die Differentialthermoanalyse (DTA-Messung) gibt Aufschluss über die Änderung der Wärmekapazität. Dadurch können endo- oder exotherme Prozesse beschrieben werden. Die Thermogravimetrie (TG-Messung) zeichnet den Massenverlust über die Temperatur auf.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Allgemeine Anmerkungen

Die Strukturbilder der untersuchten Wirtsstrukturen wurden mit der Software VESTA (Visualization for Electronic and Structural Analysis) Version 3.1.1 erstellt.

Für die Auswertung wurden alle beschriebenen Proben mittels Röntgenpulverdiffraktometrie auf Phasenreinheit überprüft. Die Referenzdaten für den Vergleich mit den gemessenen Röntgenpulverdiffraktogrammen stammen aus der Pearson's Crystal Data - Crystal Structure Database for Inorganic Compounds, Version 1.6.

Lumineszenzmessungen wurden wiederum nur an Proben durchgeführt, welche zuvor, im Rahmen der Messgenauigkeit, als phasenrein identifiziert wurden.

4.2 Binäre Fluoride

4.2.1 Erdalkalimetallfluoride

Der Großteil der binären Erdalkalimetallfluoride (CaF₂, SrF₂ und BaF₂) kristallisiert in der nach CaF₂ (Mineral Fluorit oder Flussspat) benannten kubischen Fluoritstruktur (siehe Tabelle 13), mit der allgemeinen Formel $M^{2+}F_2$ bzw. $M^{4+}O_2$. In dieser Struktur gibt es eine kristallographische Kationenposition, auf welcher diese achtfach (würfelförmig, O_h-Symmetrie) [Kami07] von Fluoridanionen koordiniert sind. Für die Anionen gibt es ebenfalls eine kristallographische Position, auf welcher diese vierfach (tetraedrisch) koordiniert sind. Alternativ dazu wird die Fluoritstruktur oft durch eine kubisch primitive Anionenanordnung beschrieben, in der die achtfach koordinierten Würfelmitten leer bzw. mit Kationen besetzt sind. Es muss jedoch betont werden, dass der wirkliche Strukturtyp kubisch flächenzentriert und nicht kubisch primitiv ist [West92]. MgF₂ fällt in dieser Betrachtung aus der Reihe, da das zweiwertige Magnesiumkation einen zu kleinen Ionenradius besitzt (siehe Tabelle 13), um in der Fluoritstruktur zu kristallisieren. Es kristallisiert dadurch in der nach TiO₂ (Mineral Rutil) benannten tetragonalen Rutilstruktur.

•	ab. 10 ober stellt Root a	inacionszam za Rautenyu	stient [Red))]		
	Koordinationszahl	Koordinationspolyeder	Radienquotient	Strukturtyp	
	KZ		r _K /r _A		
	4	Tetraeder	0,225-0,414	Cristobalit	
	6	Oktaeder	0,414-0,732	Rutil	
	8	Würfel	0,732-1,000	Fluorit	

Tah 13 Übersicht Koordinationszahl zu Radienquotient [Ried99]

Auch die Rutil-Struktur weist nur eine kristallographische Lage für die Kationen auf. Diese sind sechsfach (oktaedrisch, Oh-Symmetrie) [MiTa04] von Fluoridanionen koordiniert. Die Anionen besitzen eine kristallographische Position und sind dreifach (trigonal) koordiniert. Man kann die Rutilstruktur auch als verzerrte hexagonal dichteste Packung der Anionen beschreiben, in welcher die Hälfte der Oktaederlücken mit Kationen besetzt sind [West92].



Abb. 20 Strukturbilder von MgF2 (links) und CaF2 (rechts)

Verbindung	Kristallsystem	Raumgruppe	a (Å)	b (Å)	c (Å)
MgF ₂	Tetragonal	P42/mnm (136)	4,623	4,623	3,052
CaF ₂	Kubisch	Fm-3m (225)	5,4626	5,4626	5,4626
SrF_2	Kubisch	Fm-3m (225)	5,800	5,800	5,800
BaF_2	Kubisch	Fm-3m (225)	6,2001	6,2001	6,2001

Tab. 14 Strukturtypen und -date	n der Erdalkalimetallfluoride [West92]
---------------------------------	---------------------------------	---------

Die binären Erdalkalimetallfluoride (MgF₂, CaF₂, SrF₂ und BaF₂) wurden nach der in Kapitel 3.1.2 beschriebenen Synthesemethode durch Präzipitation hergestellt. Anschließend wurden die Proben bei Temperaturen zwischen 300 und 900 °C für 4 h unter stetigem Stickstoffstrom gesintert, um die Kristallinität zu verbessern.





Abb. 21 Röntgenpulverdiffraktogramme von $MgF_2:Pr^{3+},Li^+(1,0\%)$, $CaF_2:Pr^{3+},Na^+(1,0\%)$, $SrF_2:Pr^{3+},Na^+(1,0\%)$ und $BaF_2:Pr^{3+},Na^+(1,0\%)$ nach der Präzipitationsmethode

Der Vergleich der gemessenen Röntgenpulverdiffraktogramme in Abbildung 21 zeigt eine gute Übereinstimmung mit den zugehörigen Referenzdaten. Die MgF₂- und die CaF₂-Verbindungen zeigen bei den ungesinterten Proben eine erhebliche Verbreiterung der Reflexe, bei gleichzeitig geringer Intensität. Diese Beobachtung lässt auf kleine Partikel der jeweiligen Verbindung schließen. Mit steigender Sintertemperatur steigt die Partikelgröße, was sich durch schmalere Reflexe und höhere Reflexintensitäten bemerkbar macht. Die Srund die Ba-Verbindung besitzen von Anfang an eine hohe Kristallinität, die sich über die Sintertemperatur noch weiter steigern lässt. Alle binären Erdalkalimetallfluoride (MgF₂, CaF₂, SrF₂ und BaF₂) wurden mit 1 Mol-% Pr^{3+} auf der Kationenposition dotiert und mit Li⁺ im Falle von MgF₂ bzw. Na⁺ im Falle von CaF₂, SrF₂ und BaF₂ landungskompensiert. Reflexions-, Anregungs- und Emissionsmessungen wurden an den Proben durchgeführt, welche bei 900 °C für 4 h unter stetigem Stickstoffstrom gesintert wurden.





Abb. 22 Lumineszenzspektren von $MgF_2:Pr^{3+},Li^+(1,0\%)$, $CaF_2:Pr^{3+},Na^+(1,0\%)$, $SrF_2:Pr^{3+},Na^+(1,0\%)$ und $BaF_2:Pr^{3+},Na^+(1,0\%)$ nach der Präzipitationsmethode und sintern bei 900 °C für 4 h

Die Reflexionsspektren der binären Erdalkalimetallfluoride dotiert mit 1 Mol-% Pr^{3+} in Abbildung 22 weisen einen hohen Reflexionsgrad auf. Bei den Proben handelt es sich um weiße Verbindungen, welche schwache Absorptionen im blauen (um 450 nm) und im roten (um 610 nm) Spektralbereich besitzen. Diese Absorptionen werden durch elektronische Übergänge innerhalb der 4f-Orbitale des Pr^{3+} hervorgerufen, bei denen es sich konkret um die ${}^{3}H_{4}\rightarrow{}^{3}P_{J}$ (blau) und ${}^{3}H_{4}\rightarrow{}^{1}D_{2}$ (rot) Übergänge handelt. Durch die Absorption im blauen und roten Spektralbereich ist bei den Proben eine schwache grüne Körperfarbe zu erkennen. Einzig die CaF₂-Verbindung besitzt einen Reflexionsgrad von nur ca. 80%, was sich durch eine Vergrauung der Probe bestätigt. Die Vergrauung ist auf Defekte in der Wirtsstruktur zurückzuführen, welche bei den Sinterstufen entstanden sind. Dennoch lassen sich die für Pr^{3+} typischen Absorptionen im blauen (um 450 nm) und im roten (um 610 nm) Spektralbereich erkennen.

Die Emissionsspektren in Abbildung 22 wurden bei einer Anregungswellenlänge von 160 nm (Intensitätsmaximum der Deuteriumlampe) gemessen. Während bei der MgF₂-Verbindung das Emissionsspektrum von schmalen Emissionslinien zwischen 200 und 400 nm geprägt ist, dominieren bei den übrigen binären Erdalkalimetallfluoride mehrere breitere Emissionsbanden zwischen 200 und 300 nm, gefolgt von einigen wenigen Emissionslinien geringerer Intensität. Bei den Emissionslinien handelt es sich in allen Fällen um $[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$ -Intrakonfigurationsübergänge und bei den Emissionsbanden um $[Xe]4f^{1}5d^{1} \rightarrow [Xe]4f^{2}$ -Interkonfigurationsübergänge.

Die Anregungsspektren in Abbildung 22, welche bei der jeweiligen maximalen Emission gemessen wurden, zeigen bei der MgF₂-Verbindung eine breite Bande zwischen 150 und 200 nm. Die anderen binären Erdalkalimetallfluoride weisen zwei breite Anregungsbanden auf, wobei sich die erste Bande bei ca. 160 nm mit geringerer Intensität befindet und die zweite bei ca. 220 nm mit höherer Intensität. Bei den Anregungsbanden handelt es sich in allen Fällen um [Xe]4f² \rightarrow [Xe]4f⁴5d¹-Interkonfigurationsübergänge.

Der Grund, warum sich die Lumineszenz der MgF₂-Verbindung im Vergleich der binären Erdalkalimetallfluoride so stark unterscheidet, liegt in den Ionenradien der einzelnen Kationen (siehe Tabelle 15). Wie bereits erwähnt, kristallisiert die Mg-Verbindung in einer tetragonalen Struktur, in welcher das Kation nur sechsfach koordiniert ist.

Erdalkalimetall	Ion	Elektronenkonfiguration	Ionenradius für KZ 8 [pm]
Magnesium	Mg^{2+}	[Ne]	103
Calcium	Ca ²⁺	[Ar]	126
Strontium	Sr^{2+}	[Kr]	140
Barium	Ba ²⁺	[Xe]	156
Praseodym	Pr ³⁺	$[Xe]4f^2$	126,6

Tab. 15 Übersicht über die Kationenradien der binären Erdalkalimetallfluoride im Vergleich zu Praseodym [Shan76]

Mit 126,6 pm ist der Ionenradius von Pr^{3+} deutlich größer, als der von Mg^{2+} , nahezu identisch im Vergleich zu Ca²⁺ und deutlich kleiner als die von Sr²⁺ und Ba²⁺. Laut A.R. West bilden sich Mischkristalle folgendermaßen in Bezug auf ihre Radienquotienten [West92].

- <15% problemlose Mischkristallbildung
- 15 20% Mischkristallbildung bei hohen Temperaturen
- > 30% kaum Mischkristallbildung

Der Größenunterschied der Ionenradien zwischen Pr^{3+} und Mg^{2+} liegt bei knapp 20%, was bedeutet, dass Mischkristallbildung noch möglich ist. Eine homogene Verteilung von Pr^{3+} in einer MgF₂-Wirtsstruktur kann allerdings nicht gewährleistet werden, was zu der Vermutung führt, dass das Pr^{3+} teilweise isoliert vorliegt, oder sogenannte Cluster in der Wirtsstruktur bildet [OsHM02]. Der Vergleich der Lumineszenzspektren von MgF₂:Pr³⁺,Li⁺(1,0%) mit reinem PrF₃ bestätigt die Vermutung. Sowohl das Emissions- als auch das Anregungsspektrum zeigen eine hohe Übereinstimmung in der energetischen Lage und Form der Linien bzw. Banden. Die genaue Beschreibung der Lumineszenzspektren von PrF₃ wird in Kapitel 4.2.2 vorgenommen.

Bei den übrigen Erdalkalimetallfluoriden wurde das Pr³⁺ auf den jeweiligen zweiwertigen Kationenplatz in die Wirtsstruktur eingebaut und durch das entsprechende Alkalimetallion (Na⁺) ladungskompensiert. Wie bereits in Kapitel 2.6 erwähnt, ist die Lumineszenz von Pr³⁺ von der chemischen Umgebung abhängig. Der nephelauxetische Effekt, welcher sich auf die 5d-Orbitale auswirkt, ist aufgrund des hohen EN-Wertes des F⁻ (4,1) als eher gering einzustufen. Außerdem ist bei allen drei Strukturen dieser Effekt gleich zu bewerten, da es sich bei den koordinierenden Anionen jeweils um F⁻ handelt. Die Kristallfeldaufspaltung der 5d-Orbitale besitzt hier einen größeren Effekt. In einer würfelförmigen Umgebung (KZ 8) ist die Kristallfeldaufspaltung doppelt so groß, wie in einer tetraedrischen (KZ 4) und fast so groß wie in einer oktaedrischen Koordination (KZ 6). Von den fünf entarteten 5d-Orbitalen werden die zwei auf den Achsen liegenden Orbitale $(d_x^2)^2$ und d_z^2 energetisch abgesenkt, während die Orbitale zwischen den Achsen (d_{xy} , d_{xz} und d_{yz}) energetisch angehoben werden (siehe Kapitel 2.6). Wie stark die Kristallfeldaufspaltung ist, hängt unter anderem von den Bindungslängen zu den Anionen ab. Da mit steigendem Ionenradius der Erdalkalimetallkationen (siehe Tabelle 15) auch die Größe des Kristallplatzes bei gleichbleibender Koordinationszahl (KZ 8) steigt, erfahren die 5d-Orbitale des Pr³⁺ eine immer schwächere Kristallfeldaufspaltung. Die Kristallfeldaufspaltung auf die 4f-Orbitale ist an dieser Stelle zu vernachlässigen, da sie durch die 5s- und 5p-Orbitale von der chemischen Umgebung abgeschirmt werden.



Abb. 23 Relation der Energiezustände des Aktivators in den kubischen Phasen von $CaF_2:Pr^{3+},Na^+(1,0\%), SrF_2:Pr^{3+},Na^+(1,0\%)$ und $BaF_2:Pr^{3+},Na^+(1,0\%)$

Die Übersicht in Abbildung 23 gibt die energetische Lage der 5d-Orbitale in Relation zu den [Xe]4f²-Konfigurationen von Pr³⁺ in den binären Erdalkalimetallfluoriden (CaF₂, SrF₂ und BaF_2) wieder. Der Grundzustand von $Pr^{3+}({}^{3}H_4)$ wurde in allen Fällen auf der Nulllinie fixiert. Die starke Kristallfeldaufspaltung der 5d-Orbitale in der würfelförmig-koordinierten Umgebung führt dazu, dass das niedrigste Energieniveau der [Xe]4f¹5d¹-Konfiguration bei Erdalkalimetallfluoriden unterhalb des ${}^{1}S_{0}$ -Energieniveaus von Pr^{3+} liegt. allen Dementsprechend ist in den Lumineszenzspektren breitbandige Anregung in die Niveaus der [Xe]4f¹5d¹-Konfiguration zu finden und breitbandige Emission aus dem niedrigsten Energieniveau der [Xe]4f¹5d¹-Konfiguration in die Energieniveaus (³H_J, ³F_J, ¹G₄, ¹D₂ und ³P_J) der 4f-Orbitale. Die einzelnen Energieniveaus der 4f-Orbitale zeigen wiederum schmale Emissionslinien, welche durch $[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$ -Intrakonfigurationsübergänge hervorgerufen werden. Der energetische Abstand zwischen den aufgespaltenen Energieniveaus der 5d-Orbitale und zwischen einigen Energieniveaus der 4f-Orbitale kann in den Wirtsstrukturen der Erdalkalimetallfluoride durch Multiphononenrelaxationsprozesse überbrückt werden Ausschlaggebend (siehe Kapitel 2.6). dafür sind die Phononenergien oder Phononenfrequenzen der Wirtsstrukturen, welche bei Fluoriden allgemein gering sind (siehe Kapitel 2.5). Die höchsten Phononenfrequenzen der Erdalkalimetallfluoride betragen für $CaF_2 = 484 \text{ cm}^{-1}$, für $SrF_2 = 397 \text{ cm}^{-1}$ und für $BaF_2 = 346 \text{ cm}^{-1}$ [Lown71]. Die Faustformel besagt, dass der Abstand von einem Energieniveau zum nächst tiefer gelegenen Energieniveau größer als das fünffache der Phononenenergien sein muss, damit es zu einer



Emission und nicht zur Multiphononenrelaxation kommt.

Abb. 24 Vergleich der Anregungs- (oben) und Emissionsspektren (unten) von $CaF_2:Pr^{3+},Na^+(1,0\%)$, $SrF_2:Pr^{3+},Na^+(1,0\%)$ und $BaF_2:Pr^{3+},Na^+(1,0\%)$ nach der Präzipitationsmethode und sintern bei 900 °C für 4 h

Die Kristallfeldaufspaltung der 5d-Orbitale lässt sich in den Anregungsspektren in Abbildung 24 gut erkennen. Außerdem wird deutlich, dass mit steigendem Ionenradius der Erdalkalimetallkationen die Aufspaltung der 5d-Orbitale immer geringer wird. Das niedrigste Energieniveau der [Xe]4f¹5d¹-Konfiguration erfährt dadurch eine Verschiebung zu höheren Energien (Blauverschiebung).

Dieser Effekt hat auch Einfluss auf die Emissionsspektren. Durch die geringere Kristallfeldaufspaltung der 5d-Orbitale, verschieben sich mit steigendem Ionenradius ebenfalls die Emissionsbanden zu höheren Energien (Blauverschiebung).

In dem Anregungsspektrum von $SrF_2:Pr^{3+},Na^+(1,0\%)$ ist zwischen den zwei beschriebenen Anregungsbanden der 5d-Orbitale noch eine dritte Bande zu beobachten. Um zu klären, um welchen Übergang es sich dabei handelt, wurden Emissionsspektren bei Anregung in die drei unterschiedlichen Anregungsbanden aufgenommen.



Abb. 25 Vergleich der Emissionsspektren bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen von SrF₂:Pr³⁺,Na⁺(1,0%) nach der Präzipitationsmethode und sintern bei 900 °C für 4 h

Der Vergleich der Emissionsspektren in Abbildung 25 bei den drei unterschiedlichen Anregungswellenlängen zeigt, dass sich bei einer Anregung von 160 und 210 nm die Emissionsspektren gut überlagern. Bei einer Anregung von 188 nm hingegen wird das Spektrum, neben der breitbandigen Emission zwischen 200 und 300 nm, von schmalen Emissionslinien dominiert. Bei den Emissionslinien handelt es sich ebenfalls um Pr^{3+} -Emission, allerdings haben sich hier Anteile des Pr^{3+} nicht in die SrF₂-Wirtsstruktur eingebaut, wodurch Emission von reinem PrF_3 sichtbar wird. Alternativ könnte es sich auch um Pr^{3+} -Cluster handeln, welche sich in der Wirtsstruktur gebildet haben [OsHM02]. Die genaue Beschreibung der Lumineszenzspektren von PrF_3 wird in Kapitel 4.2.2 vorgenommen.

Lumineszenz- übergänge	[Xe]4f ² - Terme	CaF ₂ :Pr ³⁺ ,Na ⁺ [nm]	SrF ₂ :Pr ³⁺ ,Na ⁺ [nm]	BaF ₂ :Pr ³⁺ ,Na ⁺ [nm]
$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^15d^1$	${}^{3}\mathrm{H}_{4}$	156	159	162
$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^15d^1$	$^{3}H_{4}$	217	210	207
$[Xe]4f^15d^1 \rightarrow [Xe]4f^2$	$^{3}\text{H}_{4}$	225	221	220
$[Xe]4f^15d^1 \rightarrow [Xe]4f^2$	$^{3}\text{H}_{5}$	236	232	229
$[Xe]4f^15d^1 \rightarrow [Xe]4f^2$	${}^{3}\text{H}_{6}/{}^{3}\text{F}_{2}$	255/260	250/256	246/248
$[Xe]4f^15d^1 \rightarrow [Xe]4f^2$	${}^{3}F_{3}/{}^{3}F_{4}$	266/269	260/272	256/258
$[Xe]4f^15d^1 \rightarrow [Xe]4f^2$	$^{1}G_{4}$	287	282	278
$[Xe]4f^15d^1 \rightarrow [Xe]4f^2$	$^{1}D_{2}$	364	354	350
$[Xe]4f^{1}5d^{1} \rightarrow [Xe]4f^{2}$	${}^{3}P_{J}$	430	418	411

Tab. 16 Lumineszenzübergänge und Wellenlängen von $CaF_2:Pr^{3+},Na^+(1,0\%)$, $SrF_2:Pr^{3+},Na^+(1,0\%)$ und $BaF_2:Pr^{3+},Na^+(1,0\%)$ nach der Präzipitationsmethode und 900 °C für 4 h im Vergleich

4.2.2 Seltenerdfluoride

Scandium und Yttrium bilden zusammen mit den Lanthanoiden die Gruppe der Seltenen Erden (Sc, Y und La-Lu), da sie aufgrund der ähnlichen Ionenradien eine enge chemische Beziehung zueinander aufweisen. Da in dieser Arbeit Scandium keine Verwendung gefunden hat, werden im Folgenden keine weiteren Scandium-Verbindungen erwähnt.

Die binären Seltenerdfluoride (LaF₃-LuF₃ und YF₃) kristallisieren je nach Größe des Kations in zwei verschiedenen Strukturen, von denen die eine trigonal und die andere orthorhombisch ist. Der Grund für den Strukturunterschied ist letztendlich auf die Lanthanoidenkontraktion zurückzuführen [Shan76]. Die Lanthanoidenkontraktion beschreibt den Effekt, dass in der Reihe der Lanthanoide bei gleichbleibender Ladung die Größe der Ionen mit zunehmender Ordnungszahl abnimmt.

Die großen Kationen (LnF₃ mit Ln = La-Nd) bilden die trigonale Struktur, die nach dem (La,Ce)F₃-Mineral Tysonit benannten wurden. Die kleineren Kationen (LnF₃ mit Ln = Sm-Lu und Y) kristallisieren in der orthorhombischen Struktur, welche als β -YF₃ bezeichnet wird. Neben der orthorhombischen β -Phase der kleineren Kationen (LnF₃ mit Ln = Sm-Lu und Y) existieren teilweise noch stabile Hochtemperaturphasen. Die Kationen Sm, Eu und Gd ändern ihr Kristallsystem im Temperaturbereich zwischen 555 und 900 °C von der orthorhombischen β -Phase zu der trigonalen Phase von (La,Ce)F₃. Die Kationen Tb, Dy und Ho zeigen keinen Dimorphismus und besitzen stabile Phasen bis zum Schmelzpunkt. Er, Tm, Yb, Lu und Y

weisen im Temperaturbereich zwischen 945 und 1075 °C einen Phasensprung von der orthorhombischen β -Phase zu einer neuen trigonalen α -Phase mit der Raumgruppe P-3m1 auf, welche als α -YF₃ bezeichnet wird [LRMG04, ThBr66]. In dieser trigonalen Struktur gibt es nur eine kristallographische Kationenposition, auf welcher diese 11-fach (fünffach überkapptes trigonales Prisma, C₂-Symmetrie) [PoSM99] von Fluoridanionen koordiniert sind. In der orthorhombischen Struktur existiert ebenfalls nur eine kristallographische Kationenposition. Auf dieser Position sind die Kationen neunfach (dreifach überkapptes trigonales Prisma, C₈-Symmetrie) [Shin04] von Fluoridanionen koordiniert. Auf die Untersuchung der Hochtemperaturphasen wurde in dieser Arbeit verzichtet, weswegen die Strukturdaten dieser Verbindungen nicht separat aufgeführt werden.



Abb. 26 Phasenübersicht von LnF_3 (mit Ln = La-Lu und Y) Die LaF_3 -Phase ist hier noch als hexagonale Phase beschrieben, da die richtige Bestimmung der trigonalen Phase erst später erfolgte. [ThBr66]



Abb. 27 Strukturbilder von LaF₃ (links) und YF₃ (rechts)

Tab.	17	Strukturtypen	und	-daten	der	Seltenerdfluoride	in	den	jeweiligen	β-Phasen
[DiPa	ı05,	ZaTe53]								-

Verbindung	Kristallsystem	Raumgruppe	a (Å)	b (Å)	c (Å)
LaF ₃	Trigonal	P-3c1 (165)	7,139	7,139	7,266
PrF ₃	Trigonal	P-3c1 (165)	7,119	7,119	7,249
GdF ₃	Orthorhombisch	Pnma (62)	6,570	6,984	4,393
YF ₃	Orthorhombisch	Pnma (62)	6,353	6,850	4,393
LuF ₃	Orthorhombisch	Pnma (62)	6,151	6,758	4,467

In der Tabelle 17 sind nur die Seltenerdfluoride angegeben, welche im Rahmen dieser Arbeit präpariert und röntgenographisch sowie spektroskopisch untersucht wurden. Die angegebenen Seltenen Erden besitzen aufgrund ihrer Elektronenkonfiguration keine eigenen lumineszierenden [Xe]4fⁿ \rightarrow [Xe]4fⁿ-Intrakonfigurationsübergänge, wodurch sie sich gut für Wirtsstrukturen eignen. Die einzige Ausnahme bildet hier das Gd³⁺, allerdings liegen die [Xe]4f⁷-Energiezustände bei sehr hohen Energien (~ 32000 cm⁻¹). Praseodym wurde mit angegeben, da es in allen Fällen als Aktivator eingesetzt wurde. Die Reihenfolge der Auflistung ergibt sich aus dem Ionenradius der Kationen, welcher sich vom Lanthan zum Lutetium verringert (siehe Tabelle 18).

Seltenerdmetall	Ion	Elektronenkonfiguration	Ionenradius für KZ 8 [pm]
Lanthan	La ³⁺	[Xe]	130
Praseodym	Pr ³⁺	$[Xe]4f^2$	126,6
Gadolinium	Gd^{3+}	$[Xe]4f^7$	119,3
Yttrium	Y ³⁺	[Kr]	115,9
Lutetium	Lu ³⁺	$[Xe]4f^{14}$	111,7

Tab. 18 Übersicht über die Kationenradien der Seltenerdfluoride [Shan76]

Die Seltenerdfluoride (LaF₃, PrF₃, GdF₃, YF₃ und LuF₃) wurden nach der in Kapitel 3.1.2 beschriebenen Synthesemethode durch Präzipitation hergestellt. Anschließend wurden auch diese Proben bei Temperaturen zwischen 300 und 900 °C für 4 h unter stetigem Stickstoffstrom gesintert, um die Kristallinität zu verbessern.




61



Abb. 28 Röntgenpulverdiffraktogramme von den trigonalen β -Phasen von LaF₃:Pr³⁺(1,0%) und PrF₃ und den orthorhombischen β -Phasen von GdF₃:Pr³⁺(1,0%), YF₃:Pr³⁺(1,0%) und LuF₃:Pr³⁺(1,0%) nach der Präzipitationsmethode

Der Vergleich der gemessenen Röntgenpulverdiffraktogramme in Abbildung 28 mit den dazugehörigen Referenzdaten zeigt, dass sich bei den großen Kationen (La und Pr) während der Präzipitation direkt die trigonale Phase ausbildet. Durch die Sinterbehandlungen steigt die Kristallinität, was sich durch höhere Reflexintensitäten bemerkbar macht. Bei der Gd-Verbindung entsteht direkt die orthorhombische Phase, bei welcher ebenfalls mit steigender Sintertemperatur die Kristallinität steigt. Bei den kleineren Seltenerdkationen (Y und Lu) bildet sich bei der Präzipitation erst eine Zwischenphase. Im Falle der Y-Verbindung bildet sich NH₄Y₃F₁₀ · x H₂O, welches in einer kubischen Elementarzelle mit der Raumgruppe Fd-3m (227) kristallisiert [BBAC00, RaSe77]. Durch eine thermische Zersetzung entsteht aus dieser Phase NH₄F und YF₃.

$NH_4Y_3F_{10} \cdot x \text{ } H_2O \rightarrow 3 \text{ } YF_3 + NH_3 \uparrow + HF \uparrow + x \text{ } H_2O \uparrow$

Wie in Abbildung 29 zu beobachten, ist die thermische Zersetzung ein zweistufiger Prozess. In der ersten Stufe wird das Kristallwasser abgegeben, was bis zu einer Temperatur von ca. 200 °C stattfindet. In der zweiten Stufe zersetzt sich das eigentliche Fluorid zu NH₄F und der Zielverbindung YF₃, was bei Temperaturen um 345 °C erfolgt. Ab einer Temperatur von ca. 400 °C ist die Probe massenstabil.



Abb. 29 Thermische Analyse (DTA/TG-Messungen) von NH₄Y₃F₁₀

Im Falle der Lu-Verbindung bildet sich die Zwischenphase $NH_4Lu_2F_7$, welche ebenfalls eine kubische Elementarzelle besitzt und nur für die kleineren Seltenerdkationen ($NH_4Ln_2F_7$ mit Ln = Dy-Lu und Y) bekannt ist [LWWY06]. Durch eine thermische Zersetzung entsteht aus dieser Phase NH_4F und LuF_3 .

$NH_4Lu_2F_7 \rightarrow 2\ LuF_3 + NH_3 \uparrow + HF \uparrow$

Wie in Abbildung 30 zu erkennen, ist die thermische Zersetzung an dieser Stelle ein einstufiger Prozess, welcher bei Temperaturen von ca. 407 °C stattfindet, wobei sich das LuF₃ bildet. Ab Temperaturen von ca. 450 °C ist die Probe massenstabil.



Abb. 30 Thermische Analyse (DTA/TG-Messungen) von NH₄Lu₂F₇

Durch Kontrolle der NH₄HF₂-Konzentration während der Fällung, lässt sich sowohl für Y als auch für Lu jede der beiden Zwischenphasen gezielt stabilisieren.

Die einzelnen Sinterstufen führen zu der Zersetzung der Zwischenphasen, wobei nach 600 °C das jeweilige Seltenerdfluorid entstanden ist. Bei der Lu-Verbindung sind allerdings einige weitere Reflexe bei ca. 29° und bei ca. 33° zu erkennen, welche sich nach 900 °C Sintertemperatur ausgebildet haben. Eventuell handelt es sich hier um eine Oxyfluorid-Verbindung, was allerdings nicht vollständig geklärt werden konnte.

Für die Untersuchung als Leuchtstoff wurden die Seltenerdfluoride (LaF₃, GdF₃, YF₃ und LuF₃) mit 1 Mol-% Pr^{3+} auf der Kationenposition dotiert. Die Lumineszenzmessungen wurden an den Proben durchgeführt, welche bei 900 °C für 4 h unter stetigem Stickstoffstrom gesintert wurden. Nur bei der LuF₃-Verbindung wurden die Messungen aus den genannten Gründen an der Probe durchgeführt, welche zuvor bei 600 °C gesintert wurde. Zu Vergleichszwecken wurde das reine PrF₃ unter den gleichen Messbedingungen gemessen.





Abb. 31 Lumineszenzspektren von den trigonalen β -Phasen von LaF₃:Pr³⁺(1,0%) und PrF₃ und den orthorhombischen β -Phasen von GdF₃:Pr³⁺(1,0%), YF₃:Pr³⁺(1,0%) und LuF₃:Pr³⁺(1,0%) nach der Präzipitationsmethode und sintern bei 900 °C für 4 h

Die Reflexionsspektren der binären Seltenerdfluoride dotiert mit 1 Mol-% Pr^{3+} in Abbildung 31 weisen einen hohen Reflexionsgrad auf. Bei den Proben handelt es sich, abgesehen von dem reinen PrF_3 , um weiße Verbindungen, welche schwache Absorptionen im blauen (um 450 nm) und im roten (um 610 nm) Spektralbereich besitzen. Beim reinen PrF_3 sind diese Absorptionen aufgrund der hohen Pr^{3+} -Konzentration sehr stark ausgeprägt, wodurch die Körperfarbe dieser Verbindungdeutlich grün erscheint. Die Absorptionen werden durch die elektronischen Übergänge innerhalb der 4f-Orbitale des Pr^{3+} hervorgerufen, bei denen es sich konkret um die ${}^{3}H_{4} \rightarrow {}^{3}P_{J}$ (blau) und ${}^{3}H_{4} \rightarrow {}^{1}D_{2}$ (rot) Übergänge handelt. Bei den Reflexionsspektren der Verbindung GdF₃: $Pr^{3+}(1,0\%)$ kann man im hochenergetischen Bereich noch zwei zusätzliche Absorptionslinien erkennen, welche durch Übergänge innerhalb der 4f-Orbitale des Gd^{3+} hervorgerufen werden. Bei den Absorptionen handelt es sich konkret um die ${}^{8}S_{7/2} \rightarrow {}^{6}P_{J}$ (um 300 nm) und ${}^{8}S_{7/2} \rightarrow {}^{6}I_{J}$ (um 280 nm) Übergänge.

Die Emissionsspektren in Abbildung 31 wurden bei einer Anregungswellenlänge von 160 nm gemessen. Alle Emissionsspektren werden von schmalen Emissionslinien zwischen 200 und 800 nm dominiert. Bei den Messungen von LaF_3 : $Pr^{3+}(1,0\%)$, YF_3 : $Pr^{3+}(1,0\%)$ und $LuF_3:Pr^{3+}(1,0\%)$ sind auf den ersten Blick keine großen Unterschiede ersichtlich. Sie besitzen Emissionslinien über den gesamten gemessenen Spektralbereich mit der höchsten Intensität bei ca. 400 nm (${}^{1}S_{0} \rightarrow {}^{1}I_{6}$). Die Messung von dem reinem PrF₃ ist ebenfalls mit den vorherigen Spektren vergleichbar, jedoch fehlen die Emissionslinien im sichtbaren Spektralbereich (< 420 nm). Dieses Spektrum spiegelt das Emissionsspektrum von MgF₂:Pr³⁺,Li⁺(1,0%) sehr genau wieder, was die Bestätigung dafür ist, dass das Pr³⁺ nicht in die MgF₂-Wirtsstruktur eingebaut werden konnte. GdF₃:Pr³⁺(1,0%) besitzt ein völlig anderes Emissionsspektrum. Es zeigt eine einzelne Linie bei 311 nm. Bei den Emissionslinien von LaF₃: $Pr^{3+}(1,0\%)$, $LuF_3:Pr^{3+}(1,0\%)$ $YF_3:Pr^{3+}(1,0\%),$ und PrF₃ handelt es sich um $[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$ -Intrakonfigurationsübergänge des Pr³⁺, während es sich bei der Messung von GdF_3 : $Pr^{3+}(1,0\%)$ um einen $[Xe]4f^7 \rightarrow [Xe]4f^7$ -Intrakonfigurationsübergang des Gd^{3+} $({}^{6}P_{7/2} \rightarrow {}^{8}S_{7/2})$ handelt, welcher bereits in Kapitel 2.6 erwähnt wurde.

Die Anregungsspektren in Abbildung 31 wurden jeweils bei der Emissionslinie gemessen, welche die höchste Intensität im Spektrum aufweist. Bei den Verbindungen, wo die Emissionslinien aus $[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$ -Intrakonfigurationsübergängen des Pr³⁺ resultieren, liegt die Wellenlänge der intensivsten Emission bei ca. 400 nm $({}^{1}S_{0} \rightarrow {}^{1}I_{6})$. Die Anregungsspektren zeigen eine breite Anregungsbande zwischen 150 und 200 nm, bei der es sich um einen $[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^15d^1$ -Interkonfigurationsübergang handelt. Im Falle der orthorhombischen
ß-Phasen lässt sich eine schwache Aufspaltung der Anregungsbande beobachten, wodurch zwei deutliche Maxima entstehen. In dem Anregungsspektrum von PrF₃ ist zusätzlich der [Xe]4f² \rightarrow [Xe]4f²-Intrakonfigurationsübergang von ³H₄ \rightarrow ¹S₀ bei 215 nm zu erkennen. Das Anregungsspektrum von GdF_3 : $Pr^{3+}(1,0\%)$ wurde bei der Emissionswellenlänge von 311 nm (${}^{6}P_{7/2} \rightarrow {}^{8}S_{7/2}$) gemessen. Auch dieses Spektrum zeigt eine breite Anregungsbande zwischen 150 und 200 nm mit der erwähnten schwachen Aufspaltung, bei welcher es sich ebenfalls um einen $[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^15d^1$ -Interkonfigurationsübergang des Pr^{3+} handelt. Außerdem sieht man noch Anregungslinien bei ca. 250 nm und zwischen 270 und 280 nm, welche eindeutig den [Xe] $4f^7 \rightarrow$ [Xe] $4f^7$ -Intrakonfigurationsübergängen von Gd³⁺ zugeordnet werden können. Das Anregungsspektrum von GdF_3 : $Pr^{3+}(1,0\%)$ lässt vermuten, dass es hier zu einem Energieübertrag zwischen Pr³⁺ und Gd³⁺ kommt.

Das Pr^{3+} konnte bei allen binären Seltenerdfluoriden in die Wirtsstruktur eingebaut werden. Auch hier ist die Lumineszenz von Pr^{3+} von der chemischen Umgebung abhängig. Der nephelauxetische Effekt ist aufgrund des hohen EN-Wertes des F⁻ (4,1) wiederum als eher gering einzustufen. Die Kristallfeldaufspaltung richtet sich nach den Koordinationspolyedern, in denen sich das Pr^{3+} befindet. In einem fünffach überkappten trigonalen Prisma (KZ 11), wie es bei den großen Kationen (LaF₃ und PrF₃) der Fall ist, ist die Symmetrie nah an einer Kugelsymmetrie, wodurch keine erkennbare Kristallfeldaufspaltung der fünf entarteten 5d-Orbitale auftritt (siehe Kapitel 2.6). In einem dreifach überkappten trigonalen Prisma (KZ 9), wie es bei den kleineren Kationen (GdF₃, YF₃ und LuF₃) der Fall ist, erfolgt die Kristallfeldaufspaltung näherungsweise wie bei einer würfelförmigen Symmetrie. Von den fünf entarteten 5d-Orbitalen werden die zwei auf den Achsen liegenden Orbitale ($d_x^{2} r^{2}$ und d_z^{2}) energetisch abgesenkt und die Orbitale zwischen den Achsen (d_{xy} , d_{xz} und d_{yz}) energetisch angehoben. Allerdings ist die Kristallfeldaufspaltung hier deutlich geringer als bei einer würfelförmigen Symmetrie.



Abb. 32 Relation der Energiezustände des Aktivators in den trigonalen β -Phasen von LaF₃:Pr³⁺(1,0%) und PrF₃ und in den orthorhombischen β -Phasen von GdF₃:Pr³⁺(1,0%), YF₃:Pr³⁺(1,0%) und LuF₃:Pr³⁺(1,0%)

Die Übersicht in Abbildung 32 gibt die energetische Lage der 5d-Orbitale in Relation zu den $[Xe]4f^2$ -Konfigurationen von Pr^{3+} in den binären Seltenerdfluoriden (LaF₃, PrF₃, GdF₃, YF₃ und LuF₃) wieder. Der Grundzustand von Pr^{3+} (³H₄) wurde in allen Fällen auf der Nulllinie

fixiert.

Die schwache Kristallfeldaufspaltung der 5d-Orbitale in den großen Koordinationspolyedern (KZ 11 für die trigonalen und KZ 9 für die orthorhombischen Strukturen) führt dazu, dass das niedrigste Energieniveau der [Xe]4f⁴5d¹-Konfiguration bei allen Seltenerdfluoriden oberhalb des ${}^{1}S_{0}$ -Energieniveaus von Pr³⁺ liegt. In den Spektren ist dementsprechend eine breitbandige Anregung in die Niveaus der [Xe]4f⁴5d¹-Konfiguration zu erkennen. Daraufhin relaxiert der angeregte Zustand durch Multiphononenrelaxationsprozesse (siehe Kapitel 2.6) in das ${}^{1}S_{0}$ -Energieniveau, aus welchem, mit Ausnahme von GdF₃:Pr³⁺(1,0%), die schmalen Emissionslinien in die energetisch niedrigeren Sub-Niveaus der 4f-Orbitale resultieren. Die höchsten Phononenenergien der Seltenerdfluoride betragen für LaF₃ = 390 cm⁻¹, für PrF₃ = 401 cm⁻¹ [BaPo67], für YF₃ = 420 cm⁻¹ [KuBa66] und für LuF₃ = 464 cm⁻¹ [LRMG04]. Durch weitere Multiphononenrelaxationsprozesse innerhalb der 4f-Orbitale werden ebenfalls Energieniveaus überbrückt, so dass es nur drei [Xe]4f²-Konfigurationen gibt, aus denen Emissionen resultieren. Die Emissionslinien im UV-Spektralbereich resultieren dabei aus dem ${}^{1}S_{0}$ -Energieniveau.

Bei der Verbindung GdF₃:Pr³⁺(1,0%) findet nach der Anregung bei 160 nm ausschließlich Emission innerhalb des Gd³⁺ statt. Da es sich bei der Anregungsbande um einen [Xe]4f² \rightarrow [Xe]4f¹5d¹-Interkonfigurationsübergang des Pr³⁺handelt, kommt es an dieser Stelle zu einem effizienten Energieübertrag von Pr³⁺ auf Gd³⁺. Dabei übertragen die angeregten Pr³⁺-Aktivatorionen ihre Energie auf das Gd³⁺. Somit ist keine Pr³⁺-Emission in GdF₃ zu beobachten. Die höchste Phononenenergie von GdF₃ beträgt 419 cm⁻¹ [KuBa66], so dass in den Emissionsspektren nur ein lumineszierender Gd³⁺-Übergang (⁶P_{7/2} \rightarrow ⁸S_{7/2}) zu erkennen ist und die anderen Energieniveaus durch effiziente Multiphononenrelaxationsprozesse depopuliert werden.

Um zu belegen, dass in der GdF₃-Wirtsstruktur Energieübertrag stattfindet, wurden verschiedene Anregungsspektren gemessen und miteinander verglichen.



Abb. 33 Vergleich der Anregungsspektren von der orthorhombischen β -Phase von GdF₃:Pr³⁺(1,0%) bei unterschiedlichen Emissionslinien nach der Präzipitationsmethode und sintern bei 900 °C für 4 h

Das Anregungsspektrum in Abbildung 33, welches bei einer Emission von 311 nm gemessen wurde, zeigt die bekannte breitbandige Anregung zwischen 150 und 200 nm mit der schwachen Aufspaltung. Bei der Emissionswellenlänge handelt es sich um den $[Xe]4f^7 \rightarrow [Xe]4f^7$ -Intrakonfigurationsübergang von Gd^{3+} (${}^{6}P_{7/2} \rightarrow {}^{8}S_{7/2}$). Außerdem befinden sich um 250 nm und zwischen 270 und 280 nm noch Anregungslinien, welche bereits zuvor eindeutig dem Gd^{3+} zugeordnet werden konnten.

Um zu belegen, dass es sich bei der Anregungsbande um die 5d-Orbitale des Pr^{3+} handelt, wurde ein weiteres Anregungsspektrum bei einer Emissionswellenlänge von 406 nm gemessen. Bei dieser Emission handelt es sich um die zu erwartende Emission von Pr^{3+} $({}^{1}S_{0} \rightarrow {}^{1}I_{6})$ in der GdF₃-Wirtsstruktur (siehe YF₃:Pr³⁺ und LuF₃:Pr³⁺).

Die beiden gemessenen Anregungsspektren in Abbildung 33 zeigen eine gute Übereinstimmung der breiten Anregungsbande zwischen 150 und 200 nm. Bei der Anregungsbande handelt es sich in beiden Fällen um den $[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^15d^1$ -Interkonfigurationsübergang des Pr^{3+} , bei welchem die schwache Kristallfeldaufspaltung der 5d-Orbitale ebenfalls zu erkennen ist. Die Anregungslinien bei ca. 250 nm und zwischen 270 und 280 nm, welche vorher eindeutig den $[Xe]4f^7 \rightarrow [Xe]4f^7$ -Intrakonfigurationsübergängen von Gd³⁺ zugeordnet werden konnten, sind in dem Spektrum, welches bei der Pr³⁺-Emission (406 nm) gemessen wurde, erwartungsgemäß nicht mehr zu beobachten.



Abb. 34 Vergleich der Anregungs- (oben) und Emissionsspektren (unten) von den trigonalen β -Phasen von LaF₃:Pr³⁺(1,0%) und PrF₃ und den orthorhombischen β -Phasen von GdF₃:Pr³⁺(1,0%), YF₃:Pr³⁺(1,0%) und LuF₃:Pr³⁺(1,0%) nach der Präzipitationsmethode und sintern bei 900 °C für 4 h

Die Kristallfeldaufspaltung der 5d-Orbitale in der orthorhombischen Struktur mit einer Koordinationszahl von 9 lässt sich im Anregungsspektrum in Abbildung 34 noch erkennen. Bei den Verbindungen mit der trigonalen Struktur und einer Koordinationszahl von 11 ist, wie bereits erwähnt, keine Kristallfeldaufspaltung auszumachen. In den Anregungsspektren lässt sich ein Trend in der energetischen Lage des niedrigsten Energieniveaus der [Xe]4f¹5d¹-Konfiguration erkennen. LaF₃ besitzt die geringste Kristallfeldaufspaltung und

somit liegt das niedrigste Energieniveau der [Xe]4f¹5d¹-Konfiguration bei der höchsten Energie. LuF₃ besitzt die größte Kristallfeldaufspaltung, wodurch das niedrigste [Xe]4f¹5d¹-Konfiguration Energieniveau der bei der niedrigsten Energie liegt (Rotverschiebung). Die Anregungsbande bei PrF₃, welche durch den $[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^15d^1$ -Interkonfigurationsübergang hervorgerufen wird, ist deutlich breiter als bei allen anderen Seltenerdfluoriden. Diese Verbreiterung entsteht durch Wechselwirkungen zwischen 5d-Orbitalen benachbarter Pr³⁺-Ionen. Durch die hohe Konzentration an Pr³⁺ sind die Abstände zwischen den einzelnen Pr³⁺-Ionen so gering, dass sie miteinander wechselwirken können.

Die energetische Lage des niedrigsten Energieniveaus der [Xe]4f⁴5d¹-Konfiguration hat bei den Pr³⁺-dotierten Seltenerdfluoriden (ohne die Gd-Verbindung) keinen entscheidenden Einfluss auf die Pr³⁺-Emission. Da in allen Fällen Emission aus dem höchsten [Xe]4f²-Energieniveau (¹S₀) stattfindet, sind alle Emissionsspektren nahezu identisch. In dem Emissionsspektrum von PrF₃ befinden sich allerdings keine Emissionslinien im sichtbaren Spektralbereich [KüSo03]. Diese Emissionen, welche aus den ³P_J-Energinieveaus der 4f-Orbitale resultieren, werden durch effiziente Cross-Relaxations-Prozesse gelöscht (siehe Kapitel 2.6). Dabei findet Energieübertrag zwischen zwei benachbarten Pr³⁺-Ionen statt, von denen sich eins im angeregten und das andere im Grundzustand befindet. Bei den beteiligten Übergängen handelt es sich um ³P₀→³H₆ nach ³H₄→¹D₂ und um ¹D₂→¹G₄ nach ³H₄→³F_{3,4} [NVSB08] bzw. ³P₀→¹D₂ nach ³H₄→³H₆/³F₂ und um ¹D₂→¹G₄ nach ³H₄→³F_{3,4} [BlGr94].

Lumineszenz-	[Xe]4f ² -	LaF ₃ :Pr ³⁺	PrF ₃	YF ₃ :Pr ³⁺	LuF3:Pr ³⁺
übergänge	Terme	[nm]	[nm]	[nm]	[nm]
$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^15d^1$	${}^{3}\mathrm{H}_{4}$	144-203	140-206	143-207	148-209
$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$	${}^{3}\text{H}_{4} \rightarrow {}^{1}\text{S}_{0}$	-	215	-	-
$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$	$^{1}S_{0} \rightarrow ^{3}H_{4}$	215	215	215	215
$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$	$^{1}S_{0} \rightarrow ^{3}H_{5}$	225	225	225	225
$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$	${}^{1}S_{0} \rightarrow {}^{3}F_{2}/{}^{3}H_{6}$	236	236	236	236
$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$	${}^{1}S_{0} \rightarrow {}^{3}F_{3}/{}^{3}F_{4}$	250	250	250	250
$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$	${}^{1}S_{0} \rightarrow {}^{1}G_{4}$	271	271	271	271
$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$	${}^{1}S_{0} \rightarrow {}^{1}D_{2}$	335	335	335	335
$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$	${}^{1}S_{0} \rightarrow {}^{1}I_{6}$	395	395	406	406
$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$	${}^{3}P_{J} \rightarrow {}^{3}H_{4}$	482	-	482	482
$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$	$^{3}P_{J} \rightarrow ^{3}H_{6}$	608	-	608	608
$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$	${}^{3}P_{J} \rightarrow {}^{3}F_{J}$	720	-	720	720

Tab. 19 Lumineszenzübergänge und Wellenlängen von den trigonalen β -Phasen von LaF₃:Pr³⁺(1,0%) und PrF₃ und den orthorhombischen β -Phasen von YF₃:Pr³⁺(1,0%) und LuF₃:Pr³⁺(1,0%) nach der Präzipitationsmethode und 900 °C für 4 h

4.3 Ternäre Fluoride

4.3.1 Lithium-Seltenerdfluoride

Die ternären Lithium-Seltenerdfluoride existieren nur für die kleineren Kationen (LiLnF₄ mit Ln = Eu-Lu und Y) [FSMR02, TBPK70]. Diese Verbindungen sind alle isomorph und kristallisieren in einem tetragonalen Strukturtyp. Die Seltenerdkationen weisen nur eine kristallographische Position in dieser Struktur auf, auf welcher sie achtfach (verzerrt würfelförmig, S₄-Symmetrie) [RWSB80] von Fluoridanionen koordiniert sind. Die Lithiumkationen besitzen ebenso nur eine kristallographische Position und sind vierfach (tetraedrisch) von Fluoridanionen koordiniert [TKBW05].



Abb. 35 Phasendiagramm von LiF-LnF₃ (mit Ln = La-Lu und Y) [TBPK70]



Abb. 36 Strukturbild von LiYF₄

Tab.	20 Strukturtypen	und -daten der	Lithium-Seltenero	Ifluoride [KeSc65]
------	------------------	----------------	-------------------	--------------------

Verbindung	Kristallsystem	Raumgruppe	a (Å)	b (Å)	c (Å)
LiGdF ₄	Tetragonal	I41/a (88)	5,219	5,219	10,97
LiYF ₄	Tetragonal	I41/a (88)	5,175	5,175	10,74
LiLuF ₄	Tetragonal	I41/a (88)	5,124	5,124	10,54

In der Tabelle 20 sind diejenigen Verbindungen angegeben, welche im Rahmen dieser Arbeit präpariert und röntgenographisch sowie spektroskopisch untersucht wurden.

Die Lithium-Seltenerdfluoride (LiLnF₄ mit Ln = Gd, Y und Lu) wurden nach der in Kapitel 3.1.2 beschriebenen Synthesemethode durch eine Festkörperreaktion hergestellt. Die Proben wurden dafür in einem zweistufigen Prozess jeweils zweimal bei 650 °C für 6 h unter stetigem Stickstoffstrom gesintert. Zwischen den beiden Sinterstufen wurden die Proben erneut homogenisiert.





Abb. 37 Röntgenpulverdiffraktogramme von LiGdF₄:Pr³⁺(1,0%), LiYF₄:Pr³⁺(1,0%) und LiLuF₄:Pr³⁺(1,0%) nach der Festkörpersynthese

Die Verbindungen sind, im Rahmen der Messgenauigkeit, einphasig, was der Vergleich der gemessenen Röntgenpulverdiffraktogramme in Abbildung 37 mit den entsprechenden Referenzdaten zeigt. Außerdem besitzen die Proben eine hohe Kristallinität, was sich durch schmale intensive Reflexe äußert.

Die Lithium-Seltenerdfluoride (LiLnF₄ mit Ln = Gd, Y und Lu) wurden mit 1 Mol-% Pr^{3+} auf der Ln³⁺-Position dotiert. Von den so präparierten Leuchtstoffen wurden Reflexions-, Anregungs- und Emissionsspektren aufgenommen.





Abb. 38 Lumineszenzspektren von LiGdF₄: $Pr^{3+}(1,0\%)$, LiYF₄: $Pr^{3+}(1,0\%)$ und LiLuF₄: $Pr^{3+}(1,0\%)$ nach der Festkörpersynthese

Die Reflexionsspektren der ternären Lithium-Seltenerdfluoride dotiert mit 1 Mol-% Pr^{3+} in Abbildung 38 zeigen jeweils einen Reflexionsgrad um 90% und die bereits bekannten schwachen Absorptionen im blauen (um 450 nm) und im roten (um 610 nm) Spektralbereich. Auch bei diesen Absorptionen handelt es sich um elektronische Übergänge innerhalb der 4f-Orbitale des Pr^{3+} , welche konkret durch ${}^{3}H_{4} \rightarrow {}^{3}P_{J}$ (blau) und ${}^{3}H_{4} \rightarrow {}^{1}D_{2}$ (rot) Übergänge hervorgerufen werden. Bei der Verbindung LiGdF₄: $Pr^{3+}(1,0\%)$ sind im hochenergetischen Bereich, wie beim GdF₃: $Pr^{3+}(1,0\%)$, zwei Absorptionslinien zu erkennen, welche durch Übergänge innerhalb der 4f-Orbitale des Gd³⁺hervorgerufen werden. Bei den Absorptionen handelt es sich konkret um die ${}^{8}S_{7/2} \rightarrow {}^{6}P_{J}$ (um 300 nm) und ${}^{8}S_{7/2} \rightarrow {}^{6}I_{J}$ (um 280 nm) Übergänge.

Die Emissionsspektren in Abbildung 38 wurden, wie bei den vorherigen Verbindungen, bei einer Anregungswellenlänge von 160 nm aufgenommen. Die Spektren besitzen breite Emissionsbanden zwischen 200 und 300 nm gefolgt von einigen wenigen Emissionslinien geringerer Intensität. Bei den Emissionsbanden handelt es sich um $[Xe]4f^{1}5d^{1} \rightarrow [Xe]4f^{2}$ -Interkonfigurationsübergänge und bei den Emissionslinien um $[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$ -Intrakonfigurationsübergänge. Die Ausnahme bildet hier erneut LiGdF₄:Pr³⁺(1,0%), welches eine einzelne Emissionslinie bei 311 nm aufweist. Diese Emission wird durch den $[Xe]4f^7 \rightarrow [Xe]4f^7$ -Intrakonfigurationsübergang des Gd^{3+} $({}^{6}P_{7/2} \rightarrow {}^{8}S_{7/2})$ hervorgerufen, welcher bereits in Kapitel 2.6 erwähnt wurde.

Die Anregungsspektren in Abbildung 38 von LiYF₄:Pr³⁺(1,0%) und LiLuF₄:Pr³⁺(1,0%) wurden bei einer Emissionswellenlänge von 254 bzw. 255 nm detektiert und zeigen drei breite Anregungsbanden zwischen 150 und 220 nm. Bei den Anregungsbanden handelt es sich um $[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^15d^1$ -Interkonfigurationsübergänge. Das Anregungsspektrum von LiGdF₄:Pr³⁺(1,0%) wurde bei der Emissionswellenlänge von 311 nm (${}^{6}P_{7/2} \rightarrow {}^{8}S_{7/2}$) gemessen. Auch wenn sich die Struktur des Anregungsspektrums von den Anregungsspektren der Yund der Lu-Verbindung unterscheidet, sind auch hier die typischen Anregungsmaxima der $[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^15d^1$ -Interkonfigurationsübergänge des Pr^{3+} zwischen 150 und 220 nm zu erkennen. Bei der zusätzlich breiten Anregungsbande zwischen 120 und 150 nm könnte es sich um einen [Xe] $4f^7 \rightarrow$ [Xe] $4f^65d^1$ -Interkonfigurationsübergang des Gd³⁺ handeln. Neben den breiten Anregungsbanden sieht man noch Anregungslinien bei ca. 250 nm sowie 280 nm, zwischen 270 und welche eindeutig den $[Xe]4f^7 \rightarrow [Xe]4f^7$ -Intrakonfigurationsübergängen von Gd³⁺ zugeordnet werden können. Auch hier lässt das Anregungsspektrum von LiGdF4:Pr3+(1,0%) vermuten, dass es zu einem effizienten Energieübertrag von Pr³⁺ auf Gd³⁺ kommt.

Das Pr^{3+} konnte somit bei allen ternären Lithium-Seltenerdfluoriden in die Wirtsstruktur eingebaut werden. Die chemische Umgebung bestimmt die Lumineszenz von Pr^{3+} , wobei der nephelauxetische Effekt aufgrund des hohen EN-Wertes des F⁻ (4,1) zu vernachlässigen ist. Das Augenmerk wird direkt auf die Kristallfeldaufspaltung gelegt, welche sich nach den Koordinationspolyedern richtet. Das Pr^{3+} besitzt in allen Verbindungen eine 8-fache Koordination, wobei der Koordinationspolyeder nicht perfekt würfelförmig ist, sondern eher einem verzerrten Würfel entspricht. Die Aufspaltung der fünf entarteten 5d-Orbitale erfolgt demnach vergleichsweise wie bei einer quadratisch-antiprismatischen Koordination. Dabei wird das Orbital auf der z-Achse (d_z^2) energetisch abgesenkt. Die Orbitale auf den x-y-Achsen $(d_x^2-y^2)$ sowie zwischen den x-y-Achsen (d_{xy}) verbleiben nahezu unverändert auf ihrer energetischen Position. Ausschließlich die Orbitale zwischen den x-z-Achsen (d_{xz}) und den y-z-Achsen (d_{yz}) werden energetisch angehoben (siehe Kapitel 2.6).



Abb. 39 Relation der Energiezustände des Aktivators in den tetragonalen Phasen von LiGdF₄: $Pr^{3+}(1,0\%)$, LiYF₄: $Pr^{3+}(1,0\%)$ und LiLuF₄: $Pr^{3+}(1,0\%)$

Die Übersicht in Abbildung 39 gibt die energetische Lage der 5d-Orbitale in Relation zu den $[Xe]4f^2$ -Konfigurationen von Pr^{3+} in den ternären Lithium-Seltenerdfluoriden (LiLnF₄ mit Ln = Gd, Y und Lu) wieder. Der Grundzustand von Pr^{3+} (³H₄) wurde in allen Fällen auf der Nulllinie fixiert.

Die starke Kristallfeldaufspaltung der 5d-Orbitale in der verzerrt würfelförmigen Koordination der tetragonalen Strukturen (KZ 8) führt dazu, dass das niedrigste Energieniveau der [Xe]4f¹5d¹-Konfiguration bei allen Lithium-Seltenerdfluoriden unterhalb des ¹S₀-Energieniveaus von Pr³⁺ liegt. Dementsprechend ist in den Spektren eine breitbandige Anregung in die Niveaus der [Xe]4f¹5d¹-Konfiguration zu erkennen und mit Ausnahme von LiGdF₄:Pr³⁺(1,0%) breitbandige Emission aus dem niedrigsten Energieniveau der [Xe]4f¹5d¹-Konfiguration in die Energieniveaus (³H_J, ³F_J, ¹G₄, ¹D₂ und ³P_J) der 4f-Orbitale. Die einzelnen Energieniveaus der 4f-Orbitale zeigen wiederum schmale Emissionslinien, welche durch $[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$ -Intrakonfigurationsübergänge hervorgerufen werden. Der energetische Abstand zwischen den aufgespaltenen Energieniveaus der 5d-Orbitale und zwischen Energieniveaus einigen der 4f-Orbitale durch kann Multiphononenrelaxationsprozesse überbrückt werden (siehe Kapitel 2.6). Die höchsten Phononenenergien der Lithium-Seltenerdfluoride betragen für $\text{LiYF}_4 = 570 \text{ cm}^{-1}$ und für $\text{LiLuF}_4 = 580 \text{ cm}^{-1}$ [MeMB95].

Bei der Verbindung LiGdF₄:Pr³⁺(1,0%) findet nach der Anregung bei 160 nm ausschließlich Emission innerhalb des Gd³⁺ statt. Dieser Lumineszenzprozess ist bereits aus dem GdF₃:Pr³⁺(1,0%) bekannt, welcher an dieser Stelle analog abläuft. Bei den Anregungsbanden handelt es sich wie bereits erwähnt um [Xe]4f² \rightarrow [Xe]4f¹5d¹-Interkonfigurationsübergänge des Pr³⁺. Demnach kommt es auch hier zu einem effizienten Energieübertrag von Pr³⁺ auf Gd³⁺, wobei die Energie der angeregten Pr³⁺-Aktivatorionen auf das Gd³⁺ übertragen wird. Die höchste Phononenenergie von LiGdF₄ beträgt ~ 500 cm⁻¹ [WDOM99], so dass in den Emissionsspektren nur ein lumineszierender Gd³⁺-Übergang (⁶P_{7/2} \rightarrow ⁸S_{7/2}) zu erkennen ist und die anderen Energieniveaus durch effiziente Multiphononenrelaxationsprozesse depopuliert werden.

Um zu belegen, dass in der LiGdF₄-Wirtsstruktur Energieübertrag stattfindet, wurden verschiedene Anregungsspektren gemessen und miteinander verglichen.



Abb. 40 Vergleich der Anregungsspektren von LiGdF₄:Pr³⁺(1,0%) bei unterschiedlichen Emissionswellenlängen nach der Festkörpersynthese

Bei der Emissionswellenlänge von 311 nm handelt es sich um einen $[Xe]4f^7 \rightarrow [Xe]4f^7$ -Intrakonfigurationsübergang von Gd^{3+} (${}^{6}P_{7/2} \rightarrow {}^{8}S_{7/2}$). Eine mögliche Emission von Pr^{3+} in der LiGdF₄-Wirtsstruktur liegt bei 594 nm (${}^{2}P_{J} \rightarrow {}^{3}H_{6}$) (siehe LiYF₄:Pr³⁺ und LiLuF₄:Pr³⁺). Der Vergleich der zwei Anregungsspektren in Abbildung 40 bei diesen Emissionswellenlängen zeigt eine Übereinstimmung der drei breiten Anregungsbanden

zwischen 150 und 220 nm. Dadurch können diese Anregungsbanden eindeutig den $[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^15d^1$ -Interkonfigurationsübergängen des Pr^{3+} zugeordnet werden. Die breitbandige Anregung zwischen 120 und 150 nm ist nur in dem Spektrum zu beobachten, welches bei der Gd³⁺-Emission (311 nm) gemessen wurde. Das ist ein Hinweis darauf, dass es sich bei der Anregung um einen $[Xe]4f^7 \rightarrow [Xe]4f^65d^1$ -Interkonfigurationsübergang des Gd³⁺ handelt. Die Anregungslinien bei ca. 250 nm und zwischen 270 und 280 nm, welche schon vorher eindeutig den $[Xe]4f^7 \rightarrow [Xe]4f^7$ -Intrakonfigurationsübergängen von Gd³⁺ zugeordnet werden konnten, sind in dem Spektrum, welches bei der Pr³⁺-Emission (594 nm) gemessen wurde, nicht mehr zu erkennen.





Abb. 41 Vergleich der Anregungs- (oben) und Emissionsspektren (unten) von LiGdF₄:Pr³⁺(1,0%), LiYF₄:Pr³⁺(1,0%) und LiLuF₄:Pr³⁺(1,0%) nach der Festkörpersynthese

Die Kristallfeldaufspaltung der 5d-Orbitale in den tetragonalen Strukturen lässt sich im Anregungsspektrum in Abbildung 41 gut erkennen. Außerdem wird deutlich, dass mit steigendem Ionenradius der Seltenerdkationen die Aufspaltung der 5d-Orbitale immer geringer wird. Das niedrigste Energieniveau der [Xe]4f¹5d¹-Konfiguration erfährt dadurch eine Verschiebung zu höheren Energien (Blauverschiebung). Die Anregungsbanden des Pr^{3+} finden sich auch im LiGdF₄: $Pr^{3+}(1,0\%)$ wieder. Da das Pr^{3+} jedoch keine höherenergetischen Übergänge mehr besitzt, muss es sich bei der Anregungsbande zwischen 120 und 150 nm um die 5d-Orbitale des Gd³⁺ handeln, welche beim freien Ion bei ca. 95200 cm⁻¹ liegen.

Dieser Effekt hat auch Einfluss auf die Emissionsspektren der Y- und Lu-Verbindung. Durch die geringere Kristallfeldaufspaltung der 5d-Orbitale, verschieben sich mit steigendem Ionenradius die Emissionsbanden zu etwas höheren Energien (Blauverschiebung).

Lumineszenz-	[Xe]4f ² -	LiYF4:Pr ³⁺	LiLuF4:Pr ³⁺
übergänge	Terme	[nm]	[nm]
$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^15d^1$	$^{3}H_{4}$	163	163
$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^15d^1$	$^{3}\mathrm{H}_{4}$	185	184
$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^15d^1$	$^{3}\mathrm{H}_{4}$	212	214
$[Xe]4f^{1}5d^{1} \rightarrow [Xe]4f^{2}$	$^{3}\text{H}_{4}$	219	220
$[Xe]4f^15d^1 \rightarrow [Xe]4f^2$	$^{3}\mathrm{H}_{5}$	228	229
$[Xe]4f^15d^1 \rightarrow [Xe]4f^2$	${}^{3}\text{H}_{6}/{}^{3}\text{F}_{2}$	244	246
$[Xe]4f^15d^1 \rightarrow [Xe]4f^2$	${}^{3}F_{3}/{}^{3}F_{4}$	254	255
$[Xe]4f^15d^1 \rightarrow [Xe]4f^2$	$^{1}G_{4}$	271	271
$[Xe]4f^15d^1 \rightarrow [Xe]4f^2$	$^{1}D_{2}$	342	344
$[Xe]4f^15d^1 \rightarrow [Xe]4f^2$	$^{3}P_{J}$	398	398

Tab. 21 Lumineszenzübergänge und Wellenlängen von LiYF₄:Pr³⁺(1,0%) und LiLuF₄:Pr³⁺(1,0%) nach der Festkörpersynthese im Vergleich

4.3.2 Natrium-Seltenerdfluoride

Die ternären Natrium-Seltenerdfluoride existieren in der gesamten Reihe der Seltenen Erden (NaLnF₄ mit Ln = La-Lu und Y) [ThIH66]. Diese Verbindungen sind alle isomorph und kristallisieren in einer hexagonalen Struktur, welche auch als β -Phase bezeichnet wird. In dieser Struktur gibt es drei unterschiedliche kristallographische Kationenpositionen. Die erste Position ist vollständig durch Ln³⁺ besetzt, die zweite Position ist statistisch mit gleichen Anteilen von Ln³⁺ oder Na⁺ besetzt und die dritte Position ist wiederum vollständig durch Na⁺ besetzt. Alle drei kristallographischen Positionen, auf denen sich die Lanthanoidionen und die Natriumionen befinden, weisen ein Koordinationspolyeder auf, in denen die Kationen neunfach (dreifach überkapptes trigonales Prisma, C_{3h}-Symmetrie) von Fluoridanionen koordiniert sind [RMVG11].



Abb. 42 Phasendiagramm von NaF-LnF₃ (mit Ln = La-Lu und Y) [ThIH66]



Abb. 43 Strukturbild von NaLaF₄ (Hexagonal)

Verbindung	Kristallsystem	Raumgruppe	a (Å)	b (Å)	c (Å)
NaLaF ₄	Hexagonal	P-6 (174)	6,157	6,157	3,822
NaPrF ₄	Hexagonal	P-6 (174)	6,123	6,123	3,743
NaGdF ₄	Hexagonal	P-6 (174)	6,020	6,020	3,601
NaYF ₄	Hexagonal	P-6 (174)	5,967	5,967	3,523
NaLuF ₄	Hexagonal	P-6 (174)	5,912	5,912	3,458

Tab. 22 Strukturtypen und -daten der Natrium-Seltenerdfluoride in den hexagonalen β-Phasen [ThIH66]

Neben der hexagonalen β -Phase gibt es bei den Natrium-Seltenerdfluoriden noch eine α -Phase, welche eine kubische Struktur besitzt und eine Hochtemperaturphase darstellt [Hund50]. Diese Hochtemperaturphase ist jedoch nur bei den kleineren Kationen (NaLnF₄ mit Ln = Pr-Lu und Y) bekannt [ThIH66]. Die Temperatur für den Phasenübergang von der β - zur α -Phase unterscheidet sich je nach Seltenerdkation und liegt zwischen 515 °C im Falle der Lu-Verbindung und 850 °C im Falle der Nd-Verbindung. Bei den hier untersuchten Verbindungen liegen die Phasenübergänge bei der Pr-Verbindung bei 810 °C, bei der Gd-Verbindung bei 835 °C bei der Y-Verbindung bei 691 °C (siehe Abbildung 45) und bei der Lu-Verbindung, wie bereits erwähnt, bei 515 °C [GBCF02, ThIH66].



Abb. 44 Phasendiagramm von NaF-YF₃ [THIW63]



Abb. 45 Thermische Analyse (DTA-Messung) einer NaYF₄-Probe über den Phasenumwandlungspunkt hinweg (aufheizen: rot und abkühlen: grün)

Im Phasendiagramm in Abbildung 44 von NaF-YF₃ ist zu beobachten, dass die kubische α -Phase eine gewisse Phasenbreite besitzt. Diese Phasenbreite geht von einem ausgeglichenen Mischungsverhältnis der Kationen von 50:50 (Na:Y, NaYF₄) bis zu einem Ln-reicheren Mischungsverhältnis von 36:64 (Na:Y, Na₅Y₉F₃₂). Die Verbindung mit einem Mischungsverhältnis von 36:64 ist in der Literatur bereits ausführlich untersucht und wurde erstmals von R.E. Thoma 1963 [THIW63] beschrieben. Mit diesem veränderten molaren Verhältnis kann die kubische α -Phase durch eine normale Festkörpersynthese stabilisiert werden, ohne dass die Proben bei hoher Temperatur aus dem Ofen genommen und abgeschreckt werden müssen. Die kubische α -Phase besitzt nur eine kristallographische Kationenposition, welche statistisch zu gleichen Anteilen von Ln³⁺ oder Na⁺ besetzt ist. Auf dieser Position sind die Kationen jeweils von acht (würfelförmig, O_h-Symmetrie) [Kami07] Fluoridanionen koordiniert [ThIH66]. Ein Vergleich mit der kubischen CaF₂-Phase zeigt, dass die kubische α -Phase von NaLnF₄ insofern eng mit der CaF₂-Struktur verwandt ist, als dass sie durch eine statistische Verteilung von der gleichen Anzahl Na⁺ und Ln³⁺ auf Ca²⁺-Plätzen kristallisiert.



Abb. 46 Strukturbild von NaYF₄ (Kubisch)

Verbindung	Kristallsystem	Raumgruppe	a (Å)	b (Å)	c (Å)
NaPrF ₄	Kubisch	Fm-3m (225)	5,710	5,710	5,710
NaGdF ₄	Kubisch	Fm-3m (225)	5,550	5,550	5,550
NaYF ₄	Kubisch	Fm-3m (225)	5,444	5,444	5,444
NaLuF ₄	Kubisch	Fm-3m (225)	5,425	5,425	5,425

Tab. 23 Strukturtypen und -daten der Natrium-Seltenerdfluoride in den kubischen α -Phasen [ThIH66, THIW63]

In den Tabellen 22 und 23 sind ausschließlich diejenigen Verbindungen angegeben, welche im Rahmen dieser Arbeit präpariert und röntgenographisch sowie spektroskopisch untersucht wurden.

Die Natrium-Seltenerdfluoride (NaLnF₄mit Ln = La, Pr, Gd, Y und Lu) wurden nach der in Abschnitt 3.1.2 beschriebenen Festkörpersynthese hergestellt. Die Proben wurden, im Falle der La- und der Pr-Verbindung, bei 750 °C und für die übrigen Seltenerdverbindungen bei 650 °C unter stetigem Stickstoffstrom für 6 h gesintert.







Abb. 47 Röntgenpulverdiffraktogramme von den hexagonalen β -Phasen von NaLaF₄:Pr³⁺(1,0%), NaPrF₄, NaGdF₄:Pr³⁺(1,0%) und NaYF₄:Pr³⁺(1,0%) und der kubischen α -Phase von NaLuF₄:Pr³⁺(1,0%) nach der Festkörpersynthese

Der Vergleich der gemessenen Röntgenpulverdiffraktogramme in Abbildung 47 mit den entsprechenden Referenzdaten zeigt, dass sich in allen Fällen, bis auf Lutetium, die hexagonale β -Phase gebildet hat. Die Lu-Verbindung bildete unter diesen Synthesebedingungen direkt die kubische α -Phase. Da für die kubischen α -Phase der Lu-Verbindung keine Referenzdaten in der Pearson's Crystal Data - Crystal Structure Database for Inorganic Compounds vorliegen, wurde die Messung mit der kubischen α -Phase der Y-Verbindung verglichen.

Die Natrium-Seltenerdfluoride (NaLnF₄ mit Ln = Pr, Gd, Y und Lu) wurden zusätzlich durch die in Abschnitt 3.1.2 beschriebene Präzipitationsmethode hergestellt. Zur Verbesserung der Kristallinität wurde der Neiderschlag jeweils einmal bei 300 und einmal bei 600 °C für 4 h gesintert.





Abb. 48 Röntgenpulverdiffraktogramme von den kubischen α-Phasen von NaPrF₄, NaGdF₄, NaYF₄ und NaLuF₄ nach der Präzipitationsmethode

Die gemessenen Röntgenpulverdiffraktogramme in Abbildung 48 zeigen, dass es sich bei den aus der Präzipitation entstandenen Strukturen nicht um die hexagonale β -Phase handelt. Während bei der Pr- und der Gd-Verbindung Mischphasen aus dem jeweiligen Seltenerdfluorid (PrF₃ und GdF₃) und der kubischen α -Phase entstanden sind, fiel bei der Luund der Y-Verbindung die reine kubische α -Phase aus. Durch die Sinterbehandlungen steigt die Kristallinität der Proben, was sich durch höhere Reflexintensitäten bemerkbar macht. Allerdings ist bei den Pr-, Gd- und Y-Verbindungen zu beobachten, dass sich mit zunehmender Temperatur die kubische α -Phase in die hexagonale β -Phase umwandelt. Ausschließlich die Lu-Verbindung ist über den gesamten Temperaturbereich stabil. Auch hier wurde die kubische α -Phase der Lu-Verbindung mit der kubischen α -Phase der Y-Verbindung verglichen.

An dieser Stelle kann man zwischen der thermodynamisch stabilsten und der kinetisch stabilsten Verbindung unterscheiden. Während bei der Festkörpersynthese die thermodynamisch stabilere β -Phase entsteht, bildet sich bei der Präzipitationsmethode bei Raumtemperatur die kinetisch stabilere α -Phase, welche die Hochtemperaturphase darstellt [AhPN12].

Wie bereits erwähnt, ist die kubische α -Phase von NaLaF₄ nicht existent. Trotzdem wurde ein Präzipitationsversuch durchgeführt, welcher analog zu den Präzipitationen der anderen NaLnF₄-Verbindungen ablief, um zu überprüfen, ob sich stattdessen die hexagonale β -Phase

bildet.



Abb. 49 Röntgenpulverdiffraktogramm von NaLaF₄ nach der Präzipitationsmethode

In den Röntgenpulverdiffraktogrammen in Abbildung 49 ist zu erkennen, dass sich bei der Präzipitation weder eine kubische α -Phase noch die hexagonale β -Phase gebildet hat. Trotz eines zehnfachen stöchiometrischen NaF-Überschuss hat sich das binäre LaF₃ gebildet. Die durchgeführten Sinterbehandlungen verbesserten an dieser Stelle ausschließlich die Kristallinität der Probe.

Um den Sachverhalt der kubischen α -Phasen als Hochtemperaturphasen zu überprüfen, wurden diese Phasen mit Hilfe eines Hochtemperaturprozesses hergestellt. Dazu wurde, wie in Abschnitt 3.1.2 beschrieben, beispielhaft die hexagonale β -Phase der Pr- und der Y-Verbindung bei unterschiedlichen Temperaturen zwischen 700 und 950 °C aus dem Ofen entnommen und unverzüglich abgeschreckt, um die Hochtemperaturphasen als metastabile Phase bei Raumtemperatur zu erhalten.



Abb. 50 Röntgenpulverdiffraktogramme von NaPrF₄ und NaYF₄ aus den Abschreckversuchen (* beschreiben die kubischen α-Phasen)

Die Röntgenpulverdiffraktogramme in Abbildung 50 bei den unterschiedlichen Sintertemperaturen zeigen, dass die hexagonale β -Phase der NaPrF₄-Verbindung über einen weiten Temperaturbereich stabil ist. Erst bei Temperaturen über 900 °C kann man kubische Phasenanteile in den Diffraktogrammen erkennen. Die kubische α -Phase bildet sich allerdings bis Temperaturen von 950 °C nicht vollständig aus. Bei der NaYF₄-Verbindung ist nach dem Abschreckversuch bei 700 °C die hexagonale β -Phase von NaYF₄ noch vollständig erhalten. Nach 750 °C ist, neben einem geringen Anteil an β -Phase, hauptsächlich die kubische α -Phase vorhanden. Nach 800 °C ist nur noch die kubische α -Phase von NaYF₄ zu erkennen. Diese Ergebnisse passen gut zu den Messungen der Differential-Thermo-Analyse (siehe Abbildung 45), welche zeigen, dass Temperaturen größer 700 °C nötig sind, um einen Phasenübergang beim NaYF₄ zu realisieren.

Wie bereits erwähnt, besitzt das Phasendiagramm von NaF-YF₃ (siehe Abbildung 44) eine gewisse Phasenbreite, in welchem die kubische α -Phase stabil ist. Während bei einem ausgeglichenen Mischungsverhältnis von 50:50 (Na:Y, NaYF₄) die kubische α -Phase nur durch Abschrecken der Probe stabilisiert werden kann, gelingt das bei einem Mischungsverhältnis von 36:64 (Na:Y, Na₅Y₉F₃₂) ohne die Probe abzuschrecken. Allerdings muss die Synthesetemperatur oberhalb einer Mindesttemperatur liegen, um den Phasenübergang von der β - zur α -Phase zu beobachten. Um die Phasenbreite genauer zu untersuchen, wurden verschiede Mischungsverhältnisse von NaF und YF₃ im Ofen bei 800 °C für 6 h gesintert. Abgesehen von der Temperatur erfolgte die Synthese analog zu der Festkörpermethode, welche bereits bei der Herstellung der hexagonalen β -Phase angewendet wurde. Bei den Mischungsverhältnissen handelte es sich um:

- 50:50 Na₈Y₈F₃₂
- 47:53 Na₇F₈F₃₁
- 43:57 Na₆Y₈F₃₀
- 38:62 Na₅Y₈F₂₉
- 36:64 Na₅Y₉F₃₂

Bei den oben angegebenen Verbindungen handelt es sich um die aus den Einwaagen theoretisch zu erwartenden Zusammensetzungen.


Abb. 51 Röntgenpulverdiffraktogramme von der $Na_xY_yF_z$ -Mischungsreihe nach der Festkörpersynthese

Die Ergebnisse in Abbildung 51 zeigen, dass bei den ersten beiden Mischungsverhältnissen (50:50 und 47:53) die hexagonale β -Phase entsteht. Bei der dritten Zusammensetzung von 43:57 bildet sich eine Mischphase aus annähernd gleichen Teilen von kubischer α -Phase und hexagonaler β -Phase. Bei den letzten beiden Mischungsverhältnissen (38:62 und 36:64) bildet sich unter den angegebenen Synthesebedingungen ausschließlich die kubische α -Phase.

Die Ergebnisse in Abbildung 51 lassen vermuten, dass es mit dem veränderten molaren Verhältnis von 36:64 (Na:Ln, Na₅Ln₉F₃₂) ebenfalls möglich ist, die kubische α -Phase bei allen kleineren Seltenerdkationen (NaLnF₄ mit Ln = Pr-Lu und Y) zu stabilisieren. Die Präparation erfolgte nach der in Abschnitt 3.1.2 beschriebenen Synthese durch eine Festkörperreaktion. Die Proben wurden dafür bei Temperaturen zwischen 800 und 1000 °C für 6 h unter stetigem Stickstoffstrom gesintert.





Abb. 52 Röntgenpulverdiffraktogramme von Na₅Pr₉F₃₂, Na₅Gd₉F₃₂, Na₅Y₉F₃₂ und Na₅Lu₉F₃₂ nach der Festkörpersynthese

Bei Temperaturen von 800 °C bildet sich bei der Pr-Verbindung ausschließlich die hexagonale β -Phase und PrF₃ (siehe Abbildung 52). Bei höheren Temperaturen entstehen zusätzlich noch Anteile der kubischen α -Phase, so dass sich letztendlich eine Mischphase aus den drei Verbindungen bildet, was sich auch schon bei der Präzipitationsmethode gezeigt hat. Die Gd-Verbindung bildet nach 800 °C zunächst eine Mischphase aus hexagonaler β -Phase, kubischer α -Phase und GdF₃. Bei Temperaturen von 900 °C ist jedoch nur noch die kubische α -Phase zu erkennen. Die Lu- und die Y-Verbindungen konnten bei allen drei Temperaturen als reine α -Phase dargestellt werden. Die Messungen der Lu-Verbindung wurden wie zuvor mit der kubischen α -Phase der Y-Verbindung verglichen.

Die hexagonale β -Phase der Natrium-Seltenerdfluoride (NaLnF₄ mit Ln = La, Gd und Y) und die kubische α -Phase von NaLuF₄ wurde mit 1 Mol-% Pr³⁺ auf der Ln³⁺-Position dotiert. Von den resultierenden Leuchtstoffen wurden Reflexions-, Anregungs- und Emissionsspektren aufgenommen. Das reine NaPrF₄ wurde unter den gleichen Messbedingungen gemessen.





Abb. 53 Lumineszenzspektren von den hexagonalen β -Phasen von NaLaF₄:Pr³⁺(1,0%), NaPrF₄, NaGdF₄:Pr³⁺(1,0%), NaYF₄:Pr³⁺(1,0%) und der kubischen α -Phase von NaLuF₄:Pr³⁺(1,0%) nach der Festkörpersynthese

Die Reflexionsspektren der ternären Natrium-Seltenerdfluoride dotiert mit 1 Mol-% Pr^{3+} in Abbildung 53 besitzen einen hohen Reflexionsgrad und die bekannten Absorptionen im blauen (um 450 nm) und im roten (um 610 nm) Spektralbereich. Beim reinen NaPrF₄ sind diese Absorptionen aufgrund der hohen Pr^{3+} -Konzentration sehr stark ausgeprägt, wodurch die Körperfarbe dieser Verbindung deutlich grün ist. Bei diesen Absorptionen handelt es sich in allen Fällen um elektronische Übergänge innerhalb der 4f-Orbitale des Pr^{3+} und zwar konkret um die ${}^{3}H_{4} \rightarrow {}^{3}P_{J}$ (blau) und ${}^{3}H_{4} \rightarrow {}^{1}D_{2}$ (rot) Übergänge. Wie bei den vorherigen Gd-Verbindungen befinden sich bei der Verbindung NaGdF₄: $Pr^{3+}(1,0\%)$ im hochenergetischen Bereich zwei weitere Absorptionslinien, welche durch Übergänge innerhalb der 4f-Orbitale des Gd³⁺ hervorgerufen werden. Bei diesen Absorptionen handelt es sich konkret um die ${}^{8}S_{7/2} \rightarrow {}^{6}P_{J}$ (um 300 nm) und ${}^{8}S_{7/2} \rightarrow {}^{6}I_{J}$ (um 280 nm) Übergänge.

Die Emissionsspektren in Abbildung 53 wurden, wie bei den vorherigen Verbindungen, bei einer Anregungswellenlänge von 160 nm gemessen. In allen Emissionsspektren befinden sich schmale Emissionslinien zwischen 200 und 800 nm mit der höchsten Intensität bei ca. 400 nm. Die Lu-Verbindung besitzt im hochenergetischen Spektralbereich zusätzlich breitere Emissionsbanden, welche sich mit den Emissionslinien überlagern. Sie ist an dieser Stelle die einzige Verbindung von den Natrium-Seltenerdfluoriden, die eine kubische Kristallstruktur (a-Phase) besitzt. Eine weitere Ausnahme bildet hier erneut die Pr-Verbindung. Das Emissionsspektrum von NaPrF4 ist auf den ersten Blick zwar mit den Spektren von NaLaF₄: $Pr^{3+}(1,0\%)$ und NaYF₄: $Pr^{3+}(1,0\%)$ vergleichbar, doch fehlen durch Cross-Relaxations-Prozesse hier wieder die Emissionslinien im sichtbaren Spektralbereich den Emissionslinien handelt es sich in (> 420 nm).Bei allen Fällen um $[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$ -Intrakonfigurationsübergänge. Dagegen könnte es sich bei den breiten Banden im NaLuF₄:Pr³⁺(1,0%) um [Xe]4f¹5d¹ \rightarrow [Xe]4f²-Interkonfigurationsübergänge handeln. Die Messung von NaGdF₄: $Pr^{3+}(1,0\%)$ zeigt wieder nur die einzelne Emissionslinie bei 311 nm, welche durch einen $[Xe]4f^7 \rightarrow [Xe]4f^7$ -Intrakonfigurationsübergang des Gd³⁺ $({}^{6}P_{7/2} \rightarrow {}^{8}S_{7/2})$ hervorgerufen wird (siehe Kapitel 2.6).

Die Anregungsspektren in Abbildung 53 wurden bei den Verbindungen, bei denen die Emissionslinien aus $[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$ -Intrakonfigurationsübergängen des Pr^{3+} resultieren, bei einer Emissionswellenlänge von ca. 400 nm (${}^{1}S_{0} \rightarrow {}^{1}I_{6}$) gemessen. Die Spektren zeigen eine breite Anregungsbande zwischen 150 und 200 nm, bei der es sich um den $[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^15d^1$ -Interkonfigurationsübergang Pr^{3+} des handelt. In dem von NaPrF₄ Anregungsspektrum ist zusätzlich der intensive $[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$ -Intrakonfigurationsübergang von ${}^{3}H_4 \rightarrow {}^{1}S_0$ bei 215 nm zu beobachten. Das Anregungsspektrum von NaGdF₄: $Pr^{3+}(1,0\%)$ wurde bei der Emissionswellenlänge von 311 nm (${}^{6}P_{7/2} \rightarrow {}^{8}S_{7/2}$) gemessen. Das Spektrum besitzt zwei breite Anregungsbanden, von denen die erste zwischen 125 und 167 nm und die zweite zwischen 167 und 200 nm liegt. Bei der ersten Bande könnte es sich erneut um einen $[Xe]4f^7 \rightarrow [Xe]4f^65d^1$ -Interkonfigurationsübergang des Gd³⁺handeln, während es sich bei der zweiten eindeutig um den [Xe] $4f^2 \rightarrow$ [Xe] $4f^15d^1$ -Interkonfigurationsübergang des Pr³⁺ handelt. Außerdem sieht man noch Anregungslinien bei ca. 200 und 250 nm und zwischen 270 und 280 nm, welche eindeutig den $[Xe]4f^7 \rightarrow [Xe]4f^7$ -Intrakonfigurationsübergängen von Gd³⁺ zugeordnet werden können. Wie in den vorherigen Spektren Gd-haltiger Wirtsstrukturen gibt das Anregungsspektrum von NaGdF₄: $Pr^{3+}(1,0\%)$ einen Hinweis darauf, dass es hier zu einem Energieübertrag zwischen Pr^{3+} und Gd³⁺ kommt.

Das Pr³⁺ konnte bei allen ternären Natrium-Seltenerdfluoriden in die Wirtsstruktur eingebaut werden. Die Koordinationspolyeder in den Wirtsstrukturen, in denen sich das Pr³⁺ befindet, bestimmen die Art und die energetische Lage der Lumineszenzübergänge, da sie einen großen Einfluss auf die Kristallfeldaufspaltung der 5d-Orbitale besitzen. Wie bei den orthorhombischen Seltenerdfluoriden besetzt das Pr³⁺ in den vorhandenen Strukturen (NaLnF₄ mit Ln = La, Pr, Gd, Y) ein dreifach überkapptes trigonales Prisma, woraus eine Koordinationszahl von 9 resultiert. Die Kristallfeldaufspaltung erfolgt näherungsweise wie bei einer würfelförmigen Symmetrie. Von den fünf entarteten 5d-Orbitalen werden die zwei auf den Achsen liegenden Orbitale $(d_x^2)^2$ und d_z^2 energetisch abgesenkt und die Orbitale zwischen den Achsen (d_{xy} , d_{xz} und d_{yz}) energetisch angehoben (siehe Kapitel 2.6). Allerdings ist die Kristallfeldaufspaltung bei diesen Verbindungen deutlich geringer als bei einer würfelförmigen Symmetrie, weswegen sie in den Lumineszenzspektren nicht zu erkennen ist. Die Lu-Verbindung besitzt eine würfelförmige Koordination, da sie als einzige von den hier dargestellten Verbindungen in der kubischen α -Phase kristallisiert. Die Aufspaltung der 5d-Orbitale erfolgt wie bei den anderen Natrium-Seltenerdverbindungen, allerdings ist die Aufspaltung stärker ausgeprägt, was sich auch im Anregungsspektrum erkennen lässt.



Abb. 54 Relation der Energiezustände des Aktivators in den hexagonalen β -Phasen von NaLaF₄:Pr³⁺(1,0%), NaPrF₄, NaGdF₄:Pr³⁺(1,0%), NaYF₄:Pr³⁺(1,0%) und in der kubischen α -Phase von NaLuF₄:Pr³⁺(1,0%)

Die Übersicht in Abbildung 54 gibt die energetische Lage der 5d-Orbitale in Relation zu den $[Xe]4f^2$ -Konfigurationen von Pr^{3+} in den ternären Natrium-Seltenerdfluoriden (NaLnF₄ mit Ln = La, Pr, Gd, Y und Lu) wieder. Der Grundzustand von Pr^{3+} (³H₄) wurde in allen Fällen auf der Nulllinie fixiert.

Die schwache Kristallfeldaufspaltung der 5d-Orbitale in den Koordinationspolyedern der hexagonalen Strukturen (KZ9) führt dazu, dass das niedrigste Energieniveau der [Xe]4f¹5d¹-Konfiguration bei allen Natrium-Seltenerdfluoriden oberhalb des ¹S₀-Energieniveaus von Pr³⁺ liegt. Dementsprechend ist in den Anregungsspektren breitbandige Anregung in die Niveaus der [Xe]4f¹5d¹-Konfiguration zu beobachten und in den Emissionsspektren, mit Ausnahme von NaGdF₄:Pr³⁺(1,0%), schmale Emissionslinien aus dem ¹S₀-Energieniveau in die energetisch niedrigeren Sub-Niveaus der 4f-Orbitale. Wie bei den Seltenerdfluoriden wird der energetische Abstand zwischen der [Xe]4f¹5d¹-Konfiguration und dem ¹S₀-Energieniveau dabei durch Multiphononenrelaxationsprozesse überbrückt (siehe Kapitel 2.6). Die höchsten Phononenenergien der Natrium-Seltenerdfluoride betragen für $NaLaF_4 = 441 \text{ cm}^{-1}$, für $NaPrF_4 = 448 \text{ cm}^{-1}$ [LMMG05], für $NaYF_4 = -520 \text{ cm}^{-1}$ und für $NaLuF_4 = \sim 520 \text{ cm}^{-1}$ [WLCZ11].

Genau wie beim GdF₃:Pr³⁺(1,0%) und beim LiGdF₄:Pr³⁺(1,0%) findet bei der Verbindung NaGdF₄:Pr³⁺(1,0%) nach der Anregung bei 160 nm ausschließlich Emission innerhalb des Gd³⁺ statt. Bei der Anregungsbande handelt es sich wie bereits erwähnt um [Xe]4f² \rightarrow [Xe]4f¹5d¹-Interkonfigurationsübergang des Pr³⁺. Demnach kommt es auch hier zu einem effizienten Energieübertrag von Pr³⁺ auf Gd³⁺, wobei die angeregten Pr³⁺-Aktivatorionen depopuliert und die Energie auf das Gd³⁺ übertragen wird. Die höchste Phononenenergie von NaGdF₄ beträgt 453 cm⁻¹ [LMMG05], so dass in den Emissionsspektren nur ein lumineszierender Gd³⁺-Übergang (⁶P_{7/2} \rightarrow ⁸S_{7/2}) zu beobachten ist und die anderen Energieniveaus durch effiziente Multiphononenrelaxationsprozesse depopuliert werden.

Um zu belegen, dass in der NaGdF₄-Wirtsstruktur Energieübertrag stattfindet, wurden verschiedene Anregungsspektren gemessen und miteinander verglichen.



Abb. 55 Vergleich der Anregungsspektren von der hexagonalen β -Phase von NaGdF₄:Pr³⁺(1,0%) bei unterschiedlichen Emissionswellenlängen nach der Festkörpersynthese

Bei der Emissionswellenlänge von 311 nm handelt es sich wie bereits erwähnt um einen $[Xe]4f^7 \rightarrow [Xe]4f^7$ -Intrakonfigurationsübergang von Gd^{3+} (${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$). Die zu erwartende Emission von Pr^{3+} in der NaGdF₄-Wirtsstruktur liegt bei 406 nm (${}^{1}S_{0} \rightarrow {}^{3}P_{J}$) (siehe NaLnF₄: Pr^{3+} mit Ln = La, Pr, und Y). Der Vergleich in Abbildung 55 der zwei Anregungsspektren bei diesen Emissionswellenlängen zeigt eine gute Übereinstimmung der zwei Anregungsbanden. Die Anregungsbande zwischen 167 und 200 nm kann eindeutig einem [Xe] $4f^2 \rightarrow$ [Xe] $4f^15d^1$ -Interkonfigurationsübergang von Pr³⁺ zugeordnet werden. Die 125 und Anregungsbande zwischen 167 nm wurde vorab einem $[Xe]4f^7 \rightarrow [Xe]4f^65d^1$ -Interkonfigurationsübergang des Gd^{3+} zugeordnet. Dieser Übergang dürfte jedoch bei dem Spektrum, welches bei einer Pr^{3+} -Emission (406 nm) gemessen wurde, nicht zu erkennen sein. Darüber hinaus sind die Anregungslinien bei ca. 200 und 250 nm und zwischen 270 und 280 nm, welche durch $[Xe]4f^7 \rightarrow [Xe]4f^7$ -Intrakonfigurationsübergänge des Gd³⁺ hervorgerufen werden, in dem Spektrum, welches bei der Pr³⁺-Emission (594 nm) gemessen wurde, weiterhin vorhanden. Eventuell kommt es hier nicht nur zu einem Energieübertrag von Pr³⁺ auf Gd³⁺, sondern im hochenergetischen Spektralbereich ebenfalls zu einem Energieübertrag von Gd^{3+} auf Pr^{3+} .

Bei der Lu-Verbindung ist die Kristallfeldaufspaltung etwas stärker ausgeprägt. Dadurch verschiebt sich das niedrigste Energieniveau der [Xe]4f¹5d¹-Konfiguration näher zu dem ¹S₀-Energieniveau der 4f-Orbitale. Dieser Umstand könnte erklären, dass in dem Emissionsspektrum von NaLuF₄:Pr³⁺(1,0%) neben den Emissionslinien ebenfalls breitere Emissionsbanden zu erkennen sind. Wenn sich das niedrigste Energieniveau der $[Xe]4f^{1}5d^{1}$ -Konfiguration auf einer nahezu identischen energetischen Position (Abstand ca. 900 cm⁻¹) wie das ${}^{1}S_{0}$ -Energieniveau befindet, kann es zur Emission aus beiden Niveaus kommen [MKLK03].



Abb. 56 Vergleich der Anregungs- (oben) und Emissionsspektren (unten) von den hexagonalen β -Phasen von NaLaF₄:Pr³⁺(1,0%), NaPrF₄, NaGdF₄:Pr³⁺(1,0%), NaYF₄:Pr³⁺(1,0%) und der kubischen α -Phase von NaLuF₄:Pr³⁺(1,0%) nach der Festkörpersynthese

Die Kristallfeldaufspaltung der 5d-Orbitale in den hexagonalen Strukturen lässt sich im Anregungsspektrum in Abbildung 56 nicht mehr erkennen. Eine Verschiebung des niedrigsten Energieniveaus der [Xe]4f¹5d¹-Konfiguration ist ebenfalls nicht zu finden. Allerdings besitzt die Pr-Verbindung, wie schon beim PrF₃, eine erheblich breitere Anregungsbande. Diese Verbreiterung ist erneut auf die Wechselwirkungen zwischen 5d-Orbitalen benachbarter Pr³⁺-Ionen zurückzuführen. Da die Lu-Verbindung eine andere Kristallstruktur besitzt, ist hier die Aufspaltung der 5d-Orbitale gut zu erkennen und gleichzeitig eine Verschiebung des niedrigsten Energieniveaus der [Xe]4f¹5d¹-Konfiguration zu niedrigeren Energien (Rotverschiebung).

Da die Emission in den hexagonalen Strukturen (ohne die Gd-Verbindung) jeweils aus dem ${}^{1}S_{0}$ -Energieniveau stammt, sind die Emissionsspektren nahezu identisch. Das Emissionsspektrum der Pr-Verbindung besitzt allerdings keine Emissionslinien im sichtbaren Spektralbereich (> 420 nm), wie es auch schon bei PrF₃ der Fall war. Diese Emissionen, welche aus den ${}^{3}P_{J}$ -Energinieveaus der 4f-Orbitale resultieren, werden durch effiziente Cross-Relaxations-Prozesse gelöscht (siehe Kapitel 2.6).

Die Lu-Verbindung besitzt neben den schmalen Emissionslinien, welche ebenfalls aus dem ${}^{1}S_{0}$ -Energieniveau stammen, zusätzlich breite Emissionsbanden. Diese Emissionsbanden könnten aus dem niedrigsten Energieniveau der [Xe]4f¹5d¹-Konfiguration stammen, welches sich auf einer ähnlichen energetischen Position (Abstand ca. 900 cm⁻¹) wie das ${}^{1}S_{0}$ -Energieniveau befindet.

Um diese Vermutung zu bestätigen, wurden Anregungsspektren von den Emissionslinien und den Emissionsbanden gemessen und verglichen. Wenn sowohl die Emissionslinien als auch die Emissionsbanden von Pr³⁺ aus ein und derselben kristallographischen Position resultieren, müssten die einzelnen Anregungsspektren ebenfalls identisch sein.



Abb. 57 Vergleich der Anregungsspektren (oben) und der Emissionsspektren (unten) von der kubischen α -Phase von NaLuF₄:Pr³⁺(1,0%) nach der Festkörpersynthese

Die beiden Messungen in Abbildung 57 zeigen einen deutlichen Unterschied in den Anregungsspektren und der energetischen Lage der 5d-Orbitale. Das niedrigste Energieniveau der [Xe]4f⁴5d¹-Konfiguration ist in der Messung bei einer Emission von 262 nm deutlich weiter zu niedrigeren Energien verschoben (Rotverschiebung), im Vergleich zu der Messung bei einer Emission von 395 nm. Dieses Ergebnis erklärt, wie es in dem Emissionsspektrum zur Linien- und Bandenemission kommen kann. Das niedrigste Energieniveau der [Xe]4f⁴5d¹-Konfiguration liegt in dem Anregungsspektrum bei 262 nm deutlich unterhalb des ¹S₀-Energieniveaus, wodurch Emission direkt aus dieser Konfiguration stattfindet (siehe Emissionsspektren). Erklärt werden könnte dieses Ergebnis durch zwei unterschiedliche kristallographische Positionen in der NaLuF₄-Wirtsstruktur.

Um auszuschließen, dass bei der kubischen α -Phase der NaLuF₄-Verbindung ein präparatives Problem mit der Festkörpersynthese besteht, wurden die Y- und die Lu-Verbindung zusätzlich nach einer weiteren Methode hergestellt. Dazu wurde die hexagonale β -Phase und die kubische α -Phase erneut mit 1 Mol-% Pr³⁺ auf der Ln³⁺-Position dotiert und spektroskopisch untersucht.

Bei der Methode handelte es sich um einen hydrothermalen Prozess und wurde an der Universität Osnabrück mit Hilfe einer Mikrowellensynthese durchgeführt. Bei der Mikrowellensynthese handelt es sich im Wesentlichen um eine Präzipitationsmethode [HNKH13]. Als Ausgangsmaterialien dienten ebenfalls die Seltenerdchloride (YCl₃, LuCl₃ und PrCl₃), NaF und NH₄F, welche erst einzeln in Wasser gelöst und anschließend vereinigt wurden. Die hexagonale β -Phase konnte bei 200 °C und 4 h Reaktionszeit stabilisiert werden, wohingegen für die kubische α -Phase 150 °C für 15 min ausreichend waren.



Abb. 58 Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von den hexagonalen β -Phasen und den kubischen α -Phasen von NaYF₄:Pr³⁺(1,0%) und NaLuF₄:Pr³⁺(1,0%) nach der Mikrowellensynthese

Der Vergleich der vier Verbindungen in Abbildung 58 zeigt, dass sowohl von der Y- als auch von der Lu-Verbindung beide Phasen (die hexagonale β -Phase und die kubische α -Phase), im Rahmen der Messgenauigkeit, einphasig präpariert werden konnten.



Abb. 59 Vergleich der Anregungs- (links) und Emissionsspektren (rechts) von den hexagonalen β -Phasen und den kubischen α -Phasen von NaYF₄:Pr³⁺(1,0%) und NaLuF₄:Pr³⁺(1,0%) nach der Mikrowellensynthese

Alle Emissionsspektren in Abbildung 59 weisen schmale Emissionslinien zwischen 200 und 800 nm auf, bei denen es sich um $[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$ -Intrakonfigurationsübergänge handelt. Bei den kubischen α -Phasen sind im hochenergetischen Bereich (um 230 nm) erneut breite Banden in den Spektren zu erkennen Die höchste Intensität besitzt jeweils der Übergang bei ca. 400 nm (${}^{1}S_{0} \rightarrow {}^{1}I_{6}$), an welchen auch die Anregungsspektren aufgenommen wurden. Die Anregungsspektren zeigen eine breite Anregungsbande zwischen 150 und 200 nm, welche durch einen $[Xe]4f^{2} \rightarrow [Xe]4f^{4}5d^{1}$ -Interkonfigurationsübergang hervorgerufen wird. Bei den kubischen α -Phasen ist eine deutliche Aufspaltung der 5d-Orbitale von Pr^{3+} zu beobachten, die bei den hexagonalen β -Phasen nur zu erahnen ist. Diese Messungen bestätigen die vorherigen Beobachtungen bei diesen Verbindungen.

Wie bereits beschrieben, befindet sich das Pr^{3+} -Ion in der hexagonalen β -Phase in einem dreifach überkappten trigonalen Prisma (KZ 9) als Koordinationspolyeder, wohingegen das Koordinationspolyeder in der kubischen α -Phase einem Würfel (KZ 8) entspricht. In beiden Phasen führt die Kristallfeldaufspaltung dazu, dass die zwei auf den Achsen liegenden Orbitale ($d_x^2 y^2$ und d_z^2) energetisch abgesenkt und die Orbitale zwischen den Achsen (d_{xy} , d_{xz} und d_{yz}) energetisch angehoben werden (siehe Kapitel 2.6). Allerdings ist die Stärke der Aufspaltung unterschiedlich, so dass in der würfelförmigen Koordination die 5d-Orbitale

weiter auseinander liegen. Dieser Einfluss lässt sich gut im Anregungsspektrum erkennen. In den kubischen α -Phasen gibt es zwei Anregungsmaxima. Außerdem ist das niedrigste Energieniveau der [Xe]4f¹5d¹-Konfiguration zu niedrigeren Energien verschoben (Rotverschiebung).



Abb. 60 Relation der Energiezustände des Aktivators in den hexagonalen β -Phasen und in den kubischen α -Phasen von NaLnF₄:Pr³⁺(1,0%) (Ln = Y, Lu)

Der Abstand zwischen dem niedrigsten Energieniveau der [Xe]4f¹5d¹-Konfiguration bis zum 1 S₀-Energieniveau in Abbildung 60 beträgt bei den hexagonalen β -Phasen ca. 2300 cm⁻¹. Dieser Abstand kann in diesen Wirtsstrukturen leicht durch Multiphononenrelaxationsprozesse überbrückt werden. In den kubischen α-Phasen beträgt der ca. 900 cm⁻¹, welcher Abstand nur noch ebenfalls leicht durch Multiphononenrelaxationsprozesse überbrückt werden kann. Die breitbandige Emission in den Emissionsspektren lässt jedoch vermuten, dass hier teilweise auch Emission aus dem niedrigsten Energieniveau der [Xe]4f¹5d¹-Konfiguration stattfindet. Da diese Wirtsstruktur allerdings nur eine Kationenposition besitzt und ein präparatives Problem ausgeschlossen werden kann, ist dieser Sachverhalt noch ungeklärt [HNKH13].

Tab.	24	Lumi	ineszen	zübergänge	und	Wellenl	längen v	von de	en he	exagonalen	β-Phasen	von
NaLa	aF4	:Pr ³⁺ (1	1,0%),	NaPrF ₄ und	Na	YF4:Pr ³⁻	+(1,0%)	und	der	kubischen	α-Phase	von
NaL	uF4	:Pr ³⁺ (1,0%) I	nach der Fes	tkör	persyntl	hese					

Lumineszenz-	[Xe]4f ² -	NaLaF ₄ :Pr ³⁺	NaPrF ₄	NaYF ₄ :Pr ³⁺	NaLuF ₄ :Pr ³⁺
übergänge	Terme	[nm]	[nm]	[nm]	[nm]
$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^15d^1$	$^{3}H_{4}$	149-200	144-206	148-200	147-209
$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$	${}^{3}\text{H}_{4} \rightarrow {}^{1}\text{S}_{0}$	-	215	-	-
$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$	$^{1}S_{0}\rightarrow ^{3}H_{4}$	215	215	215	215
$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$	${}^{1}S_{0} \rightarrow {}^{3}H_{5}$	224	224	224	224
$[Xe]4f^15d^1 \rightarrow [Xe]4f^2$	${}^{3}\text{H}_{4}/{}^{3}\text{H}_{5}$	-	-	-	228
$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$	${}^{1}S_{0} \rightarrow {}^{3}F_{2}/{}^{3}H_{6}$	236	236	236	236
$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$	${}^{1}S_{0} \rightarrow {}^{3}F_{3}/{}^{3}F_{4}$	251	251	251	251
$[Xe]4f^15d^1 \rightarrow [Xe]4f^2$	${}^{3}\text{H}_{6}/{}^{3}\text{F}_{J}$	-	-	-	262
$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$	${}^{1}S_{0} \rightarrow {}^{1}G_{4}$	272	272	272	272
$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$	${}^{1}S_{0} \rightarrow {}^{1}D_{2}$	336	336	336	336
$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$	${}^{1}S_{0} \rightarrow {}^{1}I_{6}$	407	407	407	393
$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$	$^{3}P_{J} \rightarrow ^{3}H_{4}$	482	-	482	482
$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$	$^{3}P_{J} \rightarrow ^{3}H_{6}$	607	-	607	600
$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$	${}^{3}P_{J} \rightarrow {}^{3}F_{J}$	722	-	722	722

4.3.3 Mischkristallreihe NaLaF₄-NaPrF₄

Konzentrationslöschung ist gerade im trivalenten Praseodym ein sehr effizienter Prozess, da die angeregten Zustände durch Cross-Relaxations-Prozesse depopuliert werden können. Die Grenzen, bis zu denen keine Konzentrationslöschung eintritt, liegen bei wenigen Prozent [MeMB95, NVSB08]. Bei höheren Konzentrationen nehmen Emissionsintensität und Quanteneffizienzen rapide ab.

Da die reine NaPrF₄-Verbindung bei einer Anregungswellenlänge von 160 nm weiterhin Emissionslinien aufweist, wurde eine Konzentrationsreihe von Na(La,Pr)F₄ erstellt. Diese Konzentrationsreihe sollte klären, wo die Konzentration mit der maximalen Intensität liegt und wie effizient die Emission von NaPrF₄ ist. Da NaLaF₄ und NaPrF₄ isomorph zueinander sind, treten in der Konzentrationsreihe keine Mischungslücken auf. Die Proben wurden analog zu den anderen Natrium-Seltenerdfluoriden nach der in Abschnitt 3.1.2 beschriebenen Festkörpersynthese hergestellt. Dafür wurden die Proben bei 750 °C für 6 h unter stetigem Stickstoffstrom gesintert. Bei der Konzentrationsreihe handelte es sich um Na(La_{1-x}Pr_x)F₄ mit x = 0,01; 0,02; 0,05; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 und 1,0.



Abb. 61 Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von der Konzentrationsreihe Na(La_{1-x}Pr_x)F₄ nach der Festkörpersynthese

Der Vergleich der gemessenen Röntgenpulverdiffraktogramme in Abbildung 61 zeigt, dass es sich bei allen Proben um die phasenreine hexagonale β-Phase handelt. Die stetige Erhöhung der Pr-Konzentration in der NaLaF₄-Struktur führt zu einer stetigen Verschiebung der Reflexe zu größeren Winkeln.

Von den resultierenden Verbindungen wurden Reflexions-, Anregungs- und Emissionsspektren gemessen und miteinander verglichen.



Abb. 62 Vergleich der Reflexionsspektren (oben) und der Anregungsspektren (unten) von der Konzentrationsreihe $Na(La_{1-x}Pr_x)F_4$ nach der Festkörpersynthese

Die Reflexionsspektren der Konzentrationsreihe in Abbildung 62 Na(La_{1-x}Pr_x)F₄ machen deutlich, dass mit steigender Pr³⁺-Konzentration die Absorptionen im blauen (um 450 nm, ${}^{3}H_{4}\rightarrow{}^{3}P_{J}$) und im roten (um 610 nm, ${}^{3}H_{4}\rightarrow{}^{1}D_{2}$) Spektralbereich zunehmen. Diese Absorptionen führen dazu, dass die grüne Körperfarbe der Verbindungen stetig intensiver wird.

Alle Anregungsspektren der Konzentrationsreihe in Abbildung 62 wurden bei der maximalen Emissionswellenlänge von 406 nm (${}^{1}S_{0}\rightarrow{}^{1}I_{6}$) gemessen. Die Spektren weisen eine breitbandige Anregung zwischen 150 und 200 nm, sowie eine einzelne Anregungslinie bei 215 nm auf. Bei der Anregungsbande handelt es sich um einen Übergang vom Grundzustand (${}^{3}H_{4}$) in die [Xe]4f¹5d¹-Konfiguration und bei der Anregungslinie handelt es sich um einen [Xe]4f² \rightarrow [Xe]4f²-Intrakonfigurationsübergang von³H₄ \rightarrow ¹S₀. Die stetige Verbreiterung der Anregungsbande mit steigender Pr³⁺-Konzentration ist, wie bereits erwähnt, auf die Wechselwirkungen zwischen den 5d-Orbitalen benachbarter Pr³⁺-Ionen zurückzuführen.





Abb. 63 Vergleich der Emissionsspektren (oben) und der Integrale der Emissionsspektren (unten) von der Konzentrationsreihe $Na(La_{1-x}Pr_x)F_4$ nach der Festkörpersynthese mit dem Standard BAM:Eu (Philips U716)

Die Emissionsspektren der Konzentrationsreihe in Abbildung 63 wurden, wie bei den vorherigen Emissionsmessungen, bei einer Anregungswellenlänge von 160 nm gemessen. In allen Emissionsspektren befinden sich schmale Emissionslinien zwischen 200 und 800 nm. Die intensivste Linie bei 406 nm kann dem ${}^{1}S_{0}\rightarrow{}^{1}I_{6}$ -Übergang zugeordnet werden. Alle Messungen wurden mit dem Standard BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ (BAM:Eu, U716), welcher unter den gleichen Messbedingungen gemessen wurde, verglichen (siehe Abbildung 63). Dieser Standard wurde ausgewählt, da er zu den Leuchtstoffen gehört, die in der Literatur gut untersucht sind. Bei 160 nm Anregung besitzt dieser Leuchtstoff eine Quanteneffizienz von ca. 90% [JüKW01]. Die berechneten Integrale der einzelnen Emissionsmessungen zeigen, dass die 20% dotierte Probe (Na(La_{0.8}Pr_{0.2})F₄) auf dem gleichen Intensitätslevel liegt, wie der angegebene Standard BAM:Eu. Allerdings ist bei den Verbindungen Na(La_{1-x}Pr_x)F₄ der Großteil der Emission auf die schmale Emissionslinie bei 406 nm (${}^{1}S_{0}\rightarrow{}^{1}I_{6}$) zurückzuführen.



Abb. 64 Vergleich der Emissionsspektren: ${}^{1}S_{0} \rightarrow {}^{1}I_{6}$ Übergang (oben) und ${}^{3}P_{J} \rightarrow {}^{3}H_{6}$ Übergang (unten) im Detail

Die genaue Betrachtung der $[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$ -Intrakonfigurationsübergänge ${}^{1}S_{0} \rightarrow {}^{1}I_{6}$ und ${}^{3}P_{J} \rightarrow {}^{3}H_{6}$ als Funktion der Pr^{3+} -Konzentration in Abbildung 64 lässt deutliche Unterschiede erkennen. Während die Emissionsintensität des ${}^{1}S_{0} \rightarrow {}^{1}I_{6}$ -Übergangs bis zu einer Konzentration von 20% stetig steigt und danach nur geringfügig schwächer wird, steigt die Emissionsintensität des ${}^{3}P_{J} \rightarrow {}^{3}H_{6}$ -Übergangs nur bis zu einer Konzentration von 2%. Bei

Konzentrationen über 2% sinkt die Emissionsintensität rapide ab, bis das Emissionsspektrum im Rauschen der Basislinie verschwindet. Die Begründung dieses Unterschieds liegt in den bereits bekannten Cross-Relaxations-Prozessen [BIGr94, NVSB08]. Durch Cross-Relaxation können die Emissionen gelöscht werden, welche aus den ³P₁-Energiezuständen des Pr³⁺ resultieren. Für das ¹S₀-Energieniveau gibt es keine passenden Energiezustände im Pr³⁺ zwischen welchen Cross-Relaxation stattfinden kann (siehe Kapitel 2.6). Die Emission, welche dem $^{1}S_{0}$ -Energieniveau resultiert, wird demnach aus nur durch Konzentrationslöschung beeinflusst, bei welcher Energieübertrag zum Beispiel zu einem Kristalldefekt stattfindet.

Von den beschriebenen Übergängen $({}^{1}S_{0}\rightarrow{}^{1}I_{6}$ und ${}^{3}P_{J}\rightarrow{}^{3}H_{6})$ wurden VUV-Lumineszenzlebensdauermessungen bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Messungen wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Andries Meijerink im Debye Institute for Nanomaterials Science an der Universität Utrecht in den Niederlanden vorgenommen. Als Anregungsquelle diente ein gepulster ArF Exciplex-Laser mit einer Wellenlänge von 193 nm.



Abb. 65 Lumineszenzlebensdauermessungen der Na $(La_{1-x}Pr_x)F_4$ -Konzentrationsreihe bei der Emission von 406 nm $({}^{1}S_{0} \rightarrow {}^{1}I_{6})$

Alle Lumineszenzlebensdauermessungen des ${}^{1}S_{0} \rightarrow {}^{1}I_{6}$ -Übergangs in Abbildung 65, abgesehen von der 100% dotierten Probe (NaPrF₄), zeigen ein monoexponentielles Verhalten in der Lumineszenzlebensdauer. Während die Lumineszenzlebensdauern der niedrigen Konzentrationen (1 bis 10%) konstant bei ca. 520 ns liegen, fallen die höheren Konzentrationen bis zu einem Wert von ca. 270 ns ab. Ähnliche Werte wurden bereits in Kapitel 2.6 beschrieben [KDEV02]. Da sich die Lumineszenzlebensdauern der niedrigen Konzentrationen (1 bis 10%) konstant verhalten, kann man an dieser Stelle davon ausgehen, dass diese Lumineszenzlebensdauern die maximale interne Quantenausbeute von 100% beschreiben. Bei höheren Konzentrationen werden die Lumineszenzlebensdauern schneller, was auf effiziente Löschungsmechanismen der Emission zurückzuführen ist. Bei den Löschungsmechanismen kann es sich unter anderem um Konzentrationslöschung durch Energieübertrag zu einem Kristalldefekt handeln.



Abb. 66 Lumineszenzlebensdauermessungen der Na(La_{1-x}Pr_x)F₄-Konzentrationsreihe bei der Emission von 609 nm $({}^{3}P_{J} \rightarrow {}^{3}H_{6})$

Die Lumineszenzlebensdauermessungen meisten in Abbildung 66 dem von ${}^{3}P_{1} \rightarrow {}^{3}H_{6}$ -Übergang können einem monoexponentiellen Verhalten angeglichen werden. Nur die mittleren Konzentrationen (5 bis 20%) wurden einem biexponentiellen Verhalten angeglichen. Die Lumineszenzlebensdauern fallen von anfänglich 18 us bis auf einen Wert von 0,194 μ s zurück, was einem typischen Verhalten von Pr³⁺-Emissionen aus den ³P_J-Energiezuständen entspricht (siehe Kapitel 2.6). Außerdem sind diese Messungen eine Bestätigung dafür, dass die ³P_J-Energiezustände durch effiziente Cross-Relaxations-Prozesse [NVSB08]. Die depopuliert werden unterschiedlichen Angaben der Lumineszenzlebensdauern Abbildung 66 in (Kreise und Quadrate) beschreiben unterschiedliche Berechnungen der Lumineszenzlebensdauern. Die Proben mit der mittleren Konzentrationen (5 bis 20%) an Pr³⁺ wurden unter der Annahme eines biexponentiellen Zerfalls angeglichen. Dabei konnten die Kurven in eine Komponente mit langsamerer und

einer Komponente mit schnellerer Lumineszenzlebensdauer zerlegt werden. Die Proben mit den niedrigen Konzentrationen (1 bis 2%) an Pr^{3+} konnten mit hinreichender Genauigkeit eines monoexponentiellen Zerfalls an die langsamere Lumineszenzlebensdauer angeglichen werden. Die Proben mit den höheren Konzentrationen (40 bis 100%) an Pr^{3+} konnten mit hinreichender Genauigkeit eines monoexponentiellen Zerfalls an die schnellere Lumineszenzlebensdauer angeglichen werden. Die Kreise beschreiben hier die langsame Lumineszenzlebensdauer, während die Quadrate die schnelle Lumineszenzlebensdauer angeben.

Durch die einzelnen Lumineszenzlebensdauermessungen können von den Proben der Na(La_{1-x}Pr_x)F₄-Konzentrationsreihe Quanteneffizienzen angegeben werden, wobei es sich um die interne Quanteneffizienz handelt. Bei den niedrigen Konzentrationen (1 bis 10%) wurden die internen Quanteneffizienzen von der Emission, welche aus dem ¹S₀-Energieniveau resultiert, bereits auf 100% festgelegt. Allerdings betrifft diese Emission nur den Spektralbereich zwischen 200 und 450 nm). Die Emissionen aus dem Spektralbereich zwischen 450 und 800 nm resultieren alle aus den ³P_J-Energiezuständen. Die interne Quanteneffizienz dieser Übergänge ist zwar bedeutend geringer, doch müssen sie bei der Berechnung mit berücksichtigt werden. Wenn diese beiden internen Quanteneffizienzen zu der totalen internen Quanteneffizienz zusammengefasst werden, resultieren gerade für die niedrig dotierten Proben (1 bis 10%) Werte > 100% [HMRH14].

Pr³⁺-Konzentration [%]	IQE von ¹ S ₀ [%]	IQE von [°] P _J [%]	Totale IQE
1	100	40	140
2	100	29	129
3	100	14	114
10	100	7	107

Tab. 25 Interne Quanteneffizienzen der Na(La_{1-x}Pr_x)F₄-Konzentrationsreihe

Die höchste interne Quanteneffizienz in Tabelle 25 wurde bei der 1% dotierten Probe $(Na(La_{0,99}Pr_{0,01})F_4)$ gemessen und liegt bei ca. 140%, was relativ genau den veröffentlichten Werten aus der Literatur entspricht [PiDH74].

4.3.4 Kalium-Seltenerdfluoride

Die ternären Kalium-Seltenerdfluoride der Zusammensetzung KLnF₄ sind für die gesamte Reihe der Seltenen Erden (Ln = La-Lu und Y) bekannt [GrKF13]. Diese Verbindungen kristallisieren je nach Größe des Kations in zwei verschiedenen Strukturen, von denen die eine orthorhombisch und die andere trigonal ist. Der Grund für den Strukturunterschied ist auf die Lanthanoidenkontraktion zurückzuführen. Die großen Kationen (KLnF₄ mit Ln = La-Gd) bilden die orthorhombische Struktur, während die kleineren Kationen (KLnF₄ mit Ln = Tb-Lu und Y) in der trigonalen Struktur kristallisieren. In der orthorhombischen Struktur gibt es nur eine kristallographische Position für die Seltenerdkationen. Auf dieser ist das Kation neunfach (dreifach überkapptes trigonales Prisma, unbekannte Symmetrie) von Fluoridanionen koordiniert. Die Kaliumkationen weisen ebenfalls nur eine kristallographische Position auf und sind siebenfach (einfach überkapptes trigonales Prisma) von Fluoridanionen koordiniert [WeWK03]. In der trigonalen Struktur gibt es sechs verschiedene kristallographische Positionen für die Seltenerdkationen, auf welchen diese alle siebenfach (pentagonal bipyramidal, verschiedene Symmetrien) [MKLK03] von Fluoridanionen koordiniert sind und in zwei Gruppen unterteilt werden können. Die Kaliumionen sind ebenfalls auf sechs verschiedenen kristallographischen Positionen verteilt, auf welchen diese achtfach (würfelförmig) von Fluoridanionen koordiniert sind [FuKA92].



Abb. 67 Strukturbilder von KLaF₄ (Orthorhombisch, links) und KYF₄ (Trigonal, rechts)

Verbindung	Kristallsystem	Raumgruppe	a (Å)	b (Å)	c (Å)
KLaF ₄	Orthorhombisch	Pnma (62)	6,308	3,840	15,630
KPrF ₄	Orthorhombisch	Pnma (62)	6,254	3,765	15,530
KGdF ₄	Orthorhombisch	Pnma (62)	6,142	3,649	15,410
KYF ₄	Trigonal	P31 (144)	14,060	14,060	10,103
KLuF ₄	Trigonal	P31 (144)	13,855	13,855	9,989

Tab.26Strukturtypenund-datenderKalium-Seltenerdfluorideindenorthorhombischen bzw.trigonalenPhasen [KhFA91]

Genau wie bei den Natrium-Seltenerdfluoriden gibt es bei den Kalium-Seltenerdfluoriden eine kubische Hochtemperaturphase, welche auch als α -Phase bezeichnet wird. Da das KF-LnF₃-System (mit Ln = La-Lu und Y) nicht so ausführlich untersucht ist, wie die analogen Systeme mit LiF oder NaF, kann an dieser Stelle keine verbindliche Aussage darüber getroffen werden, mit welchen Seltenerdfluoriden die kubischen α -Phasen stabilisiert werden können. W.H. Zachariasen beschrieb 1948, dass er durch ein Präzipitation aus einer Lösung die kubischen α -Phasen von KLaF₄ und KCeF₄ stabilisieren konnte [Zach48]. Eine erste systematische Untersuchung wurde erstmals von Y.-P. Du et al. 2009 veröffentlicht [DZSY09]. In dieser Untersuchungsreihe konnten die kubischen α -Phasen von KLnF₄ mit Ln = Pr-Gd und Y stabilisiert werden.

Die orthorhombischen Strukturen werden als β -Phasen bezeichnet. Allerdings gibt es bei den KLaF₄- und KCeF₄-Verbindungen noch eine zusätzliche β_1 -Phase, welche eine hexagonale Struktur besitzt. Diese β_1 -Phase wurde ebenfalls erstmals 1948 von W.H. Zachariasen beschrieben, wobei die Präparation durch Kristallisation aus einer Schmelze gelang [Zach48]. Die Präparation ist allerdings auch mit Hilfe einer Präzipitationsmethode möglich, wobei die Synthesebedingungen entscheidend sind [AhPN12]. Bei den kleineren Kationen (KLnF₄ mit Ln = Pr-Lu und Y) wurde diese hexagonale Phase bis jetzt nicht beschrieben.

Ein vollständiges Phasendiagramm, in welchem der Zusammenhang aller drei Phasen (orthorhombische β -Phase, hexagonale β_1 -Phase und kubische α -Phase) beschrieben wird, konnte in der Literatur nicht gefunden werden. Das einzige Phasendiagramm, welches den Zusammenhang zwischen der orthorhombischen β -Phase und der kubischen α -Phase darstellt, wurde 1971 von C.J. Barton et al. in dem System KF-CeF₃veröffentlicht [BGBH71] (siehe Abbildung 68).



Abb. 68 Phasendiagramm von KF-CeF₃ [BGBH71]



Abb. 69 Thermische Analyse (DTA-Messung) einer KLaF₄-Probe über den Phasenumwandlungspunkt hinweg (aufheizen: rot und abkühlen: grün)

Die Temperatur für den Phasenübergang von der β - zur α -Phase liegt bei 755 °C. Dieser Wert ist mit dem gemessenen Wert für die Phasenumwandlung von KLaF₄ von der β - zur α -Phase aus der Abbildung 69 mit 762 °C vergleichbar. In dem Phasendiagramm in Abbildung 68 ist ebenfalls zu erkennen, dass die kubische α -Phase eine gewisse Phasenbreite aufweist. Diese Phasenbreite erstreckt sich, vergleichbar mit den Natrium-Seltenerdfluoriden, von einem ausgeglichenen Mischungsverhältnis der Kationen von 50:50 (K:Ce, KCeF₄) bis zu einem Ln-reicheren Mischungsverhältnis von 36:64 (K:Ce, K₅Ce₉F₃₂). Mit diesem veränderten molaren Verhältnis kann die kubische α -Phase ebenfalls durch eine normale Festkörpersynthese stabilisiert werden, ohne dass die Proben bei hoher Temperatur aus dem Ofen genommen und abgeschreckt werden müssen. Die kubische α -Phase besitzt nur eine kristallographische Kationenposition, welche statistisch zu gleichen Anteilen von Ln³⁺ oder K⁺ besetzt ist. Die Kationen auf dieser Position sind jeweils von acht (würfelförmig, O_h-Symmetrie) [MiTa04] Fluoridanionen umgeben [DZSY09], wodurch die Struktur isomorph zu den kubischen α -Phasen der Natrium-Seltenerdfluoride ist.



Abb. 70 Strukturbild von KLaF₄ (Kubisch)

Verbindung	Kristallsystem	Raumgruppe	a (Å)	b (Å)	c (Å)
KLaF ₄	Kubisch	Fm-3m (225)	5,901	5,901	5,901
KPrF ₄	Kubisch	Fm-3m (225)	5,891	5,891	5,891
KGdF ₄	Kubisch	Fm-3m (225)	5,808	5,808	5,808
KYF ₄	Kubisch	Fm-3m (225)	5,625	5,625	5,625
KLuF ₄	Kubisch	Fm-3m (225)	-	-	-

Tab. 27 Strukturtypen und -daten der Kalium-Seltenerdfluoride in den kubischen α -Phasen [DZSY09]

Die hexagonale β_1 -Phase ist in dem Phasendiagramm in Abbildung 68 nicht angegeben. Es könnte sich dabei um den Bereich zwischen 585 und 755 °C handeln, welcher hier nur mit KF · CeF₃ beschrieben ist. Die hexagonale β_1 -Phase besitzt zwei unterschiedliche kristallographische Positionen. Die eine Position ist vollständig durch Ln³⁺ besetzt, die zweite Position ist zu ³/₄ mit K⁺ und zu ¹/₄ mit Ln³⁺ besetzt [AhPN12]. Beide kristallographischen Positionen, auf denen sich die Lanthanoidionen und die Kaliumionen befinden, weisen ein Koordinationspolyeder auf, in denen die Kationen neunfach (dreifach überkapptes trigonales Prisma, unbekannte Symmetrie) von Fluoridanionen koordiniert sind.



Abb. 71 Strukturbild von KLaF₄ (Hexagonal)

-							
	Verbindung	Kristallsystem	Raumgruppe	a (Å)	b (Å)	c (Å)	_
	KLaF ₄	Hexagonal	P-62m (189)	6,5842	6,5842	3,8165	-

Tab. 28 Strukturtypen und -daten des Kalium-Lanthanfluorids in der hexagonalen β_1 -Phase [AhPN12]

In den Tabellen 26, 27 und 28 befinden sich ausschließlich Verbindungen, welche im Rahmen dieser Arbeit präpariert und röntgenographisch sowie spektroskopisch untersucht wurden.

Das Phasendiagramm von den Systemen mit einer trigonalen Struktur (KLnF₄ mit Ln = Tb-Lu und Y) ist vor allem für die Y-Verbindung bekannt. Diese Phasen werden nicht als β -Phasen beschrieben. 1993 untersuchte B. Chai et al. [CLPL93] KYF₄-Einkristalle, und verglich mehrere bereits bekannte Phasendiagramme mit den eigenen Ergebnissen.



Abb. 72 Phasendiagramm von KF-YF₃ [CLPL93]

In dem Phasendiagramm in Abbildung 72 ist von KYF_4 keine α -Phase mit einer kubischen Struktur verzeichnet und es gibt keinen Mischungsbereich, in welchem eine kubische α -Phase

stabilisiert werden kann. Bei 800 °C kommt es hingegen zu einem inkongruenten Schmelzen der trigonalen Verbindung KYF₄.

Die Kalium-Seltenerdfluoride (KLnF₄ mit Ln = La, Pr, Gd, Y und Lu) wurden analog zu den Natrium-Seltenerdfluoriden nach der in Abschnitt 3.1.2 beschriebenen Festkörpersynthese hergestellt. Die Proben wurden dafür bei Temperaturen von 650 °C für 6 h unter stetigem Stickstoffstrom gesintert.







Abb. 73 Röntgenpulverdiffraktogramme von den orthorhombischen β -Phasen von KLaF₄:Pr³⁺(1,0%), KPrF₄ und KGdF₄:Pr³⁺(1,0%) und den trigonalen Phasen von KYF₄:Pr³⁺(1,0%) und KLuF₄:Pr³⁺(1,0%) nach der Festkörpersynthese

Die Verbindungen sind, im Rahmen der Messgenauigkeit, einphasig, was der Vergleich der gemessenen Röntgenpulverdiffraktogramme in Abbildung 73 mit den entsprechenden Referenzdaten zeigt. Vor allem die Y- und die Lu-Verbindung mit der trigonalen Phase besitzen eine hohe Kristallinität, was sich durch schmale intensive Reflexe äußert. Da für die Lu-Verbindung keine Referenzdaten der trigonalen Phase in der Pearson's Crystal Data - Crystal Structure Database for Inorganic Compounds vorliegen, wurde die Messung mit der trigonalen Phase der Y-Verbindung verglichen.

Die Kalium-Seltenerdfluoride (KLnF₄ mit Ln = La, Pr, Gd, Y und Lu) wurden zusätzlich durch die in Abschnitt 3.1.2 beschriebene Präzipitationsmethode hergestellt. Zur Verbesserung der Kristallinität wurde der Niederschlag jeweils einmal bei 300 und einmal bei 600 °C für 4 h gesintert.





Abb. 74 Röntgenpulverdiffraktogramme von den kubischen α-Phasen von KLaF₄, KPrF₄, KGdF₄, KYF₄ und KLuF₄ nach der Präzipitationsmethode

Die gemessenen Röntgenpulverdiffraktogramme in Abbildung 74 zeigen, dass es sich bei den aus der Präzipitation entstandenen Strukturen nicht um die orthorhombischen β -Phasen bzw. den trigonalen Phasen handelt. Während bei der La-, Pr-, Gd- und Y-Verbindung jeweils die kubischen α -Phasen entstanden sind, fiel bei der Lu-Verbindung eine unbekannte Mischphase aus. Nach den Sinterbehandlungen besitzen die Proben eine größere Kristallinität, was sich durch höhere Reflexintensitäten bemerkbar macht. Allerdings ist bei den La- und der Pr-Verbindungen zu sehen, dass sich mit zunehmender Temperatur die kubische α -Phase in die orthorhombische β -Phase umwandelt. Bei der La-Verbindung ist nach 600 °C die kubische α -Phase vollständig verschwunden, wohingegen sich bei der Pr-Verbindung nach 600 °C nur ein geringer Anteil der orthorhombischen β -Phase gebildet hat. Die kubische α -Phase der Y-Verbindung, welche nicht im Phasendiagramm erwähnt wird, wandelt sich mit zunehmender Temperatur in die trigonale Phase von KYF₄ um. Die Sinterbehandlungen bei der Lu-Verbindung zeigen, dass die Mischphase Anteile der trigonalen KLuF₄-Phase enthalten könnte, wobei einige weitere Reflexe im Röntgenpulverdiffraktogramm nicht zugeordnet werden können. Ausschließlich die Gd-Verbindung ist über den gesamten untersuchten Temperaturbereich stabil. Da in der Pearson's Crystal Data - Crystal Structure Database for Inorganic Compounds nur die Referenzdaten für die kubische α -Phase der La-Verbindung vorliegt, wurden die übrigen Messungen der Verbindungen ebenfalls mit diesen Referenzdaten verglichen.

An dieser Stelle kann man erneut zwischen der thermodynamisch stabilsten und der kinetisch stabilsten Verbindung unterscheiden. Während bei der Festkörpersynthese die thermodynamisch stabilere β -Phase entsteht, bildet sich bei der Präzipitationsmethode als kinetisch stabileres Produkt die α -Phase, welche die Hochtemperaturphase darstellt [AhPN12].

Um den Sachverhalt der kubischen α -Phasen als Hochtemperaturphasen zu überprüfen, wurden diese Phasen mit Hilfe eines Hochtemperaturprozesses hergestellt. Dazu wurde, wie in Abschnitt 3.1.2 beschrieben, beispielhaft die orthorhombische β -Phase der La- und Pr-Verbindung und die trigonale Phase der Y-Verbindung bei unterschiedlichen Temperaturen zwischen 700 und 950 °C aus dem Ofen entnommen und unverzüglich abgeschreckt, um die Hochtemperaturphasen als metastabile Phase bei Raumtemperatur zu erhalten.


Abb. 75 Röntgenpulverdiffraktogramme von KLaF₄, KPrF₄ und KYF₄ aus den Abschreckversuchen (* beschreiben die kubischen α-Phasen)

Die Röntgenpulverdiffraktogramme in Abbildung 75 bei den unterschiedlichen Temperaturen zeigen, dass nach dem Abschrecken bei 700 °C die orthorhombische β -Phase von KLaF₄ noch vollständig erhalten ist. Nach dem Abschrecken bei 750 und 800 °C ist, neben der β -Phase ein geringer Anteil der kubischen α -Phase vorhanden. Nach 850 °C ist die orthorhombische β -Phase vollständig zugunsten der kubischen α -Phase und der hexagonalen β_1 -Phase verschwunden. Das Ergebnis nach dem Abschreckversuch bei 900 und bei 950 °C ist vergleichbar mit dem Ergebnis bei 850 °C. Die orthorhombische β -Phase verschwunden. Die Pr-Verbindung zeigt ein ähnliches Verhalten, wie die La-Verbindung. Der größte Unterschied liegt darin, dass die orthorhombische β -Phase bereits nach 800 °C vollständig zugunsten der kubischen α -Phase bereits nach 800 °C vollständig zugunsten der kubischen α -Phase bereits nach 800 °C vollständig zugunsten der kubischen α -Phase verschwunden ist. Eine weitere Erhöhung der Temperatur führt zu der Bildung geringer Mengen der hexagonalen β_1 -Phase von KPrF₄, welche bisher in der Literatur nicht erwähnt wurde. Der Versuch, die kubische Hochtemperaturphase der Y-Verbindung zu stabilisieren, war nicht erfolgreich. Die trigonale Ausgangsstruktur blieb bei allen getesteten Temperaturen erhalten, verlor allerdings deutlich an Kristallinität.

Wie bereits erwähnt, besitzt das Phasendiagramm von KF-CeF₃ (siehe Abbildung 68) eine gewisse Phasenbreite, in welcher die kubische α -Phase stabil ist. Während bei einem ausgeglichenen Mischungsverhältnis von 50:50 (K:Ce, KCeF₄) die kubische α -Phase nur durch Abschrecken der Probe stabilisiert werden kann, gelingt das bei einem Mischungsverhältnis von 36:64 (K:Ce, K₅Ce₉F₃₂) ohne die Probe abzuschrecken. Allerdings muss die Synthesetemperatur oberhalb der Temperatur liegen, bei der sich die β -Phase in die Hochtemperaturphase (α -Phase) umwandelt. Diese Eigenschaft könnte sich auch bei den Phasendiagrammen von den anderen Seltenerdfluoriden mit KF wiederfinden. Um zu testen, ob sich diese Vermutung bestätig, wurden von den Systemen K₅Ln₉F₃₂ (mit Ln = La, Pr, Gd, Y und Lu) Proben mit dem veränderten molaren Verhältnis hergestellt.

Die Präparation erfolgte nach der in Abschnitt 3.1.2 beschriebenen Synthese durch eine Festkörperreaktion. Die Proben wurden dafür bei Temperaturen von 850 °C für 6 h unter stetigem Stickstoffstrom gesintert. Laut der DTG-Messung in Abbildung 69 sind Temperaturen über 800 °C ausreichend, um den Phasenübergang von der β - zur α -Phase zu beobachten.





Abb. 76 Röntgenpulverdiffraktogramme von K₅La₉F₃₂, K₅Pr₉F₃₂, K₅Gd₉F₃₂, K₅Y₉F₃₂ und K₅Lu₉F₃₂ nach der Festkörpersynthese

Mit diesem veränderten molaren Verhältnis von 36:64 (K:Ln, K₅Ln₉F₃₂) ist es, neben der Präzipitationsmethode, möglich, die kubischen α -Phasen bei den Kalium-Seltenerdfluoriden zu stabilisieren. Allerdings gilt diese Aussage nur für die größeren Kationen (La, Pr, Gd). Auch hier wurden die Messungen in Abbildung 76 der Pr- und Gd-Verbindung mit den Referenzdaten der kubischen α -Phase der La-Verbindung verglichen. Im Falle der Y- und Lu-Verbindung konnte die kubische α -Phase trotz des veränderten molaren Verhältnisses nicht stabilisiert werden. Im Gegenzug bildeten sich, wie das Phasendiagramm von KF-YF₃ (siehe Abbildung 72) vermuten lässt, die Ln-reicheren Phasen KY₂F₇ und KLu₂F₇ mit einem Mischungsverhältnis von 33:66 (K:Ln). In dem Phasendiagramm von KF-YF₃ ist ebenfalls vermerkt, dass es bei der KY₂F₇-Phase eine Phasenumwandlung von einer β- in eine α-Phase bei ca. 700 °C [CLPL93] gibt. Die β-Phase kristallisiert dabei in einem monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe C1m1 (8) und die α-Phase in einem orthorhombischen Kristallsystem mit der Raumgruppe Pna21 (33) [AFGR80, FAGR82]. Da für die KLu₂F₇-Verbindung keine Referenzdaten vorliegen, wurde ein Vergleich mit der isomorphen Yb-Verbindung herangezogen (Ionenradius Lu³⁺: 111,7 pm und Yb³⁺: 112,5 pm (beide in KZ 8)) [Shan76]. Auch die KYb₂F₇-Verbindung besitzt eine Hoch- und Tieftemperaturphase, wobei der Phasenübergang bei 759 °C liegt. Die Tieftemperaturphase kristallisiert jedoch in einem orthorhombischen Kristallsystem mit der Raumgruppe Pna21 (33), welche isomorph zu der Hochtemperaturphase von KY₂F₇ ist. Die Hochtemperaturphase von KYb₂F₇ kristallisiert dagegen in einem monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe P121 (3) [FAGR80, TFSF11]. Die Messungen der Proben in Abbildung 76 zeigen in dem Vergleich mit den Referenzdaten, dass sowohl bei der Y- als auch bei der Lu-Verbindung die monokline Phase von KLn₂F₇ stabilisiert wurde. Da diese beiden Verbindung nicht Bestandteil dieser Arbeit sind, wurden keine weiteren Untersuchungen zu ihrem Polymorphismus vorgenommen.

Die orthorhombischen
ß-Phasen und die trigonalen Phasen der Kalium-Seltenerdfluoride (KLnF₄ mit Ln = La, Gd, Y und Lu) wurden mit 1 Mol-% Pr^{3+} auf der Ln³⁺-Position dotiert. Von den resultierenden Leuchtstoffen wurden Reflexions-, Anregungsund Emissionsspektren aufgenommen. Das reine KPrF₄ wurde unter den gleichen Messbedingungen gemessen.







Abb. 77 Lumineszenzspektren von den orthorhombischen β -Phasen von KLaF₄:Pr³⁺(1,0%), KPrF₄ und KGdF₄:Pr³⁺(1,0%) und den trigonalen Phasen von KYF₄:Pr³⁺(1,0%) und KLuF₄:Pr³⁺(1,0%) nach der Festkörpersynthese

Die Reflexionsspektren der ternären Kalium-Seltenerdfluoride dotiert mit 1 Mol-% Pr³⁺ in Abbildung 77 weisen einen hohen Reflexionsgrad und die bekannten, teils schwachen, Absorptionen im blauen (um 450 nm) und im roten (um 610 nm) Spektralbereich auf. Bei der KPrF₄-Verbindung sind diese Absorptionen aufgrund der hohen Pr³⁺-Konzentration sehr stark ausgeprägt, wodurch die Körperfarbe dieser Verbindung deutlich grün ist. Bei diesen Absorptionen handelt es sich in allen Fällen um die elektronischen Übergänge innerhalb der 4f-Orbitale des Pr^{3+} , welche konkret durch ${}^{3}H_{4} \rightarrow {}^{3}P_{J}$ (blau) und ${}^{3}H_{4} \rightarrow {}^{1}D_{2}$ (rot) Übergänge hervorgerufen werden. Wie bei den vorherigen Gd-Verbindungen befinden sich bei der $KGdF_4:Pr^{3+}(1,0\%)$ Verbindung im hochenergetischen Bereich zwei weitere Absorptionslinien, welche durch Übergänge innerhalb der 4f-Orbitale des Gd³⁺ hervorgerufen werden. Bei den Absorptionen handelt es sich konkret um die ${}^{8}S_{7/2} \rightarrow {}^{6}P_{J}$ (um 300 nm) und ${}^{8}S_{7/2} \rightarrow {}^{6}I_{I}$ (um 280 nm) Übergänge.

Die Emissionsspektren in Abbildung 77 wurden, wie alle vorherigen Verbindungen, bei einer Anregungswellenlänge von 160 nm gemessen. Während die Spektren bei der La-, Pr- und Gd-Verbindung von schmalen Emissionslinien dominiert werden, befinden sich in den Emissionsspektren von der Y- und Lu-Verbindung breite Emissionsbanden. Die Emissionslinien der La-Verbindung sind über den gesamten gemessenen Spektralbereich (200-800 nm) verteilt, wobei die höchste Intensität bei 406 nm (${}^{1}S_{0} \rightarrow {}^{1}I_{6}$) gemessen wurde. Die Pr-Verbindung zeigt ihre höchste Emissionsintensität ebenfalls bei 406 nm (${}^{1}S_{0} \rightarrow {}^{1}I_{6}$), jedoch fehlen in dem Spektrum, im Vergleich zu der La-Verbindung, die Emissionslinien im sichtbaren Spektralbereich (> 420 nm). Die Emissionslinien der La- und der Pr-Verbindung werden durch [Xe]4f² \rightarrow [Xe]4f²-Intrakonfigurationsübergänge hervorgerufen. Die Messung von KGdF₄:Pr³⁺(1,0%) zeigt erneut die einzelne Emissionslinie bei 311 nm, welche durch einen [Xe]4f⁷ \rightarrow [Xe]4f⁷-Intrakonfigurationsübergang des Gd³⁺ (⁶P_{7/2} \rightarrow ⁸S_{7/2}) hervorgerufen wird (siehe Kapitel 2.6). Die Y- und Lu-Verbindung besitzen breite Emissionsbanden zwischen 200 und 300 nm, welche auf [Xe]4f¹5d¹ \rightarrow [Xe]4f²-Interkonfigurationsübergänge zurückzuführen sind.

Die Anregungsspektren in Abbildung 77 wurden bei der La- und der Pr-Verbindung bei einer Emissionswellenlänge von 406 nm (${}^{1}S_{0} \rightarrow {}^{1}I_{6}$) gemessen. Die Spektren zeigen eine breite Anregungsbande zwischen 150 und 200 nm, bei der sich es um einen $[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^15d^1$ -Interkonfigurationsübergang handelt. In dem Anregungsspektrum von KPrF₄ ist zusätzlich der intensive $[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$ -Intrakonfigurationsübergang von ${}^{3}\text{H}_{4} \rightarrow {}^{1}\text{S}_{0}$ bei 215 nm zu beobachten. Das Anregungsspektrum von KGdF₄:Pr³⁺(1,0%) wurde bei der Emissionswellenlänge von 311 nm (${}^{6}P_{7/2} \rightarrow {}^{8}S_{7/2}$) gemessen. Das Spektrum besitzt ebenfalls eine breite Anregungsbande zwischen 150 und 200 nm, bei der es sich um einen $[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^15d^1$ -Interkonfigurationsübergang handelt. Außerdem sieht man noch Anregungslinien bei ca. 200 und 250 nm und zwischen 270 und 280 nm, welche eindeutig den $[Xe]4f^7 \rightarrow [Xe]4f^7$ -Intrakonfigurationsübergängen von Gd^{3+} zugeordnet werden können. Wie in den vorherigen Spektren Gd-haltiger Verbindungen weist das Anregungsspektrum von KGdF₄: $Pr^{3+}(1,0\%)$ auf einem Energieübertrag zwischen Pr^{3+} und Gd³⁺ hin. Die Yund Lu-Verbindung wurden Anregungsspektren der bei der maximalen Emissionswellenlänge der zweiten Emissionsbande bei ca. 256 nm gemessen. Die Anregungsspektren weisen zwei breite Anregungsbanden auf, wobei sich die erste Bande bei ca. 170 nm mit geringerer Intensität befindet und die zweite bei ca. 205 nm mit höherer Intensität. Bei den Anregungsbanden handelt es sich in allen Fällen um $[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^15d^1$ -Interkonfigurationsübergänge.

Das Pr^{3+} konnte somit in die Wirtsstruktur aller ternären Kalium-Seltenerdfluoride eingebaut werden. Die Koordinationspolyeder in den Wirtsstrukturen, in denen sich das Pr^{3+} befindet, bestimmen durch die Kristallfeldaufspaltung der 5d-Orbitale die Art und die energetische Lage der Lumineszenzübergänge. Wie bei den orthorhombischen Seltenerdfluoriden und den hexagonalen β -Phasen der Natrium-Seltenerdfluoride besitzt das Pr^{3+} in den hier behandelten orthorhombischen Strukturen (KLnF₄ mit Ln = La, Pr, Gd) eine Koordinationszahl von 9. Dieser Polyeder hat die Form eines dreifach überkapptes trigonales Prismas. Die Kristallfeldaufspaltung erfolgt näherungsweise wie bei einer würfelförmigen Symmetrie. Von den fünf entarteten 5d-Orbitalen werden die zwei auf den Achsen liegenden Orbitale $(d_x^2)^2$ und d_z^2 energetisch abgesenkt und die Orbitale zwischen den Achsen $(d_{xy}, d_{xz} \text{ und } d_{yz})$ energetisch angehoben (siehe Kapitel 2.6). Allerdings ist die Kristallfeldaufspaltung bei diesen Verbindungen deutlich geringer als bei einer würfelförmigen Symmetrie, weswegen sie in den Lumineszenzspektren kaum zu erkennen ist.

Anders verhält es sich bei den trigonalen Strukturen der Y- und Lu-Verbindung. Der Koordinationspolyeder, in welchem sich das Pr^{3+} befindet, besitzt eine Koordinationszahl von 7 (pentagonal bipyramidal). Die Aufspaltung erfolgt hier ähnlich zu einer oktaedrischen Koordination. Von den fünf entarteten 5d-Orbitalen werden die drei zwischen den Achsen liegenden Orbitale (d_{xy} , d_{xz} und d_{yz}) energetisch abgesenkt und die Orbitale auf den Achsen ($d_x^{2} g^2$ und d_z^2) energetisch angehoben (siehe Kapitel 2.6). Die Kristallfeldaufspaltung in einer oktaedrischen Koordination (KZ 6) ist immer größer als in einer tetraedrischen (KZ 4) oder würfelförmigen Koordination (KZ 8). Dementsprechend ist eine deutliche energetische Trennung der 5d-Orbitale in den Anregungsspektren der trigonalen Strukturen zu erkennen.



Abb. 78 Relation der Energiezustände des Aktivators in den orthorhombischen β -Phasen von KLaF₄:Pr³⁺(1,0%), KPrF₄ und KGdF₄:Pr³⁺(1,0%) und in den trigonalen Phasen von KYF₄:Pr³⁺(1,0%) und KLuF₄:Pr³⁺(1,0%)

Die Übersicht in Abbildung 78 gibt die energetische Lage der 5d-Orbitale in Relation zu den $[Xe]4f^2$ -Konfigurationen von Pr^{3+} in den ternären Kalium-Seltenerdfluoriden (KLnF₄ mit Ln = La, Pr, Gd, Y und Lu) wieder. Der Grundzustand von Pr^{3+} (³H₄) wurde in allen Fällen

auf der Nulllinie fixiert.

Die schwache Kristallfeldaufspaltung der 5d-Orbitale in den Koordinationspolyedern der orthorhombischen Strukturen (KZ 9) führt dazu, dass das niedrigste Energieniveau der $[Xe]4f^{1}5d^{1}$ -Konfiguration oberhalb des ${}^{1}S_{0}$ -Energieniveaus von Pr^{3+} liegt. Dementsprechend ist in den Spektren breitbandige Anregung in die Niveaus der $[Xe]4f^{1}5d^{1}$ -Konfiguration zu beobachten und, mit Ausnahme von KGdF₄:Pr³⁺(1,0%), schmale Emissionslinien aus dem ${}^{1}S_{0}$ -Energieniveau in die energetisch niedrigeren Sub-Niveaus der 4f-Orbitale. Wie bei den Seltenerdfluoriden wird der energetische Abstand zwischen der $[Xe]4f^{1}5d^{1}$ -Konfiguration und dem ${}^{1}S_{0}$ -Energieniveau dabei durch Multiphononenrelaxationsprozesse überbrückt (siehe Kapitel 2.6). Die höchsten Phononenenergien der Kalium-Seltenerdfluoride betragen für KLaF₄ = 383 cm⁻¹ [AhPN12] und für KPrF₄ = ~400 cm⁻¹.

Genau wie bei den vorherigen Gd-Verbindungen findet bei der Verbindung KGdF₄:Pr³⁺(1,0%) nach der Anregung bei 160 nm ausschließlich Emission durch das Gd³⁺ statt. Bei der Anregungsbande handelt es sich wie erwähnt bereits um $[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^15d^1$ -Interkonfigurationsübergang des Pr³⁺. Demnach kommt es auch hier zu einem effizienten Energieübertrag von Pr³⁺ auf Gd³⁺, wobei die angeregten Pr³⁺-Aktivatorionen ihre Energie auf das Gd³⁺-Ion übertragen. Die höchste Phononenenergie von KGdF₄ beträgt 350 cm⁻¹ [JTLL12], so dass in den Emissionsspektren nur ein lumineszierender Gd^{3+} -Übergang (${}^{6}P_{7/2} \rightarrow {}^{8}S_{7/2}$) zu erkennen ist. Höher energetische $^{6}P_{7/2}$ -Energieniveau, werden Energieniveaus, das durch effiziente als Multiphononenrelaxationsprozesse depopuliert.

Um zu belegen, dass in der KGdF₄-Wirtsstruktur Energieübertrag stattfindet, wurden verschiedene Anregungsspektren gemessen und miteinander verglichen.



Abb. 79 Vergleich der Anregungsspektren von der orthorhombischen β -Phase von KGdF₄:Pr³⁺(1,0%) bei unterschiedlichen Emissionswellenlängen nach der Festkörpersynthese

Bei der Emissionswellenlänge von 311 nm handelt es sich wie bereits erwähnt um einen $[Xe]4f^7 \rightarrow [Xe]4f^7$ -Intrakonfigurationsübergang von Gd^{3+} (${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$). Die zu erwartende Emission von Pr^{3+} in der KGdF₄-Wirtsstruktur liegt bei 406 nm (${}^{1}S_{0} \rightarrow {}^{3}P_{I}$) (siehe KLnF₄:Pr³⁺ mit Ln = La und Pr). Der Vergleich der zwei Anregungsspektren bei diesen Emissionswellenlängen in Abbildung 79 zeigt eine gute Übereinstimmung der Anregungsbande zwischen 150 und 200 nm. welche eindeutig einem $[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^15d^1$ -Interkonfigurationsübergang von Pr^{3+} zugeordnet werden kann. Außerdem ist bei der Messung bei einer Emissionswellenlänge von 406 nm eine zusätzliche Anregungslinie bei 215 nm dazu gekommen. Diese Anregungslinie kann eindeutig dem ${}^{3}\text{H}_{4} \rightarrow {}^{1}\text{S}_{0}$ -Übergang des Pr $^{3+}$ zugeordnet werden. Wegen dem Energietransfer sind die Anregungslinien bei ca. 200 und 250 nm und zwischen 270 und 280 nm, welche schon vorher eindeutig den $[Xe]4f^7 \rightarrow [Xe]4f^7$ -Intrakonfigurationsübergängen von Gd^{3+} zugeordnet werden konnten, erwartungsgemäß nicht mehr zu erkennen.

Die Kristallfeldaufspaltung bei der trigonalen Y- und Lu-Verbindung (KZ 7) ist deutlich stärker ausgeprägt, wodurch sich das niedrigste Energieniveau der [Xe]4f¹5d¹-Konfiguration unterhalb des ¹S₀-Energieniveau der 4f-Orbitale verschiebt. Dementsprechend sind in den Spektren breite Anregungsbanden in die Niveaus der [Xe]4f¹5d¹-Konfiguration zu finden und breitbandige Emission aus dem niedrigsten Energieniveau der [Xe]4f¹5d¹-Konfiguration in die Energieniveaus (³H_J, ³F_J, ¹G₄, ¹D₂ und ³P_J) der 4f-Orbitale. Die einzelnen Energieniveaus

der 4f-Orbitale zeigen wiederum schmale Emissionslinien, welche durch $[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$ -Intrakonfigurationsübergänge hervorgerufen werden. Der energetische Abstand zwischen den aufgespaltenen Energieniveaus der 5d-Orbitale und zwischen einigen Energieniveaus der 4f-Orbitale kann durch Multiphononenrelaxationsprozesse überbrückt Die Phononenergien der werden (siehe Kapitel 2.6). dazugehörigen für $KYF_4 = 350 \text{ cm}^{-1}$ und für $KLuF_4 = 350 \text{ cm}^{-1}$ Kalium-Seltenerdfluoride betragen [VPFT12].





Abb. 80 Vergleich der Anregungs- (oben) und Emissionsspektren (unten) von den orthorhombischen β -Phasen von KLaF₄:Pr³⁺(1,0%), KPrF₄ und KGdF₄:Pr³⁺(1,0%) und den trigonalen Phasen von KYF₄:Pr³⁺(1,0%) und KLuF₄:Pr³⁺(1,0%) nach der Festkörpersynthese

Die schwache Kristallfeldaufspaltung der 5d-Orbitale in den orthorhombischen Strukturen (KZ 9) lässt sich im Anregungsspektrum in Abbildung 80 nicht mehr erkennen. Eine Verschiebung des niedrigsten Energieniveaus der [Xe]4f¹5d¹-Konfiguration ist ebenfalls nicht zu beobachten. Allerdings besitzt die Pr-Verbindung, wie bei den vorherigen reinen Pr-Verbindungen, eine erheblich breitere Anregungsbande. Diese Verbreiterung ist erneut auf die Wechselwirkungen zwischen 5d-Orbitalen benachbarter Pr³⁺-Ionen zurückzuführen. Da die Y- und die Lu-Verbindung eine trigonale Kristallstruktur besitzt (KZ 7), ist hier die Aufspaltung der 5d-Orbitale deutlich zu erkennen. Eine Verschiebung des niedrigsten Energieniveaus der [Xe]4f¹5d¹-Konfiguration zu niedrigeren Energien ist in den Anregungsspektren der Y- und Lu-Verbindung allerdings nicht auszumachen.

Die Emission in den orthorhombischen Strukturen (ohne die Gd-Verbindung) stammt jeweils aus dem ${}^{1}S_{0}$ -Energieniveau, wodurch die Emissionsspektren nahezu identisch sind. Das Emissionsspektrum von KPrF₄ besitzt allerdings keine Emissionslinien im sichtbaren Spektralbereich (> 420 nm), wie es auch schon bei den vorherigen reinen Pr-Verbindung der Fall war. Diese Emissionen, welche aus den ${}^{3}P_{J}$ -Energinieveaus der 4f-Orbitale resultieren, werden durch effiziente Cross-Relaxations-Prozesse gelöscht (siehe Kapitel 2.6). Die Y- und die Lu-Verbindung besitzen breite Emissionsbanden. Da in den Anregungsspektren keine Verschiebung des niedrigsten Energieniveaus der [Xe]4f¹5d¹-Konfiguration zu niedrigeren Energien zu erkennen ist, gibt es auch keine Auswirkung auf die Emissionsbanden.

Lumineszenz- übergänge	[Xe]4f ² - Terme	KLaF4:Pr ³⁺ [nm]	KPrF ₄ [nm]	KYF4:Pr ³⁺ [nm]	KLuF4:Pr ³⁺ [nm]
$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^15d^1$	$^{3}\text{H}_{4}$	148-206	144-209	169	171
$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^15d^1$	$^{3}H_{4}$	-	-	205	207
$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$	${}^{3}\text{H}_{4} \rightarrow {}^{1}\text{S}_{0}$	-	215	-	-
$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$	${}^{1}S_{0} \rightarrow {}^{3}H_{4}$	215	215	-	-
$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$	$^{1}S_{0}\rightarrow ^{3}H_{5}$	225	225	-	-
$[Xe]4f^15d^1 \rightarrow [Xe]4f^2$	${}^{3}\mathrm{H}_{4}/{}^{3}\mathrm{H}_{5}$	-	-	232	230
$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$	${}^{1}S_{0} \rightarrow {}^{3}F_{2}/{}^{3}H_{6}$	236	236	-	-
$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$	${}^{1}S_{0} \rightarrow {}^{3}F_{3}/{}^{3}F_{4}$	252	252	-	-
$[Xe]4f^15d^1 \rightarrow [Xe]4f^2$	${}^{3}H_{6}/{}^{3}F_{J}$	-	-	258	258
$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$	${}^{1}S_{0} \rightarrow {}^{1}G_{4}$	272	272	-	-
$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$	${}^{1}S_{0} \rightarrow {}^{1}D_{2}$	338	338	-	-
$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$	${}^{1}S_{0} \rightarrow {}^{1}I_{6}$	406	406	-	-
$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$	$^{3}P_{J} \rightarrow ^{3}H_{4}$	484	-	-	-
$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$	$^{3}P_{J} \rightarrow ^{3}H_{6}$	608	-	-	-
$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$	${}^{3}P_{J} \rightarrow {}^{3}F_{J}$	720	-	-	-

Tab. 29 Lumineszenzübergänge und Wellenlängen von den orthorhombischen β -Phasen von KLaF₄:Pr³⁺(1,0%) und KPrF₄ und den trigonalen Phasen von KYF₄:Pr³⁺(1,0%) und KLuF₄:Pr³⁺(1,0%) nach der Festkörpersynthese

4.3.5 **Rubidium-Seltenerdfluoride**

Die ternären Rubidium-Seltenerdfluoride existieren nur für die großen Seltenerdkationen (RbLnF₄ mit Ln = La-Nd) [APFV78]. Diese Verbindungen sind alle isomorph mit der bereits beschriebenen β -KCeF₄-Struktur (siehe Kapitel 4.3.4) [APFV78] und kristallisieren in einer orthorhombischen Struktur. Die Seltenerdkationen besitzen in dieser Struktur nur eine kristallographische Position, auf welcher diese neunfach (dreifach überkapptes trigonales Prisma, unbekannte Symmetrie) von Fluoridanionen koordiniert sind. Die Rubidiumkationen besitzen ebenso nur eine kristallographische Position. Auf dieser sind die Kationen siebenfach (einfach überkapptes trigonales Prisma) von Fluoridanionen koordiniert [RAVD12].



Abb. 81 Strukturbild von RbLaF₄

Tab.	30	Strukturtypen	und -daten	der	Rubidium	-Selten	erdfluo	ride	[APFV78	

Verbindung	Kristallsystem	Raumgruppe	a (Å)	b (Å)	c (Å)
RbLaF ₄	Orthorhombisch	Pnma (62)	6,445	3,855	16,250
RbPrF ₄	Orthorhombisch	Pnma (62)	6,418	3,793	16,220

Wie in den Tabellen zuvor, sind in der Tabelle 30 nur die Verbindungen aufgeführt, welche im Rahmen dieser Arbeit präpariert und röntgenographisch sowie spektroskopisch untersucht wurden.

Die beiden Rubidium-Lanthanoidfluoride (RbLnF₄ mit Ln = La und Pr) wurden nach der in Kapitel 3.1.2 beschriebenen Synthesemethode durch eine Festkörperreaktion hergestellt. Die Proben wurden dafür bei 650 °C für 6 h unter stetigem Stickstoffstrom gesintert.



Abb. 82 Röntgenpulverdiffraktogramme von RbLaF₄:Pr³⁺(1,0%) und RbPrF₄ nach der Festkörpersynthese

Die Verbindungen sind, im Rahmen der Messgenauigkeit, einphasig, was der Vergleich in Abbildung 82 der gemessenen Röntgenpulverdiffraktogramme mit den entsprechenden Referenzdaten zeigt.

Das orthorhombische Rubidium-Lanthanfluorid (RbLaF₄) wurde mit 1 Mol-% Pr^{3+} auf der Ln^{3+} -Position dotiert. Von dem resultierenden Leuchtstoff wurden Reflexions-, Anregungsund Emissionsspektren aufgenommen. Das reine RbPrF₄ wurde unter den gleichen Messbedingungen gemessen.



Abb. 83 Lumineszenzspektren von $RbLaF_4$: $Pr^{3+}(1,0\%)$ und $RbPrF_4$ nach der Festkörpersynthese

Das Reflexionsspektrum des ternären Rubidium-Lanthanfluorids dotiert mit 1 Mol-% Pr^{3+} in Abbildung 83 besitzt einen hohen Reflexionsgrad und die bekannten Absorptionen im blauen (um 450 nm) und im roten (um 610 nm) Spektralbereich. Bei der reinen RbPrF₄-Verbindung sind diese Absorptionen ebenfalls vorhanden, aufgrund der hohen Pr^{3+} -Konzentration allerdings sehr stark ausgeprägt. Die Proben besitzt dadurch eine grüne Körperfarbe. Bei diesen Absorptionen handelt es sich in allen Fällen um elektronische Übergänge innerhalb der 4f-Orbitale des Pr^{3+} , welche konkret durch³H₄ \rightarrow ³P_J (blau) und ³H₄ \rightarrow ¹D₂ (rot) Übergänge hervorgerufen werden.

Die Emissionsspektren in Abbildung 83 wurden, wie bei den vorherigen Verbindungen, bei einer Anregungswellenlänge von 160 nm gemessen. Die Spektren beider Verbindungen besitzen schmale Emissionslinien über den gesamten gemessenen Spektralbereich (200-800 nm) verteilt, wobei die höchste Intensität bei 406 nm (${}^{1}S_{0}\rightarrow{}^{1}I_{6}$) gemessen wurde. Die Pr-Verbindung zeigt ihre höchste Emissionsintensität ebenfalls bei 406 nm (${}^{1}S_{0}\rightarrow{}^{1}I_{6}$), jedoch fehlen in dem Spektrum, im Vergleich zu der La-Verbindung, die Emissionslinien im sichtbaren Spektralbereich (> 420 nm). Alle gemessenen Emissionslinien werden durch die [Xe]4f² \rightarrow [Xe]4f²-Intrakonfigurationsübergänge des Pr³⁺ hervorgerufen.

Die Anregungsspektren in Abbildung 83 wurden bei beiden Verbindungen bei einer Emissionswellenlänge von 406 nm (${}^{1}S_{0}\rightarrow{}^{1}I_{6}$) gemessen, welche dem Peakmaximum der Emissionsspektren entspricht. Die Spektren zeigen eine breite Anregungsbande zwischen 150 und 200 nm, bei der es sich um einen [Xe]4f² \rightarrow [Xe]4f¹5d¹-Interkonfigurationsübergang handelt. In dem Anregungsspektrum von RbPrF₄ ist zusätzlich der intensive [Xe]4f² \rightarrow [Xe]4f²-Intrakonfigurationsübergang von ${}^{3}H_{4}\rightarrow{}^{1}S_{0}$ bei 215 nm zu erkennen.

Das Pr^{3+} konnte beim ternären Rubidium-Lanthanfluorid in die Wirtsstruktur eingebaut werden. Die Koordinationspolyeder in den Wirtsstrukturen, in denen sich das Pr^{3+} befindet, bestimmen die Art und die energetische Lage der Lumineszenzübergänge durch die Kristallfeldaufspaltung der 5d-Orbitale. Da die vorhandenen Strukturen isomorph zu den orthorhombischen Kalium-Seltenerdfluoriden sind, besitzt das Pr^{3+} eine Koordinationszahl von 9 und der Polyeder hat die Form eines dreifach überkapptes trigonales Prismas. Die Kristallfeldaufspaltung erfolgt vergleichbar wie bei einer würfelförmigen Symmetrie. Von den fünf entarteten 5d-Orbitalen werden die zwei auf den Achsen liegenden Orbitale $(d_x^2)^2$ und d_z^2 energetisch abgesenkt und die Orbitale zwischen den Achsen $(d_{xy}, d_{xz} und d_{yz})$ energetisch angehoben (siehe Kapitel 2.6). Allerdings ist die Kristallfeldaufspaltung bei diesen Verbindungen deutlich geringer als bei einer würfelförmigen Symmetrie. In den gemessenen Lumineszenzspektren ist die Aufspaltung vernachlässigbar.



Abb. 84 Relation der Energiezustände des Aktivators in den orthorhombischen Phasen von $RbLaF_4$: $Pr^{3+}(1,0\%)$ und $RbPrF_4$

Die Übersicht in Abbildung 84 gibt die energetische Lage der 5d-Orbitale in Relation zu den $[Xe]4f^2$ -Konfigurationen von Pr^{3+} in den beiden ternären Rubidium-Seltenerdfluoriden (RbLnF₄ mit Ln = La und Pr) wieder. Der Grundzustand von Pr^{3+} (³H₄) wurde in allen Fällen auf der Nulllinie fixiert.

Die schwache Kristallfeldaufspaltung der 5d-Orbitale in den Koordinationspolyedern der orthorhombischen Strukturen (KZ 9) führt dazu, dass das niedrigste Energieniveau der [Xe]4f¹5d¹-Konfiguration oberhalb des ¹S₀-Energieniveaus von Pr³⁺ liegt. Dementsprechend sind in den Anregungsspektren breite Banden zu finden, die Übergängen in die Niveaus der [Xe]4f¹5d¹-Konfiguration entsprechen und schmale Emissionslinien aus dem ¹S₀-Energieniveau in die energetisch niedrigeren Sub-Niveaus der 4f-Orbitale. Wie bei den vorherigen Verbindungen wird energetische Abstand zwischen der der [Xe]4f¹5d¹-Konfiguration ¹S₀-Energieniveau und dem dabei durch Multiphononenrelaxationsprozesse überbrückt (siehe Kapitel 2.6). Die höchsten Phononenenergien der Rubidium-Seltenerdfluoride betragen für RbLaF₄ = ~ 400 cm⁻¹ und für $RbPrF_4 = \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ [RAVD12].



Abb. 85 Vergleich der Anregungs- (oben) und Emissionsspektren (unten) von RbLaF₄:Pr³⁺(1,0%) und RbPrF₄ nach der Festkörpersynthese

Die schwache Kristallfeldaufspaltung der 5d-Orbitale in den orthorhombischen Strukturen (KZ 9) lässt sich im Anregungsspektrum in Abbildung 85 erwartungsgemäß nicht erkennen. Die Pr-Verbindung besitzt, wie bei den vorherigen reinen Pr-Verbindungen, eine erheblich breitere Anregungsbande. Diese Verbreiterung ist wiederum auf die Wechselwirkungen zwischen 5d-Orbitalen benachbarter Pr^{3+} -Ionen zurückzuführen.

Die Emission in den orthorhombischen Strukturen stammt jeweils aus dem ¹S₀-Energieniveau, wodurch Emissionsspektren nahezu die identisch sind. Das

Emissionsspektrum der Pr-Verbindung besitzt allerdings keine Emissionslinien im sichtbaren Spektralbereich (< 420 nm), wie es auch schon bei den vorherigen reinen Pr-Verbindung der Fall war. Diese Emissionen, welche aus den ${}^{3}P_{J}$ -Energinieveaus der 4f-Orbitale resultieren, werden durch effiziente Cross-Relaxations-Prozesse gelöscht (siehe Kapitel 2.6).

Lumineszenz-	[Xe]4f ² -	RbLaF4:Pr ³⁺	RbPrF ₄
übergänge	Terme	[nm]	[nm]
$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^15d^1$	$^{3}\text{H}_{4}$	149-205	144-210
$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$	${}^{3}\mathrm{H}_{4}{\rightarrow}{}^{1}\mathrm{S}_{0}$	-	215
$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$	$^{1}S_{0} \rightarrow ^{3}H_{4}$	215	215
$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$	${}^{1}S_{0} \rightarrow {}^{3}H_{5}$	224	225
$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$	$^{1}S_{0} \rightarrow ^{3}F_{2}/^{3}H_{6}$	236	236
$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$	${}^{1}S_{0} \rightarrow {}^{3}F_{3}/{}^{3}F_{4}$	251	251
$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$	${}^{1}S_{0} \rightarrow {}^{1}G_{4}$	272	272
$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$	${}^{1}S_{0} \rightarrow {}^{1}D_{2}$	336	336
$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$	${}^{1}S_{0} \rightarrow {}^{1}I_{6}$	406	406
$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$	${}^{3}P_{J} \rightarrow {}^{3}H_{4}$	483	-
$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$	${}^{3}P_{J} \rightarrow {}^{3}H_{6}$	608	-
$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$	${}^{3}P_{J} \rightarrow {}^{3}F_{J}$	720	-

Tab. 31 Lumineszenzübergänge und Wellenlängen von RbLaF₄:Pr³⁺(1,0%) und RbPrF₄ nach der Festkörpersynthese

4.4 Seltenerdoxyfluoride

Seltenerdoxyfluoride werden von allen Seltenerdmetallen (LnOF mit Ln = La-Lu und Y) gebildet [Zach51]. Jede dieser Verbindungen ist über einen definierten nichtstöchiometrischen Bereich stabil (LnO_{1-x}F_{1+2x} mit $x \le 0$ oder $x \ge 0$). Welche Werte x annehmen kann, hängt unter anderem von dem Seltenerdkation ab. Von den Seltenerdoxyfluoriden sind eine trigonale und eine tetragonale Phase bekannt, wobei die Zusammensetzung, bei welcher der Phasenübergang auftritt, ebenfalls vom Seltenerdkation abhängig ist. Ein System, welches in der Literatur bereits ausführlich beschrieben wurde, ist das La₂O₃-LaF₃-System, welches 1995 von A.K. Tyagi untersucht wurde [Tyag95]. In dieser Veröffentlichung wurden Gemische an La₂O₃ und LaF₃ mit unterschiedlicher Zusammensetzung für 2 d auf bei 900 °C erhitzt und anschließend röntgenographisch

untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass in dem Mischungsbereich zwischen 12,5 und 62,5 Gew-% La_2O_3 die tetragonale Phase und in dem Mischungsbereich zwischen 62,5 und 72,5 Gew-% La_2O_3 die trigonale Phase stabil ist. Bei kleineren bzw. größeren La_2O_3 -Anteilen bilden sich Nebenphasen von LaF_3 bzw. La_2O_3 . 1997 hat J.W. Fergus zum selben Thema eine Untersuchung veröffentlicht, in welcher Ergebnisse verschiedener Arbeitsgruppen miteinander vergleichen wurden (siehe Abbildung 86) [Ferg97]. Die Ergebnisse verweisen darauf, dass die tetragonale Phase für Zusammensetzungen von LaOF bis ca. $LaO_{0,25}F_{2,5}$ stabil ist. Die trigonale Phase existiert nur in einem kleinen Mischungsbereich von LaOF bis zu einer geringfügig La_2O_3 -reicheren Phase. Bei weiterer Erhöhung der La_2O_3 -Konzentration bildet sich La_2O_3 als Nebenphase aus.



Abb. 86 Phasenbildung in LaO_{1-x}F_{1+2x} [Ferg97]

Sowohl die tetragonale als auch die trigonale Phase wird als β -Phase bezeichnet. Neben den β -Phasen existieren bei allen LnOF-Verbindungen (mit Ln = La-Lu und Y) noch eine α -Phase, welche eine kubische Struktur (Fm-3m (225)) besitzt und als Hochtemperaturphase bezeichnet werden kann. Die Temperaturen für den Phasenübergang liegen zwischen 740 (PrOF) und 883 °C (GdOF) [MüPe95] und sind von dem jeweiligen Seltenerdkation abhängig. Auf die Untersuchung der Hochtemperaturphasen wurde in dieser Arbeit verzichtet,

weswegen die Strukturdaten dieser Verbindungen nicht separat aufgeführt werden.

In der tetragonalen β -Phase existiert für die Kationen nur eine kristallographische Position, auf welcher diese achtfach (leicht verzerrt würfelförmig, C_{4v}-Symmetrie) [GrLi11] von vier Fluoridanionen bzw. vier Sauerstoffanionen koordiniert sind.



Abb. 87 Strukturbild von LaOF (Tetragonal)

Tab. 32 Strukturtypen und -daten der Seltenerdoxyfluoride in den tetragonalen β-Phasen [Zach51]

Verbindung	Kristallsystem	Raumgruppe	a (Å)	b (Å)	c (Å)
LaOF	Tetragonal	P4/nmm O2 (129)	4,091	4,091	5,837
PrOF	Tetragonal	P4/nmm O2 (129)	-	-	-
GdOF	Tetragonal	P4/nmm O2 (129)	-	-	-
YOF	Tetragonal	P4/nmm O2 (129)	3,918	3,918	5,442
LuOF	Tetragonal	P4/nmm O2 (129)	-	-	-

Die trigonale β -Phase besitzt ebenfalls nur eine kristallographische Position für die Kationen, auf welcher diese achtfach (leicht verzerrt würfelförmig, C_{3v}-Symmetrie) [Shin04] von vier Fluoridanionen bzw. vier Sauerstoffanionen koordiniert sind.



Abb. 88 Strukturbild von LaOF (Trigonal)

Tab.	33 Strukturtypen	und -daten	der S	Seltenerdoxyfluoride	in den	trigonalen	β-Phasen
[Zac	h51]						

Verbindung	Kristallsystem	Raumgruppe	a (Å)	b (Å)	c (Å)
LaOF	Trigonal	R-3m h (166)	4,0524	4,0524	20,212
PrOF	Trigonal	R-3m h (166)	3,989	3,989	19,881
GdOF	Trigonal	R-3m h (166)	3,8671	3,8671	19,276
YOF	Trigonal	R-3m h (166)	3,8265	3,8265	18,9663
LuOF	Trigonal	R-3m h (166)	-	-	-

In den Tabellen 32 und 33 sind nur die Verbindungen aufgelistet, welche im Rahmen dieser Arbeit präpariert und röntgenographisch sowie spektroskopisch untersucht wurden.

Die Präparation der Seltenerdoxyfluoride (LnOF mit Ln = La, Pr, Gd, Y und Lu) wurde nach der in Kapitel 3.1.2 beschriebenen Synthesemethode durch eine Festkörperreaktion hergestellt. Die Proben wurden dafür bei 1000 °C für 6 h unter stetigem Stickstoffstrom gesintert.





Abb. 89 Röntgenpulverdiffraktogramme von den tetragonalen β -Phasen von LaOF:Pr³⁺(1,0%) und PrOF, den trigonalen β -Phasen von GdOF:Pr³⁺(1,0%) und VOF:Pr³⁺(1,0%) und der monoklinen Phase von LuOF:Pr³⁺(1,0%) nach der Festkörpersynthese

Der Vergleich der gemessenen Röntgenpulverdiffraktogramme in Abbildung 89 mit den dazugehörigen Referenzdaten zeigt, dass sich bei den großen Kationen (La und Pr) die tetragonale β -Phase bildet. Die kleineren Kationen (Gd und Y) bilden dagegen die trigonale β -Phase. Da sowohl für die Pr- als auch für die Gd-Verbindung keine Referenzdaten in der Pearson's Crystal Data - Crystal Structure Database for Inorganic Compounds enthalten sind, wurden diese Verbindungen mit den Referenzdaten von LaOF verglichen.

Die einzige Ausnahme bildet die Lu-Verbindung. Sie kristallisiert in einer monoklinen Struktur mit der Raumgruppe P121/c1 (14), welche in der Literatur als $Lu(O,F)_{1,91}$

beschrieben wird [MüPH97]. Bei der Struktur handelt es sich um eine Hochtemperaturphase, welche bei Temperaturen > 800 °C stabil ist. Die monokline Struktur besitzt eine kristallographische Position für die Kationen, auf welcher diese siebenfach (einfach überkapptes trigonales Prisma, unbekannte Symmetrie) von drei Fluoridanionen bzw. vier Sauerstoffanionen koordiniert sind [TaLF94].

Die drei unterschiedlichen Strukturen der Seltenerdoxyfluoride (LnOF mit Ln = La, Gd, Y und Lu) wurden mit 1 Mol-% Pr^{3+} auf der Ln³⁺-Position dotiert. Von den resultierenden Leuchtstoffen wurden Reflexions-, Anregungs- und Emissionsspektren aufgenommen. Das reine PrOF wurde unter den gleichen Messbedingungen gemessen.





Abb. 90 Lumineszenzspektren von den tetragonalen β -Phasen von LaOF:Pr³⁺(1,0%) und PrOF, den trigonalen β -Phasen von GdOF:Pr³⁺(1,0%) und YOF:Pr³⁺(1,0%) und der monoklinen Phase von LuOF:Pr³⁺(1,0%) nach der Festkörpersynthese

Die Reflexionsspektren der Seltenerdoxyfluoride dotiert mit 1 Mol-% Pr³⁺ in Abbildung 90 weisen unterschiedliche Eigenschaften auf. Während die La- und die Gd-Verbindung einen hohen Reflexionsgrad (über 95%) besitzen, weisen die Pr-, Y- und Lu-Verbindungen eine zunehmende Absorption im kurzwelligen Spektralbereich (250 bis 550 nm) auf. Solche Absorptionen sind in der Regel auf Defekte in der Wirtsstruktur zurückzuführen, welche beim Sintern der Proben entstanden sind [Urba53]. Zusätzlich lässt sich bei allen Proben ab ca. 250 nm eine starke Zunahme der Absorption erkennen, welcher durch einen $[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^15d^1$ -Interkonfigurationsübergang des Pr³⁺ hervorgerufen wird. Die aus vorherigen Pr³⁺-dotierten Proben bekannten Absorptionen im blauen (um 450 nm) und im roten (um 610 nm) Spektralbereich sind bei den Proben kaum zu erkennen. Nur bei der PrOF-Verbindung sind diese Absorptionen aufgrund der hohen Pr³⁺-Konzentration stärker ausgeprägt, wodurch auch diese Verbindung eine grüne Körperfarbe besitzt. Bei diesen Absorptionen handelt es sich in allen Fällen um elektronische Übergänge innerhalb der 4f-Orbitale des Pr^{3+} , welche konkret durch³H₄ \rightarrow ³P₁ (blau) und ³H₄ \rightarrow ¹D₂ (rot) Übergänge hervorgerufen werden. Wie bei den vorherigen Gd-Verbindungen befinden sich bei der Verbindung GdOF:Pr³⁺(1,0%) im hochenergetischen Bereich zwei weitere Absorptionslinien, welche durch Übergänge innerhalb der 4f-Orbitale des Gd³⁺hervorgerufen werden. Bei den Absorptionen handelt es sich konkret um die ${}^{8}S_{7/2} \rightarrow {}^{6}P_{J}$ (um 300 nm) und ${}^{8}S_{7/2} \rightarrow {}^{6}I_{J}$ (um 280 nm) Übergänge.

Die Emissionsspektren in Abbildung 90 wurden, wie bei den vorherigen Verbindungen, bei einer Anregungswellenlänge von 160 nm gemessen. Alle Emissionsspektren, bis auf die PrOF-Verbindung, sind durch schmale Emissionslinien zwischen 450 und 800 nm bestimmt, wobei die höchste Intensität bei ca. 660 nm auftritt. Bei den Emissionslinien handelt es sich um $[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$ -Intrakonfigurationsübergänge des Pr^{3+} . Selbst die Gd-Verbindung, bei welchen bei allen zuvor beschriebenen Verbindungen immer nur der $[Xe]4f^7 \rightarrow [Xe]4f^7$ -Intrakonfigurationsübergang des Gd^{3+} (${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$) zu erkennen war, besitzt ausschließlich [Xe] $4f^2 \rightarrow$ [Xe] $4f^2$ -Intrakonfigurationsübergänge des Pr³⁺. Die Ausnahme bildet die PrOF-Verbindung, deren Emissionsspektrum, welches bei einer Anregung von 160 nm gemessen wurde, im Vergleich zu den anderen Spektren eine deutlich geringere Intensität besitzt (Faktor 100). In dem Spektrum ist neben einer breiten Bande zwischen 300 und 350 nm eine Emissionslinie bei ca. 400 nm zu finden. Zur Klärung der Ursache dieser breiten Emissionsbande, wurde ein Anregungsspektrum von der Emission um 330 nm gemessen.

Die Anregungsspektren in Abbildung 90 wurden, außer bei PrOF, bei der jeweils maximalen

Emission bei ca. 660 nm gemessen $({}^{3}P_{1} \rightarrow {}^{3}F_{1})$. In den Spektren ist eine breite Anregungsbande 220 und 270 nm zu beobachten, zwischen bei der es sich um einen $[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^15d^1$ -Interkonfigurationsübergang handelt. Außerdem ist in den Spektren zwischen 120 und 200 nm eine sehr breite Absorption zu erkennen, bei der es sich allerdings nicht um einen [Xe] $4f^2 \rightarrow$ [Xe] $4f^15d^1$ -Interkonfigurationsübergang des Pr³⁺ handelt. Aufgrund der deutlich geringeren Bandlücken der Oxyfluoride könnte es sich bei dieser Anregung um die Bandlückenabsorption handeln. Der Vergleich mit den Reflexionsspektren der undotierten Seltenerdoxyfluoride im VUV-Spektralbereich bestätigt diese Vermutung (siehe **PrOF-Verbindung** Anhang 12.2). Das Anregungsspektrum der zeigt keinerlei Anregungsbanden bzw. -linien. Dementsprechend handelt es sich bei der Emissionsbande zwischen 300 und 350 nm nicht um eine Pr³⁺-Emission, sondern viel mehr um Defektlumineszenz der Wirtsstruktur.

Das Pr³⁺ konnte bei allen Seltenerdoxyfluoriden in die Wirtsstruktur eingebaut werden. In den vorherigen Verbindungen haben maßgeblich die Koordinationspolyeder die Art und energetische Lage der Lumineszenzübergänge des Pr³⁺durch die Kristallfeldaufspaltung der 5d-Orbitale bestimmt. Der Grund dafür liegt in dem hohen EN-Wertes des F⁻ (4,1), der dafür sorgt, dass der nephelauxetische Effekt, welcher sich auf die 5d-Orbitale auswirkt, als eher gering einzustufen ist (siehe Kapitel 2.6). Da bei den Oxyfluoriden neben den F-Anionen ebenfalls O2--Anionen zu den koordinierenden Anionen zählen, ist der nephelauxetische Effekt nicht mehr zu vernachlässigen. Die O²⁻-Anionen (EN-Wert 3,5) können deutlich mehr Elektronendichte auf das Pr^{3+} übertragen, so dass die [Xe]4f¹5d¹-Konfiguration energetisch stärker abgesenkt wird. Obwohl die Verbindungen unterschiedliche Kristallstrukturen besitzen, weisen die Koordinationspolyeder alle eine leicht verzerrte würfelförmige Koordination (KZ 8) auf. Die Kristallfeldaufspaltung entspricht deshalb näherungsweise der würfelförmigen Symmetrie, so dass von den fünf entarteten 5d-Orbitalen die zwei auf den Achsen liegenden Orbitale $(d_x^2)^2$ und d_z^2 energetisch abgesenkt und die Orbitale zwischen den Achsen (d_{xy} , d_{xz} und d_{yz}) energetisch angehoben werden (siehe Kapitel 2.6). Die Aufspaltung ist in den Anregungsspektren allerdings nicht direkt zu erkennen, da die hochenergetische Anregungsbande von der Bandlückenabsorption überdeckt wird. Bei einigen Verbindungen (La, Gd und Y) lassen sich kleine Schultern an der steilen Flanke der Bandlückenabsorption ausmachen, bei denen es sich um die zweite Anregungsbande handeln könnte.

Der Koordinationspolyeder des Lu³⁺ in der LuOF-Verbindung entspricht einem einfach überkappten trigonalen Prisma. Die Aufspaltung der 5d-Orbitale erfolgt demnach wie bei den

anderen Verbindungen, allerdings ist die Aufspaltung stärker ausgeprägt, was sich auch im Anregungsspektrum noch erkennen lässt. Die hochenergetische Anregungsbande wird allerdings nahezu vollständig von der Bandlückenabsorption überdeckt.



Abb. 91 Relation der Energiezustände des Aktivators in den tetragonalen β -Phase von LaOF:Pr³⁺(1,0%), in den trigonalen β -Phasen von GdOF:Pr³⁺(1,0%) und YOF:Pr³⁺(1,0%) und in der monoklinen Phase von LuOF:Pr³⁺(1,0%)

Die Übersicht in Abbildung 91 gibt die energetische Lage der 5d-Orbitale in Relation zu den $[Xe]4f^2$ -Konfigurationen von Pr^{3+} in den Seltenerdoxyfluoriden (LnOF mit Ln = La, Gd, Y und Lu) wieder. Der Grundzustand von Pr^{3+} (³H₄) wurde in allen Fällen auf der Nulllinie fixiert. Die energetische Position des Leitungsbandes wurde ebenfalls aus den Anregungsspektren entnommen. Für PrOF konnte keine Übersicht erstellt werden, da aus dem Anregungsspektrum keine verwertbaren Informationen über die energetische Lage der Energiezustände entnommen werden konnten.

Der Einfluss des nephelauxetischen Effekts und die starke Kristallfeldaufspaltung führen dazu, dass sich das niedrigste Energieniveau der [Xe]4f⁴5d¹-Konfiguration in den Seltenerdoxyfluoriden deutlich unterhalb des ¹S₀-Energieniveau der 4f-Orbitale befindet. Anders als bei den vorherigen Verbindungen, befinden sich in den Emissionsspektren allerdings keine breiten Emissionsbanden, sondern schmale Emissionslinien, welche wiederum alle aus den ³P_J-Energieniveau resultieren. Dementsprechend ist in den Anregungsspektren breitbandige Anregung in die Niveaus der [Xe]4f⁴5d¹-Konfiguration zu erkennen und in den Emissionsspektren schmale Emissionslinien aus dem ³P_J-Energieniveau

in die energetisch niedrigeren Sub-Niveaus der 4f-Orbitale. Der energetische Abstand zwischen dem niedrigsten Energieniveau der [Xe]4f¹5d¹-Konfiguration und dem ³P_J-Energieniveau beträgt bei allen Seltenerdoxyfluoriden zwischen ca. 13500 und 15000 cm⁻ ¹. Allein durch Multiphononenrelaxationsprozesse lässt sich dieser energetische Abstand allerdings nicht überbrücken, auch wenn die Phononenenergien der Seltenerdoxyfluoride deutlich größer sind, als bei den reinen Fluoriden. Die höchsten Phononenenergien der Seltenerdoxyfluoride betragen nämlich für LaOF = 548 cm^{-1} , für GdOF = 540 cm^{-1} , für $YOF = 534 \text{ cm}^{-1}$ und für $LuOF = 548 \text{ cm}^{-1}$ [HöPR93]. Selbst die Anregung in das Absorptionsmaximum der 5d-Orbitale des Pr³⁺ um 250 nm liefert vergleichbare Spektren (siehe Anhang 12.3), so dass ein Einfluss des energetisch niedriger liegenden Leitungsbandes der Oxyfluoride ausgeschlossen werden kann [KBDK11]. Eine weitere Erklärung wäre ein Inter-Valence-Charge-Transfer (IVCT), bei dem Ladungen zwischen benachbarten Kationen ausgetauscht werden [BMCB07]. Dieser Prozess ist vergleichbar mit einem Metall-zu-Metall-Charge-Transfer (MMCT), wobei bei einem IVCT Ladungsaustausch zwischen ungleichen Kationen stattfindet. Über einen solchen Prozess kann ein angeregter Zustand strahlungslos in einen energetisch niedrigeren Zustand überführt werden. Ob an dieser Stelle ein IVCT die Erklärung für die Emissionsspektren der Seltenerdoxyfluoride ist, konnte nicht vollständig aufgeklärt werden.





Abb. 92 Vergleich der Anregungs- (oben) und Emissionsspektren (unten) von den tetragonalen β -Phasen von LaOF:Pr³⁺(1,0%) und PrOF, den trigonalen β -Phasen von GdOF:Pr³⁺(1,0%) und YOF:Pr³⁺(1,0%) und der monoklinen Phase von LuOF:Pr³⁺(1,0%) nach der Festkörpersynthese

Die Kristallfeldaufspaltung der 5d-Orbitale lässt sich bei allen Seltenerdoxyfluoriden, bis auf PrOF, in den Anregungsspektren in Abbildung 92 erkennen. Ein Vergleich der Verbindungen untereinander ist nicht möglich, da die Oxyfluoride in drei unterschiedlichen Strukturen kristallisieren. Allerdings zeigt sich, dass sich bei der monoklinen LuOF-Verbindung, welche aufweist, das die größte Kristallfeldaufspaltung niedrigste Energieniveau der [Xe]4f¹5d¹-Konfiguration bei der höchsten Energie befindet. Bei der tetragonalen La-Verbindung ist das niedrigste Energieniveau der [Xe]4f¹5d¹-Konfiguration geringfügig zu niedrigeren Energien verschoben, obwohl die Aufspaltung der 5d-Orbitale die geringste unter den Oxyfluoriden ist. Bei den trigonalen Gd- und Y-Verbindungen liegt das niedrigste Energieniveau der [Xe]4f¹5d¹-Konfiguration bei der niedrigsten Energie aller Oxyfluoride. Die Kristallfeldaufspaltung ist zwar stärker ausgeprägt, als bei der La-Verbindung, jedoch nicht so groß wie bei der Lu-Verbindung.

Die Emissionsspektren der einzelnen Verbindungen werden alle von schmalen Emissionslinien dominiert, welche aus dem ³P_J-Energieniveau stammen. Dadurch sehen die Spektren nahezu identisch aus. Das Emissionsspektrum der Pr-Verbindung besitzt allerdings keine Emissionslinien im sichtbaren Spektralbereich und auch die anderen Emissionen besitzen keine hohe Intensität. Die einzigen Lumineszenzübergänge, die in der PrOF-Struktur zu einer Emission führen können, stammen ebenfalls aus dem ³P_J-Energieniveau. Allerdings werden diese Übergänge, wie es auch schon bei den vorherigen reinen Pr-Verbindungen der Fall war, durch effiziente Cross-Relaxations-Prozesse gelöscht (siehe Kapitel 2.6).

Lumineszenz-	[Xe]4f ² -	LaOF:Pr ³⁺	GdOF:Pr ³⁺	YOF:Pr ³⁺	LuOF:Pr ³⁺
übergänge	Terme	[nm]	[nm]	[nm]	[nm]
$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^15d^1$	$^{3}H_{4}$	216	206	197	235
$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^15d^1$	$^{3}\mathrm{H}_{4}$	248	250	251	249
$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$	$^{3}P_{J} \rightarrow ^{3}H_{4}$	498	498	498	498
$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$	${}^{3}P_{J} \rightarrow {}^{3}F_{J}$	657	657	659	661

Tab. 34 Lumineszenzübergänge und Wellenlängen von der tetragonalen β -Phase von LaOF:Pr³⁺(1,0%), den trigonalen β -Phasen von GdOF:Pr³⁺(1,0%) und YOF:Pr³⁺(1,0%) und der monoklinen Phase von LuOF:Pr³⁺(1,0%) nach der Festkörpersynthese

4.5 Seltenerdoxide

Bei den hier beschriebenen Seltenerdoxiden, welche zu den Sesquioxiden gehören, handelt es sich um Oxide mit einem trivalentem Kation und der allgemeinen Summenformel M_2O_3 . Diese Struktur basiert bei den meisten Seltenerdkationen auf dem Mineral "Bixbyit" (Mn, Fe)₂O₃. Der Namensgeber besitzt eine kubische Elementarzelle und die Kationen besetzen zwei kristallographische Positionen, auf welchen sie jeweils sechsfach (oktaedrisch, C₂- und S₆-Symmetrie) [Shin04] von Sauerstoffanionen koordiniert sind. La₂O₃ unterscheidet sich allerdings von den anderen Sesquioxiden, da es eine hexagonale Kristallstruktur besitzt. Das Lanthankation besetzt darin nur eine kristallographische Position, auf welcher es siebenfach (einfach überkapptes trigonales Prisma, C_{3v}-Symmetrie) [PoSM99] von Sauerstoffanionen koordiniert ist.



Abb. 93 Strukturbilder von La₂O₃ (links) und Y₂O₃ (rechts)

Tab. 3	5 Strukturtypen	und -daten	der	Seltenerdoxide	in	den	trigonalen	und	kubischen
Phasen	[HiOK03]								

Verbindung	Kristallsystem	Raumgruppe	a (Å)	b (Å)	c (Å)
La_2O_3	Trigonal	P-3m1 (164)	3,936	3,936	6,166
Pr ₂ O ₃	Trigonal	P-3m1 (164)	3,895	3,895	6,126
Gd_2O_3	Kubisch	Ia-3 (206)	10,812	10,812	10,812
Y_2O_3	Kubisch	Ia-3 (206)	10,604	10,604	10,604
Lu_2O_3	Kubisch	Ia-3 (206)	10,358	10,358	10,358

Die in der Tabelle 35 aufgeführten Seltenerdoxide wurden exemplarisch ausgewählt, da sie den direkten Vergleich zu den in dieser Arbeit untersuchten Seltenerdfluoriden und -oxyfluoriden erlauben.

Auf die Präparation dieser Verbindungen wurde in dieser Arbeit allerdings verzichtet und nur auf Werte aus der Literatur zurückgegriffen.

Während bei den dotierten Seltenerdfluoriden die Emissionsspektren hauptsächlich von Emissionslinien zwischen 200 und 800 nm aus dem ${}^{1}S_{0}$ -Energieniveau dominiert werden, besitzen die Emissionsspektren der dotierten Seltenerdoxyfluoride ausschließlich schmale Emissionslinien zwischen 450 und 800 nm aus dem ${}^{3}P_{J}$ -Energieniveau. Im Vergleich dazu weisen die Emissionsspektren der Seltenerdoxide (Ln₂O₃ mit Ln = La, Gd, Y und Lu) dotiert mit Pr³⁺nur noch wenige Emissionslinien um 600 nm auf [Shin04, SYWW11], bei denen es sich um [Xe]4f² \rightarrow [Xe]4f²-Intrakonfigurationsübergänge aus dem ${}^{1}D_{2}$ -Energieniveau handelt. Die entsprechenden Anregungsspektren dieser Emission aus den Pr³⁺-dotierten Seltenerdoxiden weisen breite Anregungsbanden zwischen 250 und 350 nm auf und schmale Anregungslinien zwischen 450 und 500 nm [DJAL11, Shin04]. Bei den Anregungsbanden handelt es sich um $[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^15d^1$ -Interkonfigurationsübergänge und bei den Anregungslinien um $[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$ -Intrakonfigurationsübergänge des Pr^{3+} . Die genaue energetische Lage der $[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^15d^1$ -Interkonfigurationsübergänge ist dabei stark von dem Koordinationspolyeder und der Symmetrie des Kationenplatzes abhängig, auf dem sich das Pr^{3+} -Ion befindet.

Tab. 36 Lumineszenzübergänge und Wellenlängen von der trigonalen Phase von La₂O₃:Pr³⁺ und den kubischen Phasen von Gd₂O₃:Pr³⁺, Y₂O₃:Pr³⁺ und Lu₂O₃:Pr³⁺ [DJAL11, Dore00a, MeMB95, SYWW11]

Lumineszenz- übergänge	[Xe]4f ² - Terme	La ₂ O ₃ :Pr ³⁺ [nm]	Gd ₂ O ₃ :Pr ³⁺ [nm]		Gd ₂ O ₃ :Pr ³⁺ Y ₂ O ₃ :I [nm] [nm		Lu ₂ O; [n]	3:Pr ³⁺ m]
			C ₂	S_6	C_2	S ₆	C ₂	S_6
$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^15d^1$	$^{3}\text{H}_{4}$	285	-	255	287	324	276	330
$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$	$^{3}\mathrm{H}_{4} \mathrm{\rightarrow}^{3}\mathrm{P}_{\mathrm{J}}$	450-500	450-500		-500 450-500		450-	-500
$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$	$^{1}D_{2} \rightarrow {}^{3}H_{4}$	ca. 600	ca.	600	ca.	600	ca.	600

Bei den Seltenerdfluoriden konnte der nephelauxetische Effekt vernachlässigt werden, da er gegenüber der Kristallfeldaufspaltung der 5d-Orbitale wegen des hohen EN-Wertes des F⁻ (4,1) als eher gering einzustufen war. Bei den Seltenerdoxyfluoriden war der nephelauxetische Effekt nicht mehr zu vernachlässigen, da neben den F⁻-Anionen zusätzlich noch O^{2^-} -Anionen (EN-Wert 3,5) zu den koordinierenden Anionen zählen. Die Folge war, dass die [Xe]4f⁴5d¹-Konfiguration energetisch stärker abgesenkt wurde. Die Seltenerdoxide besitzen ausschließlich O^{2^-} -Anionen die das Pr^{3^+} koordinieren. Dadurch wird die [Xe]4f⁴5d¹-Konfiguration energetisch noch stärker abgesenkt, als es bei den Oxyfluoriden der Fall war (siehe Kapitel 2.6).

Die Kristallfeldaufspaltung der 5d-Orbitale richtet sich wie bei den vorherigen Verbindungen nach den Koordinationspolyedern in den Wirtsstrukturen, in denen sich das Pr^{3+} befindet. Sie bestimmen letztendlich die genaue energetische Lage des niedrigsten Energieniveaus der [Xe]4f¹5d¹-Konfiguration. In einem einfach überkappten trigonalen Prisma (KZ 7), wie es beim La₂O₃ der Fall ist, erfolgt die Kristallfeldaufspaltung vergleichbar wie bei einer würfelförmigen Symmetrie. Von den fünf entarteten 5d-Orbitalen werden die zwei auf den Achsen liegenden Orbitale ($d_x^{2} g^2$ und d_z^2) energetisch abgesenkt und die Orbitale zwischen den Achsen (d_{xy} , d_{xz} und d_{yz}) energetisch angehoben (siehe Kapitel 2.6). Bei den übrigen
Seltenerdoxiden besitzen die Koordinationspolyeder eine Koordinationszahl von 6 mit einer oktaedrischen Koordination. Von den fünf entarteten 5d-Orbitalen werden die drei zwischen den Achsen liegenden Orbitale (d_{xy} , d_{xz} und d_{yz}) energetisch abgesenkt und die Orbitale auf den Achsen (d_{x}^{2} , y^{2} und d_{z}^{2}) energetisch angehoben (siehe Kapitel 2.6).



Abb. 94 Relation der Energiezustände des Aktivators in den trigonalen Phase von La₂O₃:Pr³⁺ und in den kubischen Phasen von Gd₂O₃:Pr³⁺, Y₂O₃:Pr³⁺ und Lu₂O₃:Pr³⁺nach Literaturwerten [DJAL11, Dore00a, MeMB95, SYWW11]

Die Übersicht in Abbildung 94 gibt die energetische Lage der 5d-Orbitale in Relation zu den $[Xe]4f^2$ -Konfigurationen von Pr^{3+} in den Seltenerdoxiden (Ln₂O₃ mit Ln = La, Gd, Y und Lu) wieder. Der Grundzustand von Pr^{3+} (³H₄) wurde in allen Fällen auf der Nulllinie fixiert.

Der starke Einfluss des nephelauxetischen Effekts und die Kristallfeldaufspaltung führen dazu, dass das niedrigste Energieniveau der [Xe]4f⁴5d¹-Konfiguration in den Seltenerdoxiden deutlich weiter zu niedrigeren Energien verschoben ist (Rotverschoben), im Vergleich zu den Seltenerdoxyfluoriden. Somit relaxiert der angeregte Zustand der [Xe]4f⁴5d¹-Konfiguration durch Multiphononenrelaxationsprozesse in die ³P_J-Energieniveaus der 4f-Orbitale. Da die Phononenenergien der Seltenerdoxide höher liegen, als es noch bei den Seltenerdoxyfluoriden der Fall war, relaxiert der angeregte Zustand weiter aus den ³P_J-Energieniveaus in das ¹D₂-Energieniveau, aus welchem dann die Emission stattfindet. Die höchsten Phononenenergien der Seltenerdoxide betragen nämlich für La₂O₃ = 500 cm⁻¹ [MeMB95], für Gd₂O₃ = 535 cm⁻¹, für Y₂O₃ = 561 cm⁻¹ und für Lu₂O₃ = 580 cm⁻¹ [McDa66]. Alternativ könnte auch hier, wie bei den Seltenerdoxyfluoriden, ein IVCT dafür verantwortlich sein, dass

es bei den Oxiden ausschließlich zu einer Emission aus dem ¹D₂-Energieniveau kommt [BMCB07].

4.6 Berechnung der Keimtötungseffizienzen

Für die Berechnung der Keimtötungseffizienzen potentieller Lampen, werden die Emissionsspektren der Pr^{3+} -dotierten Fluoride mit dem Wirkungsspektrum zur Inaktivierung von E. coli Bakterien verglichen bzw. mathematisch gefaltet (siehe Kapitel 2.4).



Abb. 95 Vergleich des Wirkungsspektrum zur Inaktivierung von E. coli Bakterien mit dem Emissionsspektrum der Probe CaF₂:Pr³⁺,Na⁺(1,0%)

Die Abbildung 95 zeigt beispielhaft die Überlagerung des Emissionsspektrums von $CaF_2:Pr^{3+},Na^+(1,0\%)$ mit dem Wirkungsspektrum zur Inaktivierung von E. coli Bakterien. Rechnerisch ergibt sich daraus eine Keimtötungseffizienz von 45,8% für eine potentielle Lampe mit diesem Emissionsspektrum.

In der folgenden Tabelle wurden für alle untersuchten fluoridischen mit Pr³⁺-dotierten Wirtsstrukturen die Keimtötungseffizienzen der Emissionsspektren berechnet.

Wirtsstruktur	Emissionsübergänge	λ _{max,Em}	Relative	Berechnete
			Lichtausbeute	Keimtötungs-
CaE	$[\mathbf{V}_{0}]\mathbf{4f}^{1}\mathbf{5d}^{1}$ $[\mathbf{V}_{0}]\mathbf{4f}^{2}$	255	0.07	effizienz [%]
	$[\lambda e]^{41} J u \rightarrow [\lambda e]^{41}$	255	0,07	43,8
SrF ₂	$[Xe]4f^{*}5d^{*} \rightarrow [Xe]4f^{*}$	250	0,19	52,8
BaF ₂	$[Xe]4f^{1}5d^{1} \rightarrow [Xe]4f^{2}$	246	0,05	54,9
LaF ₃	$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$	395	0,76	19,3
PrF ₃	$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$	395	1,00	17,2
GdF ₃	$[Xe]4f^7 \rightarrow [Xe]4f^7$	311	0,46	3,6
YF ₃	$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$	406	0,57	11,6
LuF ₃	$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$	406	0,41	9,6
LiGdF ₄	$[Xe]4f^7 \rightarrow [Xe]4f^7$	311	0,37	7,1
LiYF ₄	$[Xe]4f^15d^1 \rightarrow [Xe]4f^2$	219	0,14	55,6
LiLuF ₄	$[Xe]4f^15d^1 \rightarrow [Xe]4f^2$	220	0,21	49,1
NaLaF ₄	$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$	407	0,73	12,5
NaPrF ₄	$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$	407	0,96	11,8
NaGdF ₄	$[Xe]4f^7 \rightarrow [Xe]4f^7$	311	0,57	5,8
NaYF ₄	$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$	407	0,57	11,1
	$[Xe]4f^15d^1 \rightarrow [Xe]4f^2$	228	0,33	27,6
NaLuF ₄	$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$	395		
KLaF ₄	$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$	406	0,64	17,2
KPrF ₄	$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$	406	0,97	16,5
KGdF ₄	$[Xe]4f^7 \rightarrow [Xe]4f^7$	311	0,55	4,3
KYF ₄	$[Xe]4f^15d^1 \rightarrow [Xe]4f^2$	232	0,37	58,8
KLuF ₄	$[Xe]4f^15d^1 \rightarrow [Xe]4f^2$	230	0,29	36,3
RbLaF ₄	$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$	406	0,60	13,0
RbPrF ₄	$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$	406	0,88	16,8

Tab. 37 Relative Lichtausbeute bei 172 nm und die Keimtötungseffizienz ausgewählter Pr³⁺-dotierter Leuchtstoffe

Alle Pr^{3+} -haltigen Fluoride in Tabelle 37, die eine breitbandige Emission besitzen, weisen Keimtötungseffizienzen zwischen 30 und 60% auf, wobei die höchste Keimtötungseffizienz bei KYF₄: $Pr^{3+}(1,0\%)$ mit knapp 60% gemessen wurde. Die Fluoride, bei denen Linienemission durch Pr^{3+} dominiert, besitzen Keimtötungseffizienzen zwischen 10 und 20%. Die Keimtötungseffizienzen der Gd-haltigen Verbindungen, bei denen in den

Emissionsspektren ausschließlich Gd³⁺-Emission zu beobachten ist, sind meistens geringer und liegen im unteren einstelligen Prozentbereich.

Die Begründung dieser Unterschiede liegt in der Energie der Lumineszenzübergänge. Während die Übergänge aus dem niedrigsten Energieniveau der $[Xe]4f^{1}5d^{1}$ -Konfiguration maßgeblich zu Lichtemission im UV-C-Spektralbereich (200-280 nm) führen, verteilen sich die Emissionen aus dem ${}^{1}S_{0}$ -Energieniveau über den gesamten Spektralbereich (200-800 nm). Da für die Keimtötungseffizienz nur der Spektralbereich zwischen 200 und 310 nm relevant ist, bleibt bei den Materialeien, in denen Linienemission dominiert, ein erheblicher Teil der Energie ungenutzt. Die Emissionsspektren der Gd-haltigen Verbindungen liegen mit 311 nm knapp außerhalb des Bereiches, welcher für Desinfektionen wirksam ist.

Die Seltenerdoxyfluoride und -oxide wurden bei der Berechnung nicht berücksichtigt, da in den Lumineszenzspektren ausschließlich Emissionslinien durch Pr^{3+} im sichtbaren Spektralbereich zu finden sind. Genau wie bei den Gd-haltigen Verbindungen liegen diese Emissionslinien außerhalb des Spektralbereiches, welcher für Desinfektionsanwendungen wirksam ist.

Die relative Lichtausbeute bei 172 nm beschreibt, wie gut sich die Leuchtstoffe bei der Xe_2^* -Entladungswellenlänge von 172 nm anregen lassen. Vor allem die Leuchtstoffe, die durch ihre breitbandigen Emissionsspektren hohe Keimtötungseffizienzen besitzen, weisen geringe relative Lichtausbeuten bei 172 nm auf. Die breitbandige Emission resultiert aus der großen Kristallfeldaufspaltung, die das Pr^{3+} in den Koordinationspolyedern der Wirtsstrukturen erfährt. Allerdings befindet sich die Xe_2^* -Entladungswellenlänge bei 172 nm bei diesen Leuchtstoffen direkt zwischen den aufgespaltenen 5d-Orbitalen des Pr^{3+} , so dass eine effiziente Anregung nicht gegeben ist.

5 Zusammenfassung und Ausblick

In der hier vorliegenden Dissertation wurden erfolgreich verschiedene aus der Literatur bekannte fluoridische Wirtsstrukturen mit 1 Mol-% Pr³⁺ dotiert und optisch charakterisiert (siehe Tabelle 38).

Fluoride Die untersuchten binären und ternären lassen sich anhand ihrer Lumineszenzeigenschaften in zwei Gruppen unterteilen. Während die Pr³⁺ dotierten Fluoride der einen Gruppe schmale Emissionslinien im UV- und sichtbaren Spektralbereich besitzen $([Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$ -Intrakonfigurationsübergänge), weisen die der anderen Gruppe ausschließlich breite Emissionsbanden ($[Xe]4f^{1}5d^{1}\rightarrow [Xe]4f^{2}$ -Interkonfigurationsübergänge) im UV-Spektralbereich auf. Diese Unterschiede sind auf die Lage des niedrigsten Energieniveaus der [Xe]4f¹5d¹-Konfiguration in Relation zu den Niveaus der [Xe]4f²-Konfigurationen von Pr³⁺ in den jeweiligen Wirtsstrukturen zurückzuführen. Diese Beobachtung steht im Einklang mit früheren aus der Literatur bekannten Untersuchungen, zum Beispiel an CaF₂:Pr³⁺ [OsHM02].

Da es sich in allen Fällen um fluoridische Wirtsstrukturen handelt, ist der nephelauxetische Effekt, welcher sich auf die energetische Lage der 5d-Orbitale auswirkt, aufgrund des hohen EN-Wertes des F⁻ (4,1) als eher gering und wenig variabel einzustufen. Demnach bestimmt maßgeblich die Kristallfeldaufspaltung der 5d-Orbitale die energetische Position des niedrigsten Energieniveaus der [Xe]4f⁴5d¹-Konfiguration. Entscheidend für die Stärke der Kristallfeldaufspaltung ist die kristallographische Position (Symmetrie und Koordinationszahl), auf der sich das Pr³⁺ befindet, und der Abstand zwischen dem Pr³⁺-Ion und den Fluoridanionen [BIGr94].

Wirtsstruktur	KZ von Pr ³⁺	Anregungsübergang	Emissionsübergänge
CaF ₂	8	[Xe]4f ² →[Xe]4f ¹ 5d ¹	$[Xe]4f^{1}5d^{1} \rightarrow [Xe]4f^{2}$
SrF ₂	8	$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^15d^1$	$[Xe]4f^{1}5d^{1} \rightarrow [Xe]4f^{2}$
BaF_2	8	$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^15d^1$	$[Xe]4f^15d^1 \rightarrow [Xe]4f^2$
LaF ₃	11	$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^15d^1$	$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$
PrF ₃	11	$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^15d^1$	$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$
GdF ₃	9	$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^15d^1$	$[Xe]4f^7 \rightarrow [Xe]4f^7$
YF ₃	9	$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^15d^1$	$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$
LuF ₃	9	$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^15d^1$	$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$

Tab. 38 Lumineszenzübergänge aller Pr³⁺-dotierten Fluoride bezogen auf die Koordinationszahl im Überblick

LiGdF ₄	8	$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^15d^1$	$[Xe]4f^7 \rightarrow [Xe]4f^7$
LiYF ₄	8	$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^15d^1$	$[Xe]4f^15d^1 \rightarrow [Xe]4f^2$
LiLuF ₄	8	$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^15d^1$	$[Xe]4f^15d^1 \rightarrow [Xe]4f^2$
NaLaF ₄	9	$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^15d^1$	$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$
NaPrF ₄	9	$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^15d^1$	$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$
NaGdF ₄	9	$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^15d^1$	$[Xe]4f^7 \rightarrow [Xe]4f^7$
NaYF ₄	9	$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^15d^1$	$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$
N-L F	0		$[Xe]4f^15d^1 \rightarrow [Xe]4f^2$
NaLuF ₄	8	[Xe]4I →[Xe]4I 5d	$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$
KLaF ₄	9	$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^15d^1$	$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$
KPrF ₄	9	$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^15d^1$	$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$
KGdF ₄	9	$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^15d^1$	$[Xe]4f^7 \rightarrow [Xe]4f^7$
KYF ₄	7	$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^15d^1$	$[Xe]4f^15d^1 \rightarrow [Xe]4f^2$
KLuF ₄	7	$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^15d^1$	$[Xe]4f^15d^1 \rightarrow [Xe]4f^2$
RbLaF ₄	9	$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^15d^1$	$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$
RbPrF ₄	9	$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^15d^1$	$[Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$

In der Tabelle 38 sind alle fluoridischen mit Pr^{3+} -dotierten Wirtstrukturen aufgeführt, die in dieser Arbeit behandelt wurden. Die Tabelle erlaubt somit einen Vergleich der ternären Fluoride, deren optische Eigenschaften bisher mit Ausnahme von LiYF₄, NaYF₄ und KYF₄ (siehe Kapitel 1) kaum untersucht wurden, mit den Eigenschaften der Erdalkalimetall- und Seltenerdfluoride.

Durch den Vergleich der Lumineszenzübergänge der einzelnen Strukturen mit den dazugehörigen Koordinationszahlen, kann hier eine Regel aufgestellt werden, unter welchen Bedingungen in den fluoridischen Wirtstrukturen Emissionslinien $([Xe]4f^2 \rightarrow [Xe]4f^2$ -Intrakonfigurationsübergänge) oder Emissionsbanden $([Xe]4f^15d^1 \rightarrow [Xe]4f^2$ -Interkonfigurationsübergänge) auftreten. Dieser Zusammenhang ist bei diesen Wirtstrukturen in der Literatur bis jetzt nicht zu finden.

Die Regel lautet, dass hohe Koordinationszahlen (KZ > 8) mit kugelähnlicher Symmetrie des Koordinationspolyeders zu einer geringen Kristallfeldaufspaltung der 5d-Orbitale führen, wodurch sich das niedrigste Energieniveau der [Xe]4f¹5d¹-Konfiguration oberhalb des hochenergetischen ¹S₀-Energieniveau der [Xe]4f²-Konfiguration befindet. Die Folge ist schmale Linienemission aus dem ¹S₀-Energieniveau in die energetisch niedrigeren Energieniveaus der [Xe]4f²-Konfiguration.

Niedrige Koordinationszahlen (KZ ≤ 8) mit prismatischen oder antiprismatischen Symmetrien führen dagegen zu einer stärkeren Kristallfeldaufspaltung der 5d-Orbitale, wodurch sich das niedrigste Energieniveau der [Xe]4f¹5d¹-Konfiguration unterhalb des ¹S₀-Energieniveau der [Xe]4f²-Konfiguration befindet. Die Folge sind breite Emissionsbanden aus dem niedrigsten Energieniveau der [Xe]4f¹5d¹-Konfiguration in die Grundterme der [Xe]4f²-Konfiguration (³H_J).

Während für die meisten der hier untersuchten Proben die Konzentrationen der Aktivatorionen bei 1 Mol-% lag, wurde in einem Fall eine Konzentrationsreihe erstellt, um den Einfluss der Pr^{3+} -Konzentration auf die Lumineszenz zu untersuchen. Bei der Verbindung handelte es sich um Na(La_{1-x}Pr_x)F₄. Eine solche Konzentrationsreihe, in welcher der Anteil des Aktivators schrittweise bis auf 100% stieg, wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmals untersucht [HMRH14]. Da Pr^{3+} als Photonen-Cascaden-Emitter in der Literatur mehrfach beschrieben wurde [PiDH74, SoBJ74], wurde in diesem Zusammenhang auch die interne Quanteneffizienz von Na(La_{1-x}Pr_x)F₄ über die Lumineszenzlebensdauern der Proben gemessen. Die Messungen im Rahmen dieser Arbeit zeigen, dass auch in dem neuen Na(La_{1-x}Pr_x)F₄-System interne Quanteneffizienzen von über 100% erreicht werden und dies selbst bei vergleichsweise hohen Aktivatorkonzentrationen. Die maximale Effizienz von 140% wird allerdings bei niedrigen Aktivatorkonzentrationen erreicht und entspricht damit ziemlich genau den besten aus der Literatur bekannten Werten für vergleichbare Systeme [PiDH74].

Eine mögliche Anwendung der Pr³⁺-dotierten Fluoride bildet ihr Einsatz als Konversionsleuchtstoff in Xe-Excimerentladungslampen. Ein wichtiger der Vorteil Xe-Excimerentladungslampen ist die Vermeidung von Quecksilber, entsprechend den RoHS-Richtlinien der Europäischen Union [00c]. Die Effizienz solcher Lampen wird, neben der Treiber- und Auskopplungseffizienz, durch die Effizienz der Gasentladung, sowie der Konversionseffizienz des Leuchtstoffs bestimmt [Rond08]. Je nach Bedarf muss das Lampenspektrum mit Hilfe geeigneter Leuchtstoffe angepasst werden. Je nach Anwendung sind entweder breitbandige Emissionsspektren im UV-Spektralbereich oder auch Emissionsspektren mit schmalen Linien im UV- und sichtbaren Spektralbereich erforderlich. Eine wichtige Voraussetzung ist eine hohe Absorptionsstärke der Leuchtstoffe bei 172 nm, da hier die Xe-Entladung ihre höchste Intensität besitzt. Durch Konversion in den UV-Spektralbereich (200-380 nm) ergeben sich eine ganze Reihe interessanter Möglichkeiten für den Einsatz solcher Strahlungsquellen im photobiologischen oder phototherapeutischen Bereich [00a].

Ein Beispiel für ein relevantes Anwendungsgebiet ist die Desinfektion von Luft, Flüssigkeiten oder Oberflächen. Der dafür benötigte Wellenlängenbereich liegt zwischen 200 und 300 nm, wie zum Beispiel das Wirkungsspektrum zur Inaktivierung von E. coli Bakterien [00a] zeigt. Wie gut sich die einzelnen Pr³⁺-dotierten Fluoride für einen solchen Einsatz eignen, wird durch die Keimtötungseffizienz beschrieben. Dafür werden die Emissionsspektren mit dem Wirkungsspektrum zur Inaktivierung von E. coli Bakterien verglichen bzw. mathematisch gefaltet. Die berechneten Keimtötungseffizienzen für die in dieser Arbeit untersuchten Materialien zeigen, dass sich die Pr³⁺-dotierten Fluoride, welche breitbandige Emissionsspektren aufweisen, für Anwendungen im Desinfektionsbereich am besten eignen (siehe Tabelle 37). Diese Materialien besitzen die höchsten Keimtötungseffizienzen zwischen 30 und 60%, was dadurch zu erklären ist, dass fast die gesamte Emission im UV-C- bis UV-B-Spektralbereich lokalisiert ist. Um allerdings eine effiziente Alternative gegenüber den Quecksilber-Niederdruck-Entladungslampen vorzuweisen, müssen die Keimtötungseffizienzen Werte über 70% annehmen (siehe Kapitel 2.4). Das ist zurzeit mit den Pr³⁺-dotierten fluoridischen Wirtsstrukturen nicht möglich.

Damit die Pr^{3+} -dotierten Fluoride ihren Einsatz in Xe-Excimerentladungslampen finden können, müssen weitere Voraussetzungen erfüllt sein (siehe Kapitel 2.4). Vor allem bei der Absorptionsstärke bei der Xe₂*-Entladungswellenlänge und bei der chemischen Stabilität sind bei diesen Leuchtstoffen noch Verbesserungen nötig.

Bei einigen der hier untersuchten Leuchtstoffe befindet sich zum Beispiel die Xe₂*-Entladungswellenlänge nicht im Maximum der Absorption von Pr³⁺. Um diesem Problem in Zukunft entgegenzuwirken, könnten die entsprechenden Pr³⁺-dotierten Materialien mit Hilfe eines zweiten Aktivatorions sensibilisiert werden. Dabei absorbiert dieser sogenannte Sensibilisator die Photonenenergie der Anregungsquelle effizient und überträgt diese auf den eigentlichen Aktivator, wodurch die gewünschte Emission entsteht. Für die Pr³⁺-Emission im UV-Spektralbereich eignen sich als Sensibilisatoren beispielsweise Pb²⁺ und Tl⁺. Diese beiden Aktivatoren besitzen [Xe]4f¹⁴5d¹⁰6s²-Elektronenkonfiguration (siehe Kapitel 2.6) und besitzen keine Energiezustände bei niedrigen Energien [BlGr94], was eine notwendige Bedingung dafür ist, damit nach dem Energieübertrag die Emission beim Pr³⁺ stattfindet. In der Literatur gibt es allerdings bis jetzt zu diesem Thema keine Untersuchungen.

Die größte Herausforderung der Pr^{3+} dotierten Fluoride ist die Stabilität gegenüber der Bildung von Xenonfluoriden und der hochenergetischen Xe-Entladung (147, 150 und 172 nm). Eine Möglichkeit, diese Probleme in Zukunft zu umgehen, könnten Partikelbeschichtungen, sogenannte Coatings, sein. Dabei werden auf den Oberflächen der Leuchtstoffpartikel dünne Schichten (wenige 100 nm) aus inerten Substanzen, wie Al₂O₃, SiO₂ oder MgO [JMNR00], aufgebracht. Diese Schichten verhindern, dass die Xenonexcimere mit den fluoridischen Leuchtstoffen reagieren können. Außerdem sorgen sie dafür, dass die besonders hochenergetischen Xe-Entladungswellenlängen von 147 und 150 nm absorbiert werden und nicht bis zur Oberfläche der Leuchtstoffpartikel vordringen können. In der Literatur gibt es bis dato kaum Untersuchungen zu Coatings auf fluoridischen Leuchtstoffpartikeln. Jedoch findet diese Technik bereits heute bei Leuchtstoffen auf Basis oxidischer Wirtstrukturen, welche in Xe-Excimerentladungslampen verwendet werden, ihren Einsatz [GGJM06].

6 Probenübersicht

Probenname	Zusammensetzung	Körperfarbe	Bemerkung
UVC-2009-	KYF ₄ :Pr ³⁺ (1,0%)	weiß	6 h, 650 °C, dry N ₂
BH-001			
UVC-2009-	LiYF ₄ : Pr ³⁺ (1,0%)	weiß	4 x 10 h, 640 °C, dry N ₂
BH-002			
UVC-2009-	LiYF ₄ : Nd ³⁺ (1,0%)	weiß	6 h, 650 °C, dry N ₂
BH-003			
UVC-2009-	NaYF ₄ :Nd ³⁺ (1,0%)	weiß	6 h, 650 °C, dry N ₂
BH-004			
UVC-2009-	KYF ₄ : Nd ³⁺ (1,0%)	weiß	6 h, 650 °C, dry N ₂
BH-005			
IGEL-2010-	$LiGdF_4:Pr^{3+}$	weiß	2 x 650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-013			
IGEL-2010-	LiLuF ₄ :Pr ³⁺	weiß	2 x 650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-017			
IGEL-2010-	LiYF ₄ :Pr ³⁺	weiß	2 x 650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-020			
UVC-2010-	RbMgF ₃	weiß	900 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-001			
UVC-2010-	KCaF ₃	weiß	900 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-002			
UVC-2010-	RbCaF ₃	weiß	900 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-003			
UVC-2010-	LiSrF ₃	grau	900 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-004			
UVC-2010-	NaSrF ₃	weiß	900 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-005			
UVC-2010-	KSrF ₃	grau	900 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-006			
UVC-2010-	RbSrF ₃	grau	900 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-007			
UVC-2010-	LiBaF ₃	grau	900 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-008			
UVC-2010-	NaBaF ₃	grau	900 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-009			
UVC-2010-	KBaF ₃	grau	900 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-010			
UVC-2010-	RbBaF ₃	grau	900 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-011	$3+(1-2)^{3+}$		
UVC-2010-	$NaGdF_4:Pr^{-1}(1,0\%)$	weiß	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-012			1% Flussmittel

Probenname	Zusammensetzung	Körperfarbe	Bemerkung
UVC-2010-	NaYF ₄ :Pr ³⁺ (1,0%)	weiß	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-013			1% Flussmittel
UVC-2010-	$NaLuF_4:Pr^{3+}(1,0\%)$	weiß	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-014			1% Flussmittel
UVC-2010-	LuF ₃	weiß	Präzipitation aus Lu ₂ O ₃
BH-015			
UVC-2010-	LuF ₃	weiß	600 °C, 2 h, N ₂ (dry)
BH-015b			
UVC-2010-	LuF ₃	weiß	Präzipitation aus LuCl ₃
BH-016			
UVC-2010-	LuF ₃	vergraut	600 °C, 2 h, N ₂ (dry)
BH-016b			
UVC-2010-	KLaF ₄ :Pr ³⁺ (1,0%)	weiß	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-017			1% Flussmittel
UVC-2010-	$KGdF_4:Pr^{3+}(1,0\%)$	weiß	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-018			1% Flussmittel
UVC-2010-	$KGdF_4:Pr^{3+}(1,0\%)$	weiß	2 x 650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-018b			1% Flussmittel
UVC-2010-	$KYF_4: Pr^{3+}(1,0\%)$	weiß	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-019			1% Flussmittel
UVC-2010-	KLuF ₄ :Pr ³⁺ (1,0%)	weiß	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-020			1% Flussmittel
UVC-2010-	LuF ₃	weiß	Präzipitation aus Lu ₂ O ₃
BH-021			-
UVC-2010-	LuF ₃	weiß	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-021b			
UVC-2010-	LuF ₃	weiß	Präzipitation aus Lu ₂ O ₃
BH-022			-
UVC-2010-	LuF ₃	weiß	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-022b			
UVC-2010-	$Y_{3}Al_{5}O_{12}:Pr^{3+}(1,0\%)$	weiß	Zitratmethode, 1000 °C, 3 h, Luft
BH-023			
UVC-2010-	$Y_{3}Al_{5}O_{12}:Pr^{3+}(1,0\%)$	weiß	1400 °C, 6 h, Luft
BH-023b			
UVC-2010-	$Y_{3}Al_{4}GaO_{12}:Pr^{3+}(1,0\%)$	weiß	Zitratmethode, 1000 °C, 3 h, Luft
BH-024			
UVC-2010-	$Y_{3}Al_{4}GaO_{12}:Pr^{3+}(1,0\%)$	weiß	1400 °C, 6 h, Luft
BH-024b			
UVC-2010-	$Y_{3}Al_{3}Ga_{2}O_{12}:Pr^{3+}(1,0\%)$	weiß	Zitratmethode, 1000 °C, 3 h, Luft
BH-025			
UVC-2010-	$Y_{3}Al_{3}Ga_{2}O_{12}:Pr^{3+}(1,0\%)$	weiß	1400 °C, 6 h, Luft
BH-025b			

Probenname	Zusammensetzung	Körperfarbe	Bemerkung
UVC-2010-	$Y_{3}Al_{2}Ga_{3}O_{12}:Pr^{3+}(1,0\%)$	weiß	Zitratmethode, 1000 °C, 3 h, Luft
BH-026			
UVC-2010-	$Y_{3}Al_{2}Ga_{3}O_{12}:Pr^{3+}(1,0\%)$	weiß	1400 °C, 6 h, Luft
BH-026b			
UVC-2010-	$Y_3AlGa_4O_{12}:Pr^{3+}(1,0\%)$	weiß	Zitratmethode, 1000 °C, 3 h, Luft
BH-027			
UVC-2010-	$Y_3AlGa_4O_{12}:Pr^{3+}(1,0\%)$	weiß	1400 °C, 6 h, Luft
BH-027b			
UVC-2010-	$Y_{3}Ga_{5}O_{12}$: $Pr^{3+}(1,0\%)$	weiß	Zitratmethode, 1000 °C, 3 h, Luft
BH-028			
UVC-2010-	$Y_{3}Ga_{5}O_{12}$: $Pr^{3+}(1,0\%)$	weiß	1400 °C, 6 h, Luft
BH-028b			
UVC-2010-	NaYF ₄ :Pr ³⁺ (1,0%)	weiß	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-029			1% Flussmittel,
			Abschreckversuch
UVC-2010-	NaYF ₄ :Pr ³⁺ (1,0%)	weiß	700 °C, 7 h, N ₂ (dry)
BH-030			1% Flussmittel,
			Abschreckversuch
UVC-2010-	NaYF ₄ :Pr ³⁺ (1,0%)	weiß	750 °C, 7 h, N ₂ (dry)
BH-030b			1% Flussmittel,
			Abschreckversuch
UVC-2010-	LuF ₃	weiß	Präzipitation aus Lu ₂ O ₃
BH-031			
UVC-2010-	NaYF ₄ :Pr ³⁺ (1,0%)	weiß	800 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-032			1% Flussmittel,
			Abschreckversuch
UVC-2010-	$SrF_2:Pr^{3+}(1,0\%)$	grau-braun	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-033			
UVC-2010-	YPO ₄ :Nd ³⁺ (0,1%)	weiß	800 °C, 3 h, Luft, und
BH-034			980 °C, 4 h, Luft
UVC-2010-	YPO ₄ :Nd ³⁺ (0,3%)	weiß	800 °C, 3 h, Luft, und
BH-035			980 °C, 4 h, Luft
UVC-2010-	YPO ₄ :Nd ³⁺ (0,5%)	weiß	800 °C, 3 h, Luft, und
BH-036			980 °C, 4 h, Luft
UVC-2010-	$YPO_4:Nd^{3+}$ (0,7%)	weiß	800 °C, 3 h, Luft, und
BH-037			980 °C, 4 h, Luft
UVC-2010-	YPO ₄ :Nd ³⁺ (0,9%)	weiß	800 °C, 3 h, Luft, und
BH-038			980 °C, 4 h, Luft
UVC-2010-	YPO ₄ :Nd ³⁺ (1,1%)	weiß	800 °C, 3 h, Luft, und
BH-039			980 °C, 4 h, Luft
UVC-2010-	YPO ₄ :Nd ³⁺ (1,3%)	weiß	800 °C, 3 h, Luft, und
BH-040			980 °C, 4 h, Luft

Probenname	Zusammensetzung	Körperfarbe	Bemerkung
UVC-2010-	YPO ₄ :Nd ³⁺ (1,5%)	weiß	800 °C, 3 h, Luft, und
BH-041			980 °C, 4 h, Luft
UVC-2010-	YPO ₄ :Nd ³⁺ (1,7%)	weiß	800 °C, 3 h, Luft, und
BH-042			980 °C, 4 h, Luft
UVC-2010-	SrF ₂	braun	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-043			
UVC-2010-	SrF ₂	weiß	Präzipitation aus SrCl ₂
BH-044			-
UVC-2010-	SrF ₂	vergraut	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-044b		-	
UVC-2010-	$Na_3Al_2Li_3F_{12}$	weiß	Präzipitation mit HF
BH-045			
UVC-2010-	$Na_3Al_2Li_3F_{12}$	weiß	Präzipitation mit HF
BH-046			
UVC-2010-	$Na_3Al_2Li_3F_{12}$	weiß	300 °C, 2 h, N ₂ (dry)
BH-046b			· · - · · · · · · · · · · · · · · · · ·
UVC-2010-	$BaLaF_5:Pr^{3+}(1,0\%)$	weiß	Präzipitation mit NH_4HF_2 ,
BH-047			650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
UVC-2010-	$BaLaF_{5}:Pr^{3+}(1,0\%)$	weiß	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-048	5 ())		, , 200,
UVC-2010-	$BaGdF_5:Pr^{3+}(1,0\%)$	weiß	Präzipitation mit NH_4HF_2 ,
BH-049			650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
UVC-2010-	$BaGdF_5:Pr^{3+}(1,0\%)$	weiß	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-050			, , 200,
UVC-2010-	$BaYF_5:Pr^{3+}(1,0\%)$	weiß	Präzipitation mit NH_4HF_2 ,
BH-051			$650 ^{\circ}\text{C}, 6 \text{h}, N_2 (\text{drv})$
UVC-2010-	$BaYF_5:Pr^{3+}(1,0\%)$	weiß	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-052			· · - · · · · · · · · · · · · · · · · ·
UVC-2010-	$BaLuF_5:Pr^{3+}(1,0\%)$	weiß	Präzipitation mit NH_4HF_2 ,
BH-053			650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
UVC-2010-	$BaLuF_5:Pr^{3+}(1,0\%)$	weiß	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-054			, , 200,
UVC-2011-	$Na_5Y_9F_{32}:Pr^{3+}(1,0\%)$	weiß	800 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-001			1% Flussmittel
UVC-2011-	Na ₃ Lu ₂ Li ₃ F ₁₂	weiß	Präzipitation mit HF
BH-002			. r
UVC-2011-	Na ₃ Lu ₂ Li ₃ F ₁₂	weiß	300 °C, 2 h, N ₂ (drv)
BH-002b	J 2 J ⁻ 12		- 7 7 - 2 () /
UVC-2011-	$Na_3In_2Li_3F_{12}$	keine	Präzipitation mit HF
BH-003	5 2 5 12	Präzipitation	r
UVC-2011-	$YOF:Pr^{3+}(1,0\%)$	weiß	650 °C, 6 h, N ₂ (drv)
BH-004			

Probenname	Zusammensetzung	Körperfarbe	Bemerkung
UVC-2011-	Na ₃ Al ₂ Li ₃ F ₁₂	weiß	700 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-005			
UVC-2011-	$Na_3Al_2Li_3F_{12}$	weiß	2 x 700 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-005b			
UVC-2011-	$SrF_2:Pr^{3+},Na^+(1,0\%)$	weiß	Präzipitation aus SrCl ₂
BH-006			
UVC-2011-	SrF ₂ :Pr ³⁺ ,Na ⁺ (1,0%)	weiß	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-006b			
UVC-2011-	$Na_3Al_2Li_3F_{12}$	weiß	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-007			
UVC-2011-	$Na_3Al_2Li_3F_{12}$	weiß	2 x 650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-007b			
UVC-2011-	LaOF:Pr ³⁺ (1,0%)	weiß	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-008			· · · · · · · · · ·
UVC-2011-	GdOF:Pr ³⁺ (1,0%)	weiß	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-009			
UVC-2011-	$LuOF:Pr^{3+}(1,0\%)$	weiß	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-010			· · · · · · · · ·
UVC-2011-	NaMgF ₃ :Pr ³⁺ (1,0%),	weiß	900 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-011	Li ⁺ (2,0%)		· · · · · · · · ·
UVC-2011-	KMgF ₃ :Pr ³⁺ (1,0%),	weiß	900 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-012	Li ⁺ (2,0%)		· · · · · · · · ·
UVC-2011-	$RbMgF_3:Pr^{3+}(1,0\%),$	weiß	900 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-013	Li ⁺ (2,0%)		· · · · · · · · ·
UVC-2011-	$KCaF_3:Pr^{3+}(1,0\%),$	weiß	900 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-014	Li ⁺ (2,0%)		
UVC-2011-	$RbCaF_3:Pr^{3+}(1,0\%),$	weiß	900 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-015	Li ⁺ (2,0%)		
UVC-2011-	LiBaF ₃ :Pr ³⁺ (1,0%),	weiß	900 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-016	Li ⁺ (2,0%)		
UVC-2011-	NaLaF ₄ :Pr ³⁺ (1,0%)	weiß	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-017			
UVC-2011-	NaLaF ₄ :Pr ³⁺ (1,0%)	weiß	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-018			1% Flussmittel
UVC-2011-	NaYF ₄ :Pr ³⁺ (1,0%)	weiß	800 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-019			1% Flussmittel
UVC-2011-	$Na_7Y_8F_{31}$: $Pr^{3+}(1,0\%)$	weiß	800 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-020			1% Flussmittel
UVC-2011-	$Na_6Y_8F_{30}$: $Pr^{3+}(1,0\%)$	weiß	800 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-021			1% Flussmittel
UVC-2011-	$Na_5Y_8F_{29}$: $Pr^{3+}(1,0\%)$	weiß	800 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-022			1% Flussmittel

Probenname	Zusammensetzung	Körperfarbe	Bemerkung
UVC-2011-	$NaLuF_4:Pr^{3+}(1,0\%)$	weiß	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-023			1% Flussmittel
UVC-2011-	LuF ₃	weiß	Präzipitation aus Lu ₂ O ₃
BH-024			
UVC-2011-	LuF ₃	weiß	900 °C, 2 h, N ₂ (dry)
BH-024b			
UVC-2011-	LuF ₃	weiß	Präzipitation aus Lu ₂ O ₃ + NH ₃
BH-025			
UVC-2011-	LuF ₃	vergraut	Präzipitation aus Lu ₂ O ₃ + NH ₃ ,
BH-026			600 °C, 2 h, N ₂ (dry)
UVC-2011-	LaOF:Pr ³⁺ (1,0%)	weiß	1000 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-027			
UVC-2011-	GdOF:Pr ³⁺ (1,0%)	weiß	1000 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-028			
UVC-2011-	YOF:Pr ³⁺ (1,0%)	gelblich	1000 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-029			
UVC-2011-	LuOF:Pr ³⁺ (1,0%)	gelblich	1000 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-030			
UVC-2011-	NaYF ₄	weiß	Präzipitation aus NaF und YCl ₃
BH-031			
UVC-2011-	NaYF ₄	vergraut	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-031b			
UVC-2011-	NaYF ₄	vergraut	300 °C, 4 h, N ₂ (dry)
BH-031c			
UVC-2011-	NaLuF ₄	weiß	Präzipitation aus NaF und LuCl ₃
BH-032			
UVC-2011-	NaLuF ₄	vergraut	300 °C, 4 h, N ₂ (dry)
BH-032b			
UVC-2011-	NaLuF ₄	vergraut	600 °C, 4 h, N ₂ (dry)
BH-032c			
UVC-2011-	LiYF ₄	weiß	Präzipitation aus LiF und YCl ₃
BH-033			
UVC-2011-	LiYF ₄	weiß	300 °C, 4 h, N ₂ (dry)
BH-033b			
UVC-2011-	LiYF ₄	weiß	600 °C, 4 h, N ₂ (dry)
BH-033c			
UVC-2011-	NaLuF ₄ :Pr ³⁺ (1,0%)	weiß	800 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-034			1% Flussmittel
UVC-2011-	NaLaF ₄	weiß	Präzipitation aus NaF und LaCl ₃
BH-035			
UVC-2011-	NaLaF ₄	weiß	300 °C, 4 h, N ₂ (dry)
BH-035b			

Probenname	Zusammensetzung	Körperfarbe	Bemerkung
UVC-2011-	NaLaF ₄	weiß	600 °C, 4 h, N ₂ (dry)
BH-035c			
UVC-2011-	NaGdF ₄	weiß	Präzipitation aus NaF und GdCl ₃
BH-036			
UVC-2011-	NaGdF ₄	weiß	300 °C, 4 h, N ₂ (dry)
BH-036b			
UVC-2011-	NaGdF ₄	weiß	600 °C, 4 h, N ₂ (dry)
BH-036c			
UVC-2011-	LuF ₃	vergraut	Präzipitation aus Lu ₂ O ₃ + NH ₃ ,
BH-037			600 °C, 2 h, N ₂ (dry)
UVC-2011-	$Na_3Al_2Li_3F_{12}$	weiß	Präzipitation mit NaAlO ₂ + HF
BH-038			
UVC-2011-	$Na_3Al_2Li_3F_{12}$	weiß	Präzipitation mit NaAlO ₂ + HF
BH-039			
UVC-2011-	$Na_3Al_2Li_3F_{12}$	weiß	Präzipitation mit NaAlO ₂ + HF
BH-040			
UVC-2011-	GdMgAl ₁₁ O ₁₉	weiß	Zitratmethode, 1000 °C, 3 h, Luft
BH-041			und 1400 °C, 6 h, Luft
UVC-2011-	$GdMgAl_{11}O_{19}:Nd^{3+}(1,0\%)$	weiß	Zitratmethode, 1000 °C, 3 h, Luft
BH-042			und 1400 °C, 6 h, Luft
UVC-2011-	$GdMgAl_{11}O_{19}:Nd^{3+}(2,0\%)$	weiß	Zitratmethode, 1000 °C, 3 h, Luft
BH-043			und 1400 °C, 6 h, Luft
UVC-2011-	$Na_3Al_2Li_3F_{12}:Pr^{3+}$ (1,0%),	weiß	Präzipitation mit NaAlO ₂ + HF
BH-044	$Mg^{2+}(2,0\%)$		
UVC-2011-	$Na_3Al_2Li_3F_{12}:Pr^{3+}$ (1,0%),	weiß	300 °C, 4 h, N ₂ (dry)
BH-044b	$Mg^{2+}(2,0\%)$		
UVC-2011-	$Na_3Al_2Li_3F_{12}:Pr^{3+}$ (1,0%),	weiß	600 °C, 4 h, N ₂ (dry)
BH-044c	$Mg^{2+}(2,0\%)$		
UVC-2011-	NaLuF ₄ :Pr ³⁺ (1,0%)	weiß	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-045			1% Flussmittel
UVC-2011-	NaPrF ₄	grün	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-046			1% Flussmittel
UVC-2011-	NaYF ₄	weiß	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-047			1% Flussmittel
UVC-2011-	NaYF ₄ :Pr ³⁺ (1,0%)	weiß	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-048			1% Flussmittel
UVC-2011-	$Na_5Y_9F_{32}:Pr^{3+}(1,0\%)$	weiß	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-049			1% Flussmittel
UVC-2011-	LiPrF ₄	grün	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-050			1% Flussmittel
UVC-2011-	KPrF ₄	grün	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-051			1% Flussmittel

Probenname	Zusammensetzung	Körperfarbe	Bemerkung
UVC-2011-	RbLaF ₄ :Pr ³⁺ (1,0%)	weiß	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-052			ohne Flussmittel
UVC-2011-	RbPrF ₄	grün	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-053			ohne Flussmittel
UVC-2011-	$RbGdF_4:Pr^{3+}(1,0\%)$	weiß	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-054			ohne Flussmittel
UVC-2011-	NdAlO ₃	rosa	Zitratmethode, 1000 °C, 3 h, Luft
BH-055			und 1400 °C, 6 h, Luft
UVC-2011-	NdMgAl ₁₁ O ₁₉	rosa	Zitratmethode, 1000 °C, 3 h, Luft
BH-056			und 1400 °C, 6 h, Luft
UVC-2011-	NaYF ₄ :Pr ³⁺ (1,0%)	weiß	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-057			ohne Flussmittel
UVC-2011-	NaYF ₄ :Pr ³⁺ (2,0%)	weiß	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-058			ohne Flussmittel
UVC-2011-	NaYF ₄ :Pr ³⁺ (5,0%)	weiß	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-059			ohne Flussmittel
UVC-2011-	NaYF ₄ :Pr ³⁺ (10,0%)	grünlich	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-060		-	ohne Flussmittel
UVC-2011-	NaYF ₄ :Pr ³⁺ (20,0%)	grünlich	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-061		C	ohne Flussmittel
UVC-2011-	NaYF ₄ :Pr ³⁺ (40,0%)	grün	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-062		-	ohne Flussmittel
UVC-2011-	NaYF ₄ :Pr ³⁺ (60,0%)	grün	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-063		-	ohne Flussmittel
UVC-2011-	NaYF ₄ :Pr ³⁺ (80,0%)	grün	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-064		-	ohne Flussmittel
UVC-2011-	NaYF ₄ :Pr ³⁺ (100,0%)	grün	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-065			ohne Flussmittel
UVC-2011-	$NaLaF_4:Pr^{3+}(1,0\%)$	weiß	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-066			ohne Flussmittel
UVC-2011-	NaLaF ₄ :Pr ^{$3+$} (2,0%)	weiß	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-067			ohne Flussmittel
UVC-2011-	NaLaF ₄ :Pr ³⁺ (5,0%)	weiß	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-068			1% Flussmittel
UVC-2011-	NaLaF ₄ :Pr ³⁺ (10,0%)	grünlich	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-069		-	1% Flussmittel
UVC-2011-	$NaLaF_4:Pr^{3+}$ (20,0%)	grünlich	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-070		-	1% Flussmittel
UVC-2011-	NaLaF ₄ :Pr ³⁺ (40,0%)	grün	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-071			1% Flussmittel
UVC-2011-	NaLaF ₄ :Pr ³⁺ (60,0%)	grün	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-072			1% Flussmittel

Probenname	Zusammensetzung	Körperfarbe	Bemerkung
UVC-2011-	NaLaF ₄ :Pr ³⁺ (80,0%)	grün	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-073			1% Flussmittel
UVC-2011-	NaLaF ₄ :Pr ³⁺ (100,0%)	grün	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-074			1% Flussmittel
UVC-2011-	NaLaF ₄ :Pr ³⁺ (1,0%)	weiß	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-075			1% Flussmittel
UVC-2011-	NaLaF ₄ :Pr ³⁺ (1,0%)	weiß	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-076			1% Flussmittel
UVC-2012-	NaLaF ₄ :Pr ³⁺ (1,0%)	weiß	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-001			1% Flussmittel
UVC-2012-	$NaLaF_4:Pr^{3+}(1,0\%)$	weiß	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-002			1% Flussmittel
UVC-2012-	NaLaF ₄	weiß	700 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-003			ohne Flussmittel
UVC-2012-	NaLaF ₄	weiß	750 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-004			ohne Flussmittel
UVC-2012-	NaLaF ₄ :Pr ³⁺ (1,0%)	weiß	750 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-005			ohne Flussmittel
UVC-2012-	NaLaF ₄ :Pr ³⁺ (1,0%)	weiß	750 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-006			ohne Flussmittel
UVC-2012-	NaLaF ₄ :Pr ³⁺ (2,0%)	weiß	750 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-007			ohne Flussmittel
UVC-2012-	NaLaF ₄ :Pr ³⁺ (5,0%)	weiß	750 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-008			ohne Flussmittel
UVC-2012-	NaLaF ₄ :Pr ³⁺ (10,0%)	grünlich	750 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-009			ohne Flussmittel
UVC-2012-	NaLaF ₄ :Pr ³⁺ (20,0%)	grünlich	750 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-010			ohne Flussmittel
UVC-2012-	NaLaF ₄ :Pr ³⁺ (40,0%)	grün	750 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-011			ohne Flussmittel
UVC-2012-	NaLaF ₄ :Pr ³⁺ (60,0%)	grün	750 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-012			ohne Flussmittel
UVC-2012-	NaLaF ₄ :Pr ³⁺ (80,0%)	grün	750 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-013			ohne Flussmittel
UVC-2012-	NaLaF ₄ :Pr ³⁺ (100,0%)	grün	750 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-014			ohne Flussmittel
UVC-2012-	RbLaF ₄	weiß	700 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-015			ohne Flussmittel
UVC-2012-	RbLaF ₄	weiß	700 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-016			ohne Flussmittel, RbF korrigiert
UVC-2012-	RbLaF ₄	weiß	Präzipitation aus RbF und LaCl ₃
BH-017			_

Probenname	Zusammensetzung	Körperfarbe	Bemerkung
UVC-2012-	RbLaF ₄	weiß	300 °C, 4 h, N ₂ (dry)
BH-017b			
UVC-2012-	RbLaF ₄	weiß	600 °C, 4 h, N ₂ (dry)
BH-017c			
UVC-2012-	RbPrF ₄	grün	Präzipitation aus RbF und PrCl ₃
BH-018		-	-
UVC-2012-	RbPrF ₄	grün	300 °C, 4 h, N ₂ (dry)
BH-018b			
UVC-2012-	RbPrF ₄	grün	600 °C, 4 h, N ₂ (dry)
BH-018c			
UVC-2012-	RbLaF ₄	weiß	750 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-019			ohne Flussmittel
UVC-2012-	RbLaF ₄	weiß	750 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-020			ohne Flussmittel, RbF korrigiert
UVC-2012-	NaPrF ₄	grün	750 °C, 18 h, N ₂ (dry)
BH-021		-	1% Flussmittel
UVC-2012-	NaYF ₄ :Er ³⁺ (5,0%)	rosa	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-022			1% Flussmittel
UVC-2012-	YPO ₄ :Tm ³⁺ (1,0%)	weiß	800 °C, 3 h, Luft, und
BH-023			980 °C, 4 h, Luft
UVC-2012-	RbLaF ₄	weiß	750 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-024			1% Flussmittel
UVC-2012-	RbLaF ₄	weiß	700 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-025			1% Flussmittel
UVC-2012-	NaYF ₄ :Er ³⁺ (5,0%)	rosa	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-026			ohne Flussmittel
UVC-2012-	NaYF ₄ :Er ³⁺ (5,0%)	rosa	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-026b			
UVC-2012-	NaYF ₄ :Er ³⁺ (5,0%)	rosa	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-027			5% Flussmittel
UVC-2012-	$Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+}(1,0\%)$	gelblich	1250 °C, 6 h, CO
BH-028		0	
UVC-2012-	$ZnS:Mn^{2+}$ (100,0%)	rosa	Präzipitation aus MnAc und
BH-029			Thioacetamid
UVC-2012-	$ZnS:Mn^{2+}$ (100,0%)	braun	400 °C, 2 h, N ₂ (dry)
BH-029b			
UVC-2012-	$K_5Li_2PrF_{10}$	grün	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-030		C	· · - · · · · · · · · · · · · · · · · ·
UVC-2012-	$K_5Li_2PrF_{10}$	grün	600 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-031		-	
UVC-2012-	Sr ₂ MgSi ₂ O ₇ :Eu ²⁺ (1,0%)	gelblich	1250 °C, 6 h, CO
BH-032		-	· · · · ·

Probenname	Zusammensetzung	Körperfarbe	Bemerkung
UVC-2012-	K ₅ Li ₂ PrF ₁₀	grün	500 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-033			
UVC-2012-	$K_5Li_2PrF_{10}$	grün	gewaschen in H ₂ O
BH-033b		-	-
UVC-2012-	TbF ₃	weiß	Präzipitation aus Tb(NO ₃) ₃ und
BH-034			NH ₄ HF ₂
UVC-2012-	TbF ₃	weiß	300 °C, 4 h, N ₂ (dry)
BH-034b			
UVC-2012-	$NaYF_4:Tb^{3+}(1,0\%)$	weiß	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-035			1% Flussmittel
UVC-2012-	NaYF ₄ :Ho ³⁺ (1,0%)	weiß	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-036			1% Flussmittel
UVC-2012-	NaYF ₄ :Tm ³⁺ (1,0%)	weiß	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-037			1% Flussmittel
UVC-2012-	RbLaF ₄	weiß	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-038			5% Überschuss RbF
UVC-2012-	RbLaF ₄	weiß	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-039			10% Überschuss RbF
UVC-2012-	RbLaF ₄	weiß	700 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-040			5% Überschuss RbF
UVC-2012-	RbLaF ₄	weiß	700 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-041			10% Überschuss RbF
UVC-2012-	RbLaF ₄ :Pr ³⁺ (1,0%)	weiß	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-042			10% Überschuss RbF
UVC-2012-	RbLaF ₄ :Pr ³⁺ (2,0%)	weiß	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-043			10% Überschuss RbF
UVC-2012-	RbLaF ₄ :Pr ³⁺ (5,0%)	weiß	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-044			10% Überschuss RbF
UVC-2012-	RbLaF ₄ :Pr ³⁺ (10,0%)	grünlich	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-045			10% Überschuss RbF
UVC-2012-	RbLaF ₄ :Pr ³⁺ (20,0%)	grünlich	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-046			10% Überschuss RbF
UVC-2012-	RbLaF ₄ :Pr ³⁺ (40,0%)	grün	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-047			10% Überschuss RbF
UVC-2012-	RbLaF ₄ :Pr ³⁺ (60,0%)	grün	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-048			10% Überschuss RbF
UVC-2012-	RbLaF ₄ :Pr ³⁺ (80,0%)	grün	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-049			10% Überschuss RbF
UVC-2012-	RbLaF ₄ :Pr ³⁺ (100,0%)	grün	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-050			10% Überschuss RbF
UVC-2012-	KLaF ₄	weiß	700 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-051			mit KBF4

Probenname	Zusammensetzung	Körperfarbe	Bemerkung
UVC-2012-	KLaF ₄	weiß	700 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-052			mit KHF ₂
UVC-2012-	KLaF4	weiß	750 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-053			mit KBF ₄
UVC-2012-	KLaF ₄	weiß	750 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-054			mit KHF ₂
UVC-2012-	NaPrF ₄	grün	750 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-055		-	langsames Abkühlen
UVC-2012-	KLaF4	weiß	Präzipitation aus KF und LaCl ₃
BH-056			-
UVC-2012-	KLaF4	weiß	300 °C, 4 h, N ₂ (dry)
BH-056b			
UVC-2012-	KLaF ₄	weiß	600 °C, 4 h, N ₂ (dry)
BH-056c			
UVC-2012-	KPrF ₄	grün	Präzipitation aus KF und PrCl ₃
BH-057		0	-
UVC-2012-	KPrF ₄	grün	300 °C, 4 h, N ₂ (dry)
BH-057b		C	, , <u> </u>
UVC-2012-	KPrF ₄	grün	600 °C, 4 h, N ₂ (dry)
BH-057c		C	, , <u> </u>
UVC-2012-	KLaF ₄	weiß	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-058			mit KBF ₄
UVC-2012-	KLaF ₄	weiß	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-059			mit KHF ₂
UVC-2012-	NaYF ₄ :Yb ^{$3+$} (25,0%),	weiß	700 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-060	$Tm^{3+}(0,3\%)$		3% Flussmittel
UVC-2012-	NaYF ₄ :Yb ³⁺ (18,0%),	rosa	700 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-061	$\mathrm{Er}^{3+}(2,0\%)$		1% Flussmittel
UVC-2012-	NaYF ₄ :Yb ³⁺ (18,0%),	rosa	700 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-061b	$\mathrm{Er}^{3+}(2,0\%)$		
UVC-2012-	NaYF ₄ :Yb ³⁺ (18,0%),	rosa	700 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-062	$\mathrm{Er}^{3+}(2,0\%)$		3% Flussmittel
UVC-2012-	KYF ₄	weiß	Präzipitation aus KF und YCl ₃
BH-063			-
UVC-2012-	KYF ₄	weiß	300 °C, 4 h, N ₂ (dry)
BH-063b			
UVC-2012-	KYF ₄	weiß	600 °C, 4 h, N ₂ (dry)
BH-063c			, , <u> </u>
UVC-2012-	KLuF ₄	weiß	Präzipitation aus KF und LuCl ₃
BH-064			-
UVC-2012-	KLuF ₄	weiß	300 °C, 4 h, N ₂ (dry)
BH-064b			

Probenname	Zusammensetzung	Körperfarbe	Bemerkung
UVC-2012-	KLuF ₄	weiß	600 °C, 4 h, N ₂ (dry)
BH-064c			
UVC-2012-	NaLaF ₄	weiß	850 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-065			Abschreckversuch
UVC-2012-	KLaF ₄	weiß	850 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-066			Abschreckversuch
UVC-2012-	KLaF ₄	weiß	900 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-067			Abschreckversuch
UVC-2012-	KLaF ₄	weiß	800 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-068			Abschreckversuch
UVC-2012-	KYF ₄	weiß	800 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-069			Abschreckversuch
UVC-2012-	KLaF ₄	weiß	950 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-070			Abschreckversuch
UVC-2012-	KYF ₄	weiß	950 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-071			Abschreckversuch
UVC-2012-	NaPrF ₄	grün	900 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-072		0	langsames Abkühlen
UVC-2012-	$K_{5}La_{9}F_{32}$	weiß	850 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-073			, , _ (),
UVC-2012-	$KLaF_4:Pr^{3+}(1,0\%)$	weiß	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-074			mit KBF ₄
UVC-2012-	$KLaF_4:Pr^{3+}(2,0\%)$	weiß	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-075			mit KBF ₄
UVC-2012-	$KLaF_4:Pr^{3+}(5,0\%)$	weiß	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-076			mit KBF ₄
UVC-2012-	KLaF ₄ :Pr ³⁺ (10,0%)	grünlich	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-077		-	mit KBF ₄
UVC-2012-	KLaF ₄ :Pr ³⁺ (20,0%)	grünlich	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-078		-	mit KBF ₄
UVC-2012-	$KLaF_4:Pr^{3+}$ (40,0%)	grün	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-079		0	mit KBF ₄
UVC-2012-	$KLaF_4:Pr^{3+}$ (60,0%)	grün	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-080		0	mit KBF ₄
UVC-2012-	KLaF ₄ :Pr ³⁺ (80,0%)	grün	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-081	,	C	mit KBF ₄
UVC-2012-	$KLaF_4:Pr^{3+}$ (100,0%)	grün	650 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-082		6	mit KBF ₄
UVC-2013-	NaYF ₄ :Yb ³⁺ (20,0%),	rosa	700 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-001	$\mathrm{Er}^{3+}(2,0\%)$		3% Flussmittel
UVC-2013-	$K_5Y_9F_{32}$	weiß	850 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-002			· · - · · · ·

Probenname	Zusammensetzung	Körperfarbe	Bemerkung
UVC-2013-	LaOF	weiß	1000 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-003			
UVC-2013-	PrOF	braun	1000 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-004			
UVC-2013-	GdOF	weiß	1000 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-005			
UVC-2013-	YOF	weiß	1000 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-006			
UVC-2013-	LuOF	weiß	1000 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-007			
UVC-2013-	$MgF_2:Pr^{3+},Li^+(1,0\%)$	weiß	Präzipitation aus Nitraten mit
BH-008			NH ₄ HF ₂
UVC-2013-	$MgF_2:Pr^{3+},Li^+(1,0\%)$	weiß	300 °C, 4 h, N ₂ (dry)
BH-008b			, , _ (),
UVC-2013-	$MgF_2:Pr^{3+},Li^+(1,0\%)$	weiß	600 °C, 4 h, N ₂ (dry)
BH-008c			, , _ (),
UVC-2013-	$MgF_2:Pr^{3+},Li^+(1,0\%)$	weiß	900 °C, 4 h, N ₂ (dry)
BH-008d	0 -) ())		, , _ (),
UVC-2013-	$CaF_2:Pr^{3+},Na^+(1,0\%)$	weiß	Präzipitation aus Nitraten mit
BH-009	_ , , , ,		NH ₄ HF ₂
UVC-2013-	$CaF_2:Pr^{3+},Na^+(1,0\%)$	vergraut	$300 ^{\circ}\text{C}, 4 \text{h}, N_2 (\text{dry})$
BH-009b	_ , , , ,	C	, , _ (),
UVC-2013-	$CaF_2:Pr^{3+},Na^+(1,0\%)$	vergraut	600 °C, 4 h, N ₂ (dry)
BH-009c	_ , , , ,	C	, , _ (),
UVC-2013-	$CaF_2:Pr^{3+},Na^+(1,0\%)$	vergraut	900 °C, 4 h, N ₂ (dry)
BH-009d	_ , , , ,	C	, , _ (),
UVC-2013-	$SrF_2:Pr^{3+},Na^+(1,0\%)$	weiß	Präzipitation aus Nitraten mit
BH-010	_ , , , ,		NH ₄ HF ₂
UVC-2013-	$SrF_2:Pr^{3+},Na^+(1,0\%)$	weiß	$300 ^{\circ}\text{C}, 4 \text{h}, N_2 (\text{dry})$
BH-010b	_ , (, , ,		, , _ (),
UVC-2013-	$SrF_2:Pr^{3+},Na^+(1,0\%)$	weiß	600 °C, 4 h, N ₂ (dry)
BH-010c	_ , (, , ,		, , _ (),
UVC-2013-	$SrF_2:Pr^{3+},Na^+(1,0\%)$	weiß	900 °C, 4 h, N ₂ (dry)
BH-010d	_ , , , ,		, , _ (),
UVC-2013-	$BaF_2:Pr^{3+},Na^+(1,0\%)$	weiß	Präzipitation aus Nitraten mit
BH-011	_ , , , ,		NH ₄ HF ₂
UVC-2013-	$BaF_{2}:Pr^{3+},Na^{+}(1,0\%)$	weiß	300 °C, 4 h, N ₂ (dry)
BH-011b	- / ()/		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
UVC-2013-	$BaF_2:Pr^{3+},Na^+(1,0\%)$	weiß	600 °C, 4 h, N ₂ (dry)
BH-011c	- , (, ,		· · - · · · ·
UVC-2013-	$BaF_2:Pr^{3+},Na^+(1,0\%)$	weiß	900 °C, 4 h, N ₂ (dry)
BH-011d	- , , , ,		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·

Probenname	Zusammensetzung	Körperfarbe	Bemerkung
UVC-2013-	NaPrF ₄	grün	Präzipitation aus NaF und PrCl ₃
BH-012			
UVC-2013-	NaPrF ₄	braun-grün	300 °C, 4 h, N ₂ (dry)
BH-012b		-	
UVC-2013-	NaPrF ₄	grün	600 °C, 4 h, N ₂ (dry)
BH-012c		-	
UVC-2013-	KGdF ₄	weiß	Präzipitation aus KF und GdCl ₃
BH-013			
UVC-2013-	KGdF ₄	weiß	300 °C, 4 h, N ₂ (dry)
BH-013b			
UVC-2013-	KGdF ₄	vergraut	600 °C, 4 h, N ₂ (dry)
BH-013c			
UVC-2013-	$K_5Pr_9F_{32}$	grün	850 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-014			
UVC-2013-	$K_5Gd_9F_{32}$	weiß	850 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-015			
UVC-2013-	$K_5Lu_9F_{32}$	weiß	850 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-016			
UVC-2013-	$Na_5Pr_9F_{32}$	grün	800 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-017			
UVC-2013-	$Na_5Gd_9F_{32}$	weiß	800 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-018			
UVC-2013-	Na5Lu9F32	weiß	800 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-019			
UVC-2013-	NaPrF ₄	grün	750 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-020			Abschreckversuch
UVC-2013-	KLaF ₄	weiß	750 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-021			Abschreckversuch
UVC-2013-	KPrF ₄	grün	750 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-022			Abschreckversuch
UVC-2013-	KYF ₄	weiß	750 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-023			Abschreckversuch
UVC-2013-	NaPrF ₄	grün	850 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-024			Abschreckversuch
UVC-2013-	KPrF ₄	grün	850 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-025			Abschreckversuch
UVC-2013-	KYF ₄	weiß	850 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-026			Abschreckversuch
UVC-2013-	NaPrF ₄	grün	900 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-027			Abschreckversuch
UVC-2013-	KPrF ₄	grün	900 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-028			Abschreckversuch

Probenname	Zusammensetzung	Körperfarbe	Bemerkung
UVC-2013-	KYF ₄	weiß	900 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-029			Abschreckversuch
UVC-2013-	NaPrF ₄	grün	800 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-030			Abschreckversuch
UVC-2013-	KPrF ₄	grün	800 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-031			Abschreckversuch
UVC-2013-	KYF ₄	weiß	800 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-032			Abschreckversuch
UVC-2013-	NaPrF ₄	grün	700 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-033			Abschreckversuch
UVC-2013-	KLaF ₄	weiß	700 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-034			Abschreckversuch
UVC-2013-	KPrF ₄	grün	700 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-035			Abschreckversuch
UVC-2013-	KYF ₄	weiß	700 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-036			Abschreckversuch
UVC-2013-	NaPrF ₄	grün	950 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-037			Abschreckversuch
UVC-2013-	KPrF ₄	grün	950 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-038			Abschreckversuch
UVC-2013-	$Na_5Pr_9F_{32}$	grün	900 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-039			
UVC-2013-	$Na_5Gd_9F_{32}$	weiß	900 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-040			
UVC-2013-	$Na_5Y_9F_{32}$	weiß	900 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-041			
UVC-2013-	$Na_5Lu_9F_{32}$	weiß	900 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-042			
UVC-2013-	$Na_5Pr_9F_{32}$	grün	950 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-043			
UVC-2013-	$Na_5Pr_9F_{32}$	grün	1000 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-044			
UVC-2013-	$Na_5Gd_9F_{32}$	weiß	1000 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-045			
UVC-2013-	$Na_5Y_9F_{32}$	weiß	1000 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-046			
UVC-2013-	$Na_5Lu_9F_{32}$	weiß	1000 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-047			
UVC-2013-	PrOF	grün	1000 °C, 6 h, N ₂ /H ₂ (90/10)
BH-048			
UVC-2013-	LaF ₃ :Pr ³⁺ (1,0%)	weiß	Präzipitation aus Chloriden mit
BH-049			NH ₄ HF ₂

Probenname	Zusammensetzung	Körperfarbe	Bemerkung
UVC-2013-	$LaF_3:Pr^{3+}(1,0\%)$	weiß	300 °C, 4 h, N ₂ (dry)
BH-049b			
UVC-2013-	$LaF_3:Pr^{3+}(1,0\%)$	weiß	600 °C, 4 h, N ₂ (dry)
BH-049c			
UVC-2013-	$LaF_3:Pr^{3+}(1,0\%)$	weiß	900 °C, 4 h, N ₂ (dry)
BH-049d			
UVC-2013-	PrF ₃	grün	Präzipitation aus Chloriden mit
BH-050		C	NH ₄ HF ₂
UVC-2013-	PrF ₃	grün	300 °C, 4 h, N ₂ (dry)
BH-050b		C	, , _ (),
UVC-2013-	PrF ₃	grün	600 °C, 4 h, N ₂ (dry)
BH-050c	2	C	, , _ (),
UVC-2013-	PrF ₃	grün	900 °C, 4 h, N ₂ (dry)
BH-050d	5	0	, , 2(),
UVC-2013-	$GdF_3:Pr^{3+}(1,0\%)$	weiß	Präzipitation aus Chloriden mit
BH-051			NH ₄ HF ₂
UVC-2013-	$GdF_3:Pr^{3+}(1,0\%)$	weiß	$300 ^{\circ}\text{C}, 4 \text{h}, N_2 (\text{dry})$
BH-051b			, , 2(),
UVC-2013-	$GdF_3:Pr^{3+}(1,0\%)$	weiß	600 °C, 4 h, N ₂ (dry)
BH-051c			, , 2(),
UVC-2013-	$GdF_3:Pr^{3+}(1,0\%)$	weiß	900 °C, 4 h, N ₂ (dry)
BH-051d			, , _ (),
UVC-2013-	$YF_3:Pr^{3+}(1,0\%)$	weiß	Präzipitation aus Chloriden mit
BH-052			NH ₄ HF ₂
UVC-2013-	$YF_3:Pr^{3+}(1,0\%)$	weiß	300 °C, 4 h, N ₂ (dry)
BH-052b			, , 2(),
UVC-2013-	$YF_3:Pr^{3+}(1,0\%)$	weiß	600 °C, 4 h, N ₂ (dry)
BH-052c			, , _ (),
UVC-2013-	$YF_3:Pr^{3+}(1,0\%)$	weiß	900 °C, 4 h, N ₂ (dry)
BH-052d			, , _ (),
UVC-2013-	$LuF_3:Pr^{3+}(1,0\%)$	weiß	Präzipitation aus Chloriden mit
BH-053			NH ₄ HF ₂
UVC-2013-	$LuF_3:Pr^{3+}(1,0\%)$	weiß	300 °C, 4 h, N ₂ (dry)
BH-053b			, , _ (),
UVC-2013-	$LuF_3:Pr^{3+}(1,0\%)$	weiß	600 °C, 4 h, N ₂ (dry)
BH-053c	- () /		, , _ (),
UVC-2013-	$LuF_3:Pr^{3+}(1,0\%)$	weiß	900 °C, 4 h, N ₂ (dry)
BH-053d			· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
UVC-2013-	$KGdF_4:Pr^{3+}(1,0\%)$	weiß	600 °C, 6 h, N ₂ (dry)
BH-054			1% Flussmittel

7 Chemikalienliste

Name	Formel	Molare Masse [g/mol]	Hersteller	Bemerkung
Aluminiumfluorid	$AlF_3 \cdot 3 \; H_2O$	138,023	Chempur	97+%
Ammoniumfluorid	NH ₄ F	37,037	Aldrich	98+%
Ammoniumhydrogen-		57.042	Alfo Assor	050/
difluorid	INH4HF2	57,045	Alla Aesar	93%
Bariumfluorid	BaF_2	175,324	Aldrich	99,99%
Bariumnitrat	$Ba(NO_3)_2$	261,337	Merck	pro analysi
Calciumfluorid	CaF_2	78,075	Aldrich	99,9%
Calciumnitrat	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$	236,149	Merck	pro analysi
Gadoliniumchlorid	$GdCl_3 \cdot 6 H_2O$	371,700	Alfa Aesar	99,9%
Gadoliniumfluorid	GdF ₃	214,245	Alfa Aesar	99,9%
Gadoliniumoxid	Gd_2O_3	362,498	Treibacher	99,9%
Kaliumfluorid	KF	58,097	Chempur	99+% p.a.
Lanthanchlorid	$LaCl_3 \cdot 6 H_2O$	353,355	Treibacher	99,9%
Lanthanfluorid	LaF ₃	195,901	Chempur	99,9%
Lanthanoxid	La_2O_3	325,809	Treibacher	99,9%
Lithiumfluorid	LiF	25,939	Chempur	99,9+%
Lutetiumchlorid	$LuCl_3 \cdot 6 H_2O$	389,417	Treibacher	99,9%
Lutetiumfluorid	LuF ₃	231,962	Chempur	99,9%
Lutetiumoxid	Lu_2O_3	397,932	Treibacher	99,9%
Magnesiumfluorid	MgF_2	62,302	Aldrich	99,9%
Magnesiumnitrat	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$	256,407	Merck	pro analysi
Natriumfluorid	NaF	41,988	Merck	pro analysi
Natriumnitrat	NaNO ₃	84,995	Merck	pro analysi
Praesodymchlorid	$PrCl_3 \cdot 6 H_2O$	355,357	Aldrich	99,9%
Praesodymfluorid	PrF ₃	197,903	Chempur	99,9%
Praseodymnitrat	$Pr(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$	435,014	Alfa Aesar	99,9%
Praseodymoxid	Pr_6O_{11}	1021,439	Treibacher	99,9%
Rubidiumfluorid	RbF	104,466	Aldrich	99,8%
Strontiumfluorid	SrF_2	125,617	Aldrich	99,9%
Strontiumnitrat	$Sr(NO_3)_2$	211,630	Merck	pro analysi

Chemikalienliste

Name	Formel	Molare Masse [g/mol]	Hersteller	Bemerkung
Yttriumchlorid	$YCl_3 \cdot 6 H_2O$	303,356	Treibacher	99,9%
Yttriumfluorid	YF ₃	145,901	Alfa Aesar	99,9%
Yttriumoxid	Y_2O_3	225,810	Treibacher	99,99%

8 Röntgenpulverdiffraktogramm-Referenzen

(Pearson's Crystal Data - Crystal Structure Database for Inorganic Compounds, Version 1.6)

Verbindung	Kristallsystem	Referenznummer
BaF ₂	Kubisch	1212310
CaF ₂	Kubisch	1610741
GdF ₃	Orthorhombisch	1802352
KGdF ₄	Orthorhombisch	309533
KLaF ₄	Kubisch	1502342
KLaF ₄	Orthorhombisch	309532
KPrF ₄	Orthorhombisch	309537
KYF ₄	Trigonal	1406001
KY_2F_7	Monoklin	552106
KYb ₂ F ₇	Monoklin	1903833
LaF ₃	Trigonal	1400828
LaOF	Tetragonal	1500370
LaOF	Trigonal	314286
LiGdF ₄	Tetragonal	314633
LiLuF ₄	Tetragonal	314626
LiYF ₄	Tetragonal	543401
LuF ₃	Orthorhombisch	1300546
LuOF	Monoklin	1411340
MgF ₂	Tetragonal	304067
NaGdF ₄	Kubisch	1903441
NaGdF ₄	Hexagonal	1421088
NaLaF ₄	Hexagonal	1421087
NaPrF ₄	Kubisch	1903428
NaPrF ₄	Hexagonal	1921907
NaYF ₄	Kubisch	1902628
NaYF ₄	Hexagonal	1014349
PrF ₃	Trigonal	1400033
RbLaF ₄	Orthorhombisch	1815928
RbPrF ₄	Orthorhombisch	1815930
SrF ₂	Kubisch	1610742

Verbindung	Kristallsystem	Referenznummer
YF ₃	Orthorhombisch	1701556
YOF	Trigonal	1201441

9 Literaturverzeichnis

[00a]	Strahlungsphysik im optischen Bereich und Lichttechnik (DIN 5031 Teil 10-2000)
[00b]	Bundesamt für Strahlenschutz. URL http://www.bfs.de/bfs abgerufen am 2014-01-27
[00c]	Richtlinie 2002/95/EG zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten
[00d]	Strahlungsphysik im optischen Bereich und Lichttechnik (DIN 5031 Teil 7- 1984)
[00e]	SOLVE II Science Implementation. URL https://www.espo.nasa.gov/solveII/implement.html abgerufen am 2014-01-27
[00f]	Egberts, Photochemie mit UV-Licht
[00g]	<i>Nichia : Deep UV LED Development</i> . URL http://www.ledinside.com/news/2013/1/nichia_deep_uv_led_development_2013 0107 abgerufen am 2014-01-28
[00h]	Strahlungsphysik im optischen Bereich und Lichttechnik (DIN 5031 Teil 9- 1982)
[13]	Konvention zur Reduktion von Quecksilber-Emissionen verabschiedet: Batterien, Lampen, Kosmetika. In: <i>Neue Zürcher Zeitung</i> (2013)
[AFGR80]	ALEONARD, S. ; LE FUR, Y. ; GORIUS, M. F. ; ROUX, M. TH.: Structure cristalline de la phase β -KEr2F7. Composés isotypes. In: <i>Journal of Solid State Chemistry</i> Bd. 34 (1980), Nr. 1, S. 79–89
[AhPN12]	AHMAD, SHAHZAD; PRAKASH, G VIJAYA; NAGARAJAN, R: Hexagonally ordered KLaF4 host: phase-controlled synthesis and luminescence studies. In: <i>Inorganic chemistry</i> Bd. 51 (2012), Nr. 23, S. 12748–12754. — PMID: 23167777
[AmBl87]	AMBACH, WALTER; BLUMTHALER, MARIO: Solare UV-Strahlung im Hochgebirge und ihre Bedeutung für den Menschen. In: <i>Ber. Natmed. Verein,</i> <i>Innsburck</i> (1987), S. 7–17
[APFV78]	ARBUS, A.; PICAUD, B.; FOURNIER, M. T.; VÉDRINE, A.; COUSSEINS, J. C.: Les systemes RbF-EuF3 et CsF-EuF3 etude des phases RbLnF4 et CsLnF4. In: <i>Materials Research Bulletin</i> Bd. 13 (1978), Nr. 1, S. 33–41
[AtHo01]	ATKINS, PETER W ; HOPFNER, ARNO, TRAPP, CHARLES A: <i>Physikalische Chemie</i> . Weinheim [u.a. : Wiley-VCH, 2001 — ISBN 3527302360 9783527302369
[BaPo67]	BAUMAN, R. P.; PORTO, S. P. S.: Lattice Vibrations and Structure of Rare-Earth Fluorides. In: <i>Physical Review</i> Bd. 161 (1967), Nr. 3, S. 842–847
[BBAC00]	Berre, Franĉoise Le ; Boucher, Eric ; Allain, Magali ; Courbion,

GEORGES: Synthesis, stability and zeolitic behaviorof δ -ALn3F10,xH2O and γ -ThLn2F10,H2Ophases (Ln = lanthanide). In: *Journal of Materials Chemistry* Bd. 10 (2000), Nr. 11, S. 2578–2586

- [Bers10] BERSUKER, ISAAC: *Electronic structure and properties of transition metal compounds: introduction to the theory* : Wiley, 2010 — ISBN 9780470180235 0470180234
- [BGBH71] BARTON, CHARLES J.; GILPATRICK, L. O.; BRUNTON, GEORGE D.; HSU, DAVID; INSLEY, HERBERT: Phase relations in the system KF-CeF3. In: *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* Bd. 33 (1971), Nr. 2, S. 325–335
- [BlGr94] BLASSE, G; GRABMAIER, B. C: *Luminescent materials*. Berlin; New York : Springer-Verlag, 1994 — ISBN 3540580190 9783540580195 0387580190 9780387580197
- [BMCB07] BOUTINAUD, PHILIPPE ; MAHIOU, RACHID ; CAVALLI, ENRICO ; BETTINELLI, MARCO: Red luminescence induced by intervalence charge transfer in Pr3+doped compounds. In: *Journal of Luminescence* Bd. 122–123 (2007), S. 430– 433
- [BMMB08] BELEZNAI, SZ ; MIHAJLIK, G. ; MAROS, I. ; BALÁZS, L. ; RICHTER, P.: Improving the efficiency of a fluorescent Xe dielectric barrier light source using short pulse excitation. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* Bd. 41 (2008), Nr. 11, S. 115202
- [Breu87] BREUER, HANS: *dtv-Atlas zur Chemie Band 1*. München : Dt. Taschenbuch-Verl., 1987 — ISBN 3423032170 9783423032179
- [BrSc11] BROCK, DAVID S.; SCHROBILGEN, GARY J.: Synthesis of the Missing Oxide of Xenon, XeO2, and Its Implications for Earth's Missing Xenon. In: *Journal of the American Chemical Society* Bd. 133 (2011), Nr. 16, S. 6265–6269
- [CLPL93] CHAI, BRUCE H. T.; LEFAUCHEUR, J.; PHAM, ANH-TUYET; LOUTTS, G. B.; NICHOLLS, JOHN F.: Growth of high-quality single crystals of KYF4 by TSSG method. In: . Bd. 1863, 1993, S. 131–135
- [Diek68] DIEKE, GERHARD HEINRICH: Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals : Books on Demand, 1968 ISBN 9780608101866
- [DiPa05] DINIZ, E.M.; PASCHOAL, C.W.A.: Structural phase transitions under pressure in rare earth triuorides compounds with tysonite structure. In: *Solid State Communications* Bd. 136 (2005), Nr. 9-10, S. 538–542
- [DJAL11] DUDEK, M.; JUSZA, A.; ANDERS, K.; LIPIŃSKA, L.; BARAN, M.; PIRAMIDOWICZ, R.: Luminescent properties of praseodymium doped Y2O3 and LaAlO3 nanocrystallites and polymer composites. In: *Journal of Rare Earths* Bd. 29 (2011), Nr. 12, S. 1123–1129
- [Dore00a] DORENBOS, P.: The 4f n→4f n-15d transitions of the trivalent lanthanides in halogenides and chalcogenides. In: *Journal of Luminescence* Bd. 91 (2000), Nr. 1–2, S. 91–106

- [Dore00b] DORENBOS, P: The 5d level positions of the trivalent lanthanides in inorganic compounds. In: *Journal of Luminescence* Bd. 91 (2000), Nr. 3–4, S. 155–176
- [DoZa05] DOELL, GERHARD ; ZACHAU, MARTIN: Lighting device.
- [DZSY09] DU, YA-PING; ZHANG, YA-WEN; SUN, LING-DONG; YAN, CHUN-HUA: Optically active uniform potassium and lithium rare earth fluoride nanocrystals derived from metal trifluroacetate precursors. In: *Dalton transactions (Cambridge, England: 2003)* (2009), Nr. 40, S. 8574–8581. — PMID: 19809734
- [EIHY73] ELIAS, L. R.; HEAPS, WM. S.; YEN, W. M.: Excitation of uv Fluorescence in LaF3 Doped with Trivalent Cerium and Praseodymium. In: *Physical Review B* Bd. 8 (1973), Nr. 11, S. 4989–4995
- [ElKo88] ELIASSON, B.; KOGELSCHATZ, U.: UV excimer radiation from dielectric-barrier discharges. In: *Applied Physics B* Bd. 46 (1988), Nr. 4, S. 299–303
- [ElKo90] ELIASSON, BALDUR; KOGELSCHATZ, ULRICH: High-power radiator.
- [FAGR80] LE FUR, Y. ; ALÉONARD, S. ; GORIUS, M. F. ; ROUX, M. TH.: Structure cristalline de la phase β-KYb2F7. In: *Journal of Solid State Chemistry* Bd. 35 (1980), Nr. 1, S. 29–33
- [FAGR82] LE FUR, Y.; ALÉONARD, S.; GORIUS, M. F.; ROUX, M. T.: Structure des phases de type α-KEr2F7. In: Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry Bd. 38 (1982), Nr. 5, S. 1431–1436
- [Ferg97] FERGUS, J. W.: Crystal structure of lanthanum oxyfluoride. In: Journal of Materials Science Letters Bd. 16 (1997), Nr. 4, S. 267–269
- [FJRW01] FELDMANN, C ; JÜSTEL, T ; RONDA, C. R ; WIECHERT, D. U: Quantum efficiency of down-conversion phosphor LiGdF4 : Eu. In: *Journal of Luminescence* Bd. 92 (2001), Nr. 3, S. 245–254
- [Frau17] FRAUNHOFER, JOSEPH VON: Bestimmung des Brechungs-und Farbenzerstreuungs-Vermögens verschiedener Glasarten, in Bezug auf die Vervollkommnung achromatischer Fernröhre, 1817
- [FSMR02] FEDOROV, P. P.; SOBOLEV, B. P.; MEDVEDEVA, L. V.; REITEROV, B. M.: Revised Phase Diagrams of LiF-RF3 (R = La-Lu, Y) Systems. In: GIVARGIZOV, E. I.; MEL'NIKOVA, A. M. (Hrsg.): Growth of Crystals, Pocm Кристаллов / Rost Kristallov / Growth of Crystals : Springer US, 2002 — ISBN 978-1-4613-5121-4, 978-1-4615-0537-2, S. 141–154
- [FuKA92] LE FUR, Y.; KHAIDUKOV, N. M.; ALÉONARD, S.: Structure of KYF4. In: Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications Bd. 48 (1992), Nr. 6, S. 978–982
- [GBCF02] GRZECHNIK, ANDRZEJ; BOUVIER, PIERRE; CRICHTON, WILSON A.; FARINA, LUCA; KÖHLER, JÜRGEN: Metastable NaYF4 fluorite at high pressures and high temperatures. In: *Solid State Sciences* Bd. 4 (2002), Nr. 7, S. 895–899

- [GGJM06] GAERTNER, GEORG ; GREUEL, GEORG ; JUESTEL, THOMAS ; MEYER, JOERG ; SCHIENE, WOLFGANG: Dielectric Barrier Discharge Lamp with Protective Coating.
- [GIKC87] GLAZE, WILLIAM H.; KANG, JOON-WUN; CHAPIN, DOUGLAS H.: The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. In: Ozone: Science & Engineering Bd. 9 (1987), Nr. 4, S. 335–352
- [GrKF13] GRZECHNIK, ANDRZEJ; KHAIDUKOV, NICHOLAS; FRIESE, KAREN: Crystal structures and stability of trigonal KLnF4 fluorides (Ln = Y, Ho, Er, Tm, Yb). In: *Dalton transactions (Cambridge, England: 2003)* Bd. 42 (2013), Nr. 2, S. 441–447. PMID: 23079894
- [GrLi11] GRZYB, TOMASZ ; LIS, STEFAN: Structural and Spectroscopic Properties of LaOF:Eu3+ Nanocrystals Prepared by the Sol–Gel Pechini Method. In: *Inorganic Chemistry* Bd. 50 (2011), Nr. 17, S. 8112–8120
- [HDMR62] HOPPE, R.; DÄHNE, W.; MATTAUCH, H.; RÖDDER, K. M.: Fluorierung von Xenon. In: *Angewandte Chemie* Bd. 74 (1962), Nr. 22, S. 903–903
- [HiOK03] HIROSAKI, NAOTO; OGATA, SHIGENOBU; KOCER, CENK: Ab initio calculation of the crystal structure of the lanthanide Ln2O3 sesquioxides. In: *Journal of Alloys* and Compounds Bd. 351 (2003), Nr. 1–2, S. 31–34
- [HMRH14] HERDEN, BENJAMIN ; MEIJERINK, ANDRIES ; RABOUW, FREDDY T. ; HAASE, MARKUS ; JÜSTEL, THOMAS: On the efficient luminescence of β-Na(La1-xPrx)F4. In: Journal of Luminescence Bd. 146 (2014), S. 302–306
- [HNKH13] HERDEN, BENJAMIN ; NORDMANN, JÖRG ; KOMBAN, RAJESH ; HAASE, MARKUS ; JÜSTEL, THOMAS: Vacuum-UV excitation and visible luminescence of nanoscale and micro-scale NaLnF4:Pr3+ (Ln = Y, Lu). In: Optical Materials Bd. 35 (2013), Nr. 12, S. 2062–2067
- [Hopp64] HOPPE, R.: Die Valenzverbindungen der Edelgase. In: *Angewandte Chemie* Bd. 76 (1964), Nr. 11, S. 455–463
- [HöPR93] HÖLSÄ, JORMA ; PIRIOU, BERNARD ; RÄSÄNEN, MARKKU: IR- and Raman-active normal vibrations of rare earth oxyfluorides, REOF; RE=Y, La, and Gd. In: *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* Bd. 49 (1993), Nr. 4, S. 465–470
- [HPML98] HE, ZIMING ; PRELAS, MARK A. ; MEESE, JON M. ; LIN, LI-TE: Microwave excitation and applications of an elliptical excimer lamp. In: *Laser and Particle Beams* Bd. 16 (1998), Nr. 03, S. 509–524
- [Hund50] HUND, F.: Das ternäre Fluorid NaYF4. In: Zeitschrift für anorganische Chemie Bd. 261 (1950), Nr. 1-2, S. 106–115
- [JHCW11] JOU, S. Y.; HUNG, C. T.; CHIU, Y. M.; WU, J. S.; WEI, B. Y.: Enhancement of VUV Emission from a Coaxial Xenon Excimer Ultraviolet Lamp Driven by Distorted Bipolar Square Voltages. In: *Contributions to Plasma Physics* Bd. 51

(2011), Nr. 10, S. 906-919

- [JMNR00] JÜSTEL, THOMAS ; MERIKHI, JACQUELINE ; NIKOL, HANS ; RONDA, CORNELIS: Method of Coating a Luminescent Material.
- [JTLL12] JU, QIANG ; TU, DATAO ; LIU, YONGSHENG ; LI, RENFU ; ZHU, HAOMIAO ; CHEN, JINCAN ; CHEN, ZHUO ; HUANG, MINGDONG ; U. A.: Amine-Functionalized Lanthanide-Doped KGdF4 Nanocrystals as Potential Optical/Magnetic Multimodal Bioprobes. In: *Journal of the American Chemical Society* Bd. 134 (2012), Nr. 2, S. 1323–1330
- [JüKW01] JÜSTEL, THOMAS ; KRUPA, JEAN-CLAUDE ; WIECHERT, DETLEF U: VUV spectroscopy of luminescent materials for plasma display panels and Xe discharge lamps. In: *Journal of Luminescence* Bd. 93 (2001), Nr. 3, S. 179–189
- [JüNR98] JÜSTEL, THOMAS; NIKOL, HANS; RONDA, CEES: New Developments in the Field of Luminescent Materials for Lighting and Displays. In: *Angewandte Chemie International Edition* Bd. 37 (1998), Nr. 22, S. 3084–3103
- [Kami07] KAMINSKII, A.A.: Laser crystals and ceramics: recent advances. In: *Laser & Photonics Reviews* Bd. 1 (2007), Nr. 2, S. 93–177
- [KaSW07] KALTSCHMITT, MARTIN; STREICHER, WOLFGANG; WIESE, ANDREAS: Erneuerbare Energien: Springer DE, 2007 — ISBN 9783540282051
- [KBDK11] KATELNIKOVAS, A.; BETTENTRUP, H.; DUTCZAK, D.; KAREIVA, A.; JÜSTEL, T.: On the correlation between the composition of Pr3+ doped garnet type materials and their photoluminescence properties. In: *Journal of Luminescence* Bd. 131 (2011), Nr. 12, S. 2754–2761
- [KDEV02] VAN DER KOLK, E.; DORENBOS, P.; VAN EIJK, C. W. E.; VINK, A. P.; FOUASSIER, C.; GUILLEN, F.: VUV excitation and 1S0 emission of Pr3+ in BaSiF6 and selecting host lattices with 1S0 Pr3+ emission. In: *Journal of Luminescence* Bd. 97 (2002), Nr. 3–4, S. 212–223
- [KeSc65] KELLER, C. ; SCHMUTZ, H.: Die Reaktion von Lithiumfluorid mit den Trifluoriden der Lanthaniden und einiger Actiniden. In: *Journal of Inorganic* and Nuclear Chemistry Bd. 27 (1965), Nr. 4, S. 900–901
- [KhFA91] KHAIDUKOV, N. M. ; FEDOROV, P. P. ; ABRAMOV, N. A.: Thermal and crystallographic characteristics of KLnF4 synthesized under hydrothermal conditions. In: *Inorganic materials* Bd. 27 (1991), Nr. 12, S. 2243–2246
- [KoEE97] KOGELSCHATZ, U.; ELIASSON, B.; EGLI, W.: Dielectric-Barrier Discharges. Principle and Applications. In: *Le Journal de Physique IV* Bd. 07 (1997), Nr. C4, S. C4–47–C4–66
- [Koge90] KOGELSCHATZ, ULRICH: Silent discharges for the generation of ultraviolet and vacuum ultraviolet excimer radiation. In: *Pure Appl. Chem* Bd. 62 (1990), Nr. 9, S. 1667–1675
- [KuBa66] KUSTOVA, G. N.; BATSANOVA, L. R.: Infrared spectra of rare-earth metal

fluorides in the region of a cesium iodide prism. In: *Journal of Applied Spectroscopy* Bd. 4 (1966), Nr. 1, S. 62–63

- [KüSo03] KÜCK, S.; SOKÓLSKA, I.: Room temperature emission from the Pr3+ 1 S 0-level in PrF3. In: *Applied Physics A* Bd. 77 (2003), Nr. 3-4, S. 469–474
- [KWFS96] KAUPP, M.; VAN WÜLLEN, CH.; FRANKE, R.; SCHMITZ, F.; KUTZELNIGG, W.: The Structure of XeF6 and of Compounds Isoelectronic with It. A Challenge to Computational Chemistry and to the Qualitative Theory of the Chemical Bond. In: Journal of the American Chemical Society Bd. 118 (1996), Nr. 47, S. 11939– 11950
- [Land14] LANDESAMT FÜR UMWELT, MESSUNGEN UND NATURSCHUTZ; BADEN-WÜTTEMBERG: *Globalstrahlung, Grundlagen.* URL http://www2.lubw.badenwuerttemberg.de/public/abt5/klimaatlas_bw/globalstrahlung/grundlagen/index.ht ml. - abgerufen am 2014-01-27
- [LaPa93] LAWSON, JANICE K. ; PAYNE, STEPHEN A.: Excited-state absorption of Pr3+doped fluoride crystals. In: *Optical Materials* Bd. 2 (1993), Nr. 4, S. 225–232
- [LeRS84] LEE, L.-S. ; RAND, S. C. ; SCHAWLOW, A. L.: Cooperative energy transfer among Pr3+ ions in LaF3. In: *Physical Review B* Bd. 29 (1984), Nr. 12, S. 6901–6906
- [Leve90] LEVEY, C. G.: Enhancement of the second-order Judd-Ofelt transition rates for high-lying (4f)n states. In: *Journal of Luminescence* Bd. 45 (1990), Nr. 1–6, S. 168–171
- [LMMG05] LAGE, MÁRCIO M. ; MOREIRA, ROBERTO L. ; MATINAGA, FRANKLIN M. ; GESLAND, JEAN-YVES: Raman and Infrared Reflectivity Determination of Phonon Modes and Crystal Structure of Czochralski-Grown NaLnF4 (Ln = La, Ce, Pr, Sm, Eu, and Gd) Single Crystals. In: *Chemistry of Materials* Bd. 17 (2005), Nr. 17, S. 4523–4529
- [Lown71] LOWNDES, R. P.: Anharmonicity in the alkaline earth fluorides. In: *Journal of Physics C: Solid State Physics* Bd. 4 (1971), Nr. 18, S. 3083
- [LRMG04] LAGE, M. M.; RIGHI, A.; MATINAGA, F. M.; GESLAND, J.-Y.; MOREIRA, R. L.: Raman-spectroscopic study of lanthanide trifluorides with the β-YF3 structure. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* Bd. 16 (2004), Nr. 18, S. 3207
- [LWWY06] LIANG, XIN ; WANG, XUN ; WANG, LEYU ; YAN, RUOXUE ; PENG, QING ; LI, YADONG: Synthesis and Characterization of Ternary NH4Ln2F7 (Ln = Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) Nanocages. In: *European Journal of Inorganic Chemistry* Bd. 2006 (2006), Nr. 11, S. 2186–2191
- [Mach69] MACHMER, P.: Zur Berechnung der "optischen Elektronegativität" von Übergangsmetallionen aus Kernquadrupolkopplungskonstanten. In: *Angewandte Chemie* Bd. 81 (1969), Nr. 3, S. 117–118
- [MBMM98] MARTIN, N ; BOUTINAUD, P ; MALINOWSKI, M ; MAHIOU, R ; COUSSEINS, J. C: Optical spectra and analysis of Pr3+ in β-NaYF4. In: *Journal of Alloys and Compounds* Bd. 275–277 (1998), S. 304–306
- [McDa66] MCDEVITT, NEIL T.; DAVIDSON, A. D.: Infrared Lattice Spectra of Cubic Rare Earth Oxides in the Region 700 to 50 cm-1. In: *Journal of the Optical Society of America* Bd. 56 (1966), Nr. 5, S. 636–638
- [MeMB95] DE MELLO DONEGÁ, C. ; MEIJERINK, A. ; BLASSE, G.: Non-radiative relaxation processes of the Pr3+ ion in solids. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* Bd. 56 (1995), Nr. 5, S. 673–685
- [Meye88] MEYER, GERD: Reduced halides of the rare-earth elements. In: *Chemical Reviews* Bd. 88 (1988), Nr. 1, S. 93–107
- [MiTa04] MIESSLER, GARY L.; TARR, DONALD A.: *Inorganic chemistry*. 3. Auflage. Aufl. New Delhi : Pearson Education, 2004 — ISBN 8129705400 9788129705402
- [MJMJ94] MALINOWSKI, M.; JOUBERT, M. F.; MAHIOU, R.; JACQUIER, B.: Visible laser emission of Pr3+ in various hosts. In: *Le Journal de Physique IV* Bd. 04 (1994), Nr. C4, S. C4–541–C4–544
- [MKLK03] MAKHOV, V. N.; KHAIDUKOV, N. M.; LO, D.; KIRM, M.; ZIMMERER, G.: Spectroscopic properties of Pr3+ luminescence in complex fluoride crystals. In: *Journal of Luminescence* Bd. 102–103 (2003), S. 638–643
- [MüPe95] MÜLLER, J. -H. ; PETZEL, T.: High-temperature X-ray diffraction study of the rhombohedral-cubic phase transition of ROF with R=Y, La, Pr, Nd, Sm and Er. In: *Journal of Alloys and Compounds* Bd. 224 (1995), Nr. 1, S. 18–21
- [MüPH97] MÜLLER, J. -H.; PETZEL, T.; HORMANN, B.: Phase study of the binary system Lu2O3-LuF3 in the temperature range 1000–1750 K. In: *Thermochimica Acta* Bd. 298 (1997), Nr. 1–2, S. 109–114
- [NaPF00] NAKAMURA, SHUJI ; PEARTON, STEPHEN ; FASOL, GERHARD: *The Blue Laser Diode: The Complete Story* : Springer, 2000 ISBN 9783540665052
- [NVSB08] NACCACHE, R.; VETRONE, F.; SPEGHINI, A.; BETTINELLI, M.; CAPOBIANCO, J. A.: Cross-Relaxation and Upconversion Processes in Pr3+ Singly Doped and Pr3+/Yb3+ Codoped Nanocrystalline Gd3Ga5O12 : The Sensitizer/Activator Relationship. In: *Journal of physical chemistry*. C Bd. 112 (2008), Nr. 20, S. 7750–7756
- [OsHM02] OSKAM, K. D; HOUTEPEN, A. J; MEIJERINK, A: Site selective 4f5d spectroscopy of CaF2 : Pr3+. In: *Journal of Luminescence* Bd. 97 (2002), Nr. 2, S. 107–114
- [Papp76] PAPPALARDO, R.: Calculated quantum yields for photon-cascade emission (PCE) for Pr3+ and Tm3+ in fluoride hosts. In: *Journal of Luminescence* Bd. 14 (1976), Nr. 3, S. 159–193
- [Para10] PARAVIA, MARK: *Effizienter Betrieb von Xenon-Excimer-Entladungen bei hoher Leistungsdichte* : KIT Scientific Publishing, 2010 — ISBN 9783866445017
- [PiDH74] PIPER, W. W.; DELUCA, J. A.; HAM, F. S.: Cascade fluorescent decay in Pr3+doped fluorides: Achievement of a quantum yield greater than unity for emission of visible light. In: *Journal of Luminescence* Bd. 8 (1974), Nr. 4, S. 344–348

- [PoSM99] PORCHER, PIERRE ; SANTOS, MARCOS COUTO DOS ; MALTA, OSCAR: Relationship between phenomenological crystal field parameters and the crystal structure: The simple overlap model. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* Bd. 1 (1999), Nr. 3, S. 397–405
- [RaMc09] RAZEGHI, M.; MCCLINTOCK, R.: A review of III-nitride research at the Center for Quantum Devices. In: *Journal of Crystal Growth* Bd. 311 (2009), Nr. 10, S. 3067–3074
- [RaSe77] RAJESHWAR, KRISHNAN; SECCO, ETALO A.: Ammonium fluorolanthanates: solid state synthesis, infrared spectral and X-ray diffraction data. In: *Canadian Journal of Chemistry* Bd. 55 (1977), Nr. 14, S. 2620–2627
- [RAVD12] ROLLET, ANNE-LAURE ; ALLIX, MATHIEU ; VERON, EMMANUEL ; DESCHAMPS, MICHAEL ; MONTOUILLOUT, VALÉRIE ; SUCHOMEL, MATTHEW R. ; SUARD, EMMANUELLE ; BARRE, MAUD ; U. A.: Synthesis and Structure Resolution of RbLaF4. In: *Inorganic Chemistry* Bd. 51 (2012), Nr. 4, S. 2272–2282
- [Ried99] RIEDEL, ERWIN: Anorganische Chemie. Berlin; New York : De Gruyter, 1999 ISBN 311016602X 9783110166026
- [RMVG11] RENERO-LECUNA, C.; MARTÍN-RODRÍGUEZ, R.; VALIENTE, R.; GONZÁLEZ, J.; RODRÍGUEZ, F.; KRÄMER, K. W.; GÜDEL, H. U.: Origin of the High Upconversion Green Luminescence Efficiency in β-NaYF4:2%Er3+,20%Yb3+. In: Chemistry of Materials Bd. 23 (2011), Nr. 15, S. 3442–3448
- [Rond08] RONDA, CEES: Luminescence: from theory to applications. Weinheim : Wiley-VCH, 2008 — ISBN 9783527314027 3527314024
- [RWSB80] RENFRO, G. M.; WINDSCHEIF, J. C.; SIBLEY, W. A.; BELT, R. F.: Optical transitions of Pr3+ and Er3+ ions in LiYF4. In: *Journal of Luminescence* Bd. 22 (1980), Nr. 1, S. 51–68
- [SaMu03] SALVERMOSER, M.; MURNICK, D. E.: Efficient, stable, corona discharge 172 nm xenon excimer light source. In: *Journal of Applied Physics* Bd. 94 (2003), Nr. 6, S. 3722–3731
- [Shan76] SHANNON, R. D.: Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. In: *Acta Crystallographica Section A* Bd. 32 (1976), Nr. 5, S. 751–767
- [Shin04] SHINOBU FUJIHARA, SHINNOSUKE KOJI: Phase-Selective Pyrolysis and Pr3 Luminescence in a YF3–Y2O3 System from a Single-Source Precursor. In: *Journal of the American Ceramic Society* Bd. 87 (2004), Nr. 9, S. 1659 – 1662
- [SoBJ74] SOMMERDIJK, J. L. ; BRIL, A. ; DE JAGER, A. W.: Two photon luminescence with ultraviolet excitation of trivalent praseodymium. In: *Journal of Luminescence* Bd. 8 (1974), Nr. 4, S. 341–343
- [SoOT06] SOSNIN, EDWARD A.; OPPENLÄNDER, THOMAS; TARASENKO, VICTOR F.: Applications of capacitive and barrier discharge excilamps in photoscience. In: Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews Bd. 7

(2006), Nr. 4, S. 145-163

- [SrBe97] SRIVASTAVA, A. M.; BEERS, W. W.: Luminescence of Pr3+ in SrAl12O19: Observation of two photon luminescence in oxide lattice. In: *Journal of Luminescence* Bd. 71 (1997), Nr. 4, S. 285–290
- [SrDB96] SRIVASTAVA, A. M.; DOUGHTY, D. A.; BEERS, W. W.: Photon Cascade Luminescence of Pr3+ in LaMgB5O10. In: *ChemInform* Bd. 28 (1996), Nr. 14, S. 4113–4116
- [SrDB97] SRIVASTAVA, A. M. ; DOUGHTY, D. A. ; BEERS, W. W.: On the vacuumultraviolet excited luminescence of Pr3+ in LaB3O6. In: *Journal of the Electrochemical Society* Bd. 144 (1997), Nr. 7, S. L190–L192
- [SSPJ05] SANLOUP, CHRYSTÈLE ; SCHMIDT, BURKHARD C. ; PEREZ, EVA MARIA CHAMORRO ; JAMBON, ALBERT ; GREGORYANZ, EUGENE ; MEZOUAR, MOHAMED: Retention of Xenon in Quartz and Earth's Missing Xenon. In: Science Bd. 310 (2005), Nr. 5751, S. 1174–1177. — PMID: 16293758
- [SYWW11] SU, JING ; YANG, XIAO-FENG ; WANG, LING ; WANG, CHU-QIN ; JI, YU-QING: Preparation, structure and optical properties of Pr:Gd2O3 phosphor. In: *Materials Letters* Bd. 65 (2011), Nr. 19–20, S. 2852–2854
- [TaKM06] TANIYASU, YOSHITAKA ; KASU, MAKOTO ; MAKIMOTO, TOSHIKI: An aluminium nitride light-emitting diode with a wavelength of 210 nanometres. In: *Nature* Bd. 441 (2006), Nr. 7091, S. 325–328
- [TaLF94] TAOUDI, A.; LAVAL, J. P.; FRIT, B.: Synthesis and crystal structure of three new rare earth oxyfluorides related to baddeleyite [LnOF; Ln=Tm,Yb,Lu]. In: *Materials Research Bulletin* Bd. 29 (1994), Nr. 11, S. 1137–1147
- [TBPK70] THOMA, ROY E. ; BRUNTON, GEORGE D. ; PENNEMAN, ROBERT A. ; KEENAN, THOMAS K.: Equilibrium relations and crystal structure of lithium fluorolanthanate phases. In: *Inorganic Chemistry* Bd. 9 (1970), Nr. 5, S. 1096– 1101
- [TFSF11] TANAKA, HIDEHIKO ; FURUYA, YUKI ; SUGIYAMA, MAKOTO ; FUJIMOTO, YUTAKA ; CHANI, VALERY ; YOKOTA, YUUI ; YANAGIDA, TAKAYUKI ; KAWAZOE, YOSHIYUKI ; U. A.: Growth of high-temperature phase KLu2F7 single crystals using quenching process. In: *Journal of Crystal Growth* Bd. 318 (2011), Nr. 1, S. 916–919
- [ThBr66] THOMA, R. E.; BRUNTON, G. D.: Equilibrium Dimorphism of the Lanthanide Trifluorides. In: *Inorganic Chemistry* Bd. 5 (1966), Nr. 11, S. 1937–1939
- [ThIH66] THOMA, R. E.; INSLEY, H.; HEBERT, G. M.: The Sodium Fluoride-Lanthanide Trifluoride Systems. In: *Inorganic Chemistry* Bd. 5 (1966), Nr. 7, S. 1222–1229
- [THIW63] THOMA, R. E.; HEBERT, G. M.; INSLEY, H.; WEAVER, C. F.: Phase Equilibria in the System Sodium Fluoride-Yttrium Fluoride. In: *Inorganic Chemistry* Bd. 2 (1963), Nr. 5, S. 1005–1012

- [TKBW05] TYAGI, A. K.; KÖHLER, J.; BALOG, P.; WEBER, J.: Syntheses and structures of Li3ScF6 and high pressure LiScF4–, luminescence properties of LiScF4, a new phase in the system LiF–ScF3. In: *Journal of Solid State Chemistry* Bd. 178 (2005), Nr. 9, S. 2620–2625
- [ToNu05] TOBISKA, W. KENT; NUSINOV, ANATOLIY A.: Status of ISO draft international standard for determining solar irradiances (DIS 21348). In: *J. Adv. Space Research* (2005)
- [TrLi12] TRESHCHALOV, A. B. ; LISSOVSKI, A. A.: Multi-band spectral structure and kinetics of the third continua in Ar, Kr and Xe gases excited by a pulsed discharge. In: *The European Physical Journal D* Bd. 66 (2012), Nr. 4, S. 1–9
- [Tsuc38a] TSUCHIDA, RYUTARO: Absorption Spectra of Coordination Compounds. I. In: Bulletin of The Chemical Society of Japan - BULL CHEM SOC JPN Bd. 13 (1938), Nr. 5, S. 388–400
- [Tsuc38b] TSUCHIDA, RYUTARO: Absorption Spectra of Coordination Compounds. II. In: Bulletin of The Chemical Society of Japan - BULL CHEM SOC JPN Bd. 13 (1938), Nr. 6, S. 436–450
- [Tyag95] TYAGI, A. K.: Role of size of rare earth ion in the homogeneity range of REF3-RE2O3 (RE = La, Nd, Y) systems. In: *Journal of Materials Science Letters* Bd. 14 (1995), Nr. 21, S. 1502–1504
- [Urba53] URBACH, FRANZ: The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids. In: *Physical Review* Bd. 92 (1953), Nr. 5, S. 1324–1324
- [VPFT12] VERONESI, S.; PARISI, D.; FAORO, R.; TONELLI, M.: Excitation and temperature dependence of the manifolds emission in single crystal. In: *Journal of Luminescence* Bd. 132 (2012), Nr. 9, S. 2307–2311
- [WDOM99] WEGH, RENÉ T. ; DONKER, HARRY ; OSKAM, KOENRAAD D. ; MEIJERINK, ANDRIES: Visible Quantum Cutting in LiGdF4:Eu3+ Through Downconversion. In: Science Bd. 283 (1999), Nr. 5402, S. 663–666. — PMID: 9924020
- [Webe02] WEBER, MARVIN J.: Handbook of Optical Materials : CRC Press, 2002 ISBN 9781420050196
- [WeDM88] WEIDLEIN, JOHANN ; DEHNICKE, KURT ; MÜLLER, ULRICH: Schwingungsspektroskopie: eine Einführung : Georg Thieme Verlag, 1988 — ISBN 9783136251027
- [WeLM00] WEGH, R. T. ; VAN LOEF, E. V. D. ; MEIJERINK, A.: Visible quantum cutting via downconversion in LiGdF4 : Er3+, Tb3+ upon Er3+ 4f11→4f105d excitation. In: Journal of Luminescence Bd. 90 (2000), Nr. 3–4, S. 111–122
- [West92] WEST, ANTHONY R.: *Grundlagen der Festkörperchemie* : Wiley, 1992 ISBN 9783527281039
- [WeWK03] WERNER, FRANZ ; WEIL, MATTHIAS ; KUBEL, FRANK: KPrF4. In: Acta

Crystallographica Section E Structure Reports Online Bd. 59 (2003), Nr. 4, S. i47–i49

- [WLCZ11] WANG, LILI; LIU, ZHENYU; CHEN, ZHE; ZHAO, DAN; QIN, GUANSHI; QIN, WEIPING: Upconversion emissions from high-energy states of Eu3+ sensitized by Yb3+ and Ho3+ in ?-NaYF4 microcrystals under 980 nm excitation. In: Optics Express Bd. 19 (2011), Nr. 25, S. 25471–25478
- [WMLH00] WEGH, RENÉ T.; MEIJERINK, ANDRIES; LAMMINMÄKI, RALF-JOHAN; HÖLSÄ, JORMA: Extending Dieke's diagram. In: Journal of Luminescence Bd. 87 (2000), S. 1002–1004
- [YeWe04] YEN, WILLIAM M.; WEBER, MARVIN J.: Inorganic Phosphors: Compositions, Preparation and Optical Properties : CRC Press, 2004 — ISBN 9780203506325
- [Zach48] ZACHARIASEN, W. H.: Double Fluorides of Potassium or Sodium with Uranium, Thorium or Lanthanum. In: *Journal of the American Chemical Society* Bd. 70 (1948), Nr. 6, S. 2147–2151
- [Zach51] ZACHARIASEN, W. H.: Crystal chemical studies of the 5f-series of elements. XIV. Oxyfluorides, XOF. In: *Acta Crystallographica* Bd. 4 (1951), Nr. 3, S. 231–236
- [ZaTe53] ZALKIN, ALLAN; TEMPLETON, D. H.: The Crystal Structures of YF3 and Related Compounds. In: *Journal of the American Chemical Society* Bd. 75 (1953), Nr. 10, S. 2453–2458

10 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1 Sonnenspektrum, terrestrisch und extraterrestrisch [KaSW07]	4
Abb. 2 Absorption der UV-Strahlung in der Erdatmosphäre [00e]	5
Abb. 3 Wirkungsspektrum für die Inaktivierung von Escherichia coli Bakterien (E. coli)	
nach DIN-Norm [00a]	7
Abb. 4 Verteilung der Emissionswellenlängen einer Quecksilber-Niederdruck- (oben)	
und einer Quecksilber-Mitteldruck Entladungslampe (unten) im	
Wellenlängenbereich zwischen 200 und 800 nm	9
Abb. 5 Bauweise einer DBE-Excimerentladungslampe in zylindrischer Form [Koge90]	11
Abb. 6 Emissionswellenlängen der LEDs aus dem Mischkristallsystem AlN-GaN	
[RaMc09]	14
Abb. 7 Elektronische Übergänge von einem Xenon-Excimer [Para10]	16
Abb. 8 Verteilung der Emissionswellenlängen relevanter Übergänge einer Xenon-	
Excimerentladung bei 300 mbar Fülldruck [BMMB08]	16
Abb. 9 Keimtötungseffizienz eines perfekten Lampenspektrums mit einer einzelnen	
Emissionswellenlänge bei 265 nm	21
Abb. 10 Keimtötungseffizienz einer Quecksilber-Niederdruck-Entladungslampe	21
Abb. 11 Termschema von einem freien Praseodym(III)-Ion	23
Abb. 12 Thermische Analyse (DTA/TG-Messungen) von Pr ₆ O ₁₁	25
Abb. 13 Termschema von trivalentem Praseodym, niedrigstes Energieniveau der	
[Xe]4f ¹ 5d ¹ -Konfiguration oberhalb (links) und unterhalb (rechts) des	
¹ S ₀ -Energieniveaus	26
Abb. 14 Kristallfeldaufspaltung der 5d-Orbitale in Anhängigkeit der Symmetrie und	
Koordinationszahl [Bers10]	27
Abb. 15 Zwei Arten von Cross-Relaxation in trivalentem Praseodym [NVSB08]	30
Abb. 16 Mögliche Modelle zur Erklärung von Photo-Cascaden-Emission nach	
[WDOM99]	32
Abb. 17 Termschema von Pr ³⁺ mit Photo-Cascaden Emission	33
Abb.18 Thermische Analyse (DTA/TG-Messungen) von AlF ₃ · 3 H ₂ O	38
Abb. 19 Aufbau des Abschreckversuchs	41
Abb. 20 Strukturbilder von MgF ₂ (links) und CaF ₂ (rechts)	47
Abb. 21 Röntgenpulverdiffraktogramme von MgF ₂ :Pr ³⁺ ,Li ⁺ (1,0%),	
$CaF_2:Pr^{3+},Na^+(1,0\%), SrF_2:Pr^{3+},Na^+(1,0\%) und BaF_2:Pr^{3+},Na^+(1,0\%) nach der$	

Präzipitationsmethode	49
Abb. 22 Lumineszenzspektren von MgF ₂ :Pr ³⁺ ,Li ⁺ (1,0%), CaF ₂ :Pr ³⁺ ,Na ⁺ (1,0%),	
SrF ₂ :Pr ³⁺ ,Na ⁺ (1,0%) und BaF ₂ :Pr ³⁺ ,Na ⁺ (1,0%) nach der Präzipitationsmethode	
und sintern bei 900 °C für 4 h	51
Abb. 23 Relation der Energiezustände des Aktivators in den kubischen Phasen von	
$CaF_2:Pr^{3+},Na^+(1,0\%), SrF_2:Pr^{3+},Na^+(1,0\%) und BaF_2:Pr^{3+},Na^+(1,0\%)$	54
Abb. 24 Vergleich der Anregungs- (oben) und Emissionsspektren (unten) von	
$CaF_2:Pr^{3+},Na^+(1,0\%), SrF_2:Pr^{3+},Na^+(1,0\%) und BaF_2:Pr^{3+},Na^+(1,0\%)$ nach der	
Präzipitationsmethode und sintern bei 900 °C für 4 h	55
Abb. 25 Vergleich der Emissionsspektren bei unterschiedlichen	
Anregungswellenlängen von SrF_2 : Pr^{3+} , $Na^+(1,0\%)$ nach der	
Präzipitationsmethode und sintern bei 900 °C für 4 h	56
Abb. 26 Phasenübersicht von LnF_3 (mit $Ln = La-Lu$ und Y) Die LaF_3 -Phase ist hier	
noch als hexagonale Phase beschrieben, da die richtige Bestimmung der	
trigonalen Phase erst später erfolgte. [ThBr66]	58
Abb. 27 Strukturbilder von LaF ₃ (links) und YF ₃ (rechts)	59
Abb. 28 Röntgenpulverdiffraktogramme von den trigonalen β -Phasen von	
$LaF_3:Pr^{3+}(1,0\%)$ und PrF_3 und den orthorhombischen β -Phasen von	
GdF ₃ :Pr ³⁺ (1,0%), YF ₃ :Pr ³⁺ (1,0%) und LuF ₃ :Pr ³⁺ (1,0%) nach der	
Präzipitationsmethode	62
Abb. 29 Thermische Analyse (DTA/TG-Messungen) von NH ₄ Y ₃ F ₁₀	63
Abb. 30 Thermische Analyse (DTA/TG-Messungen) von NH ₄ Lu ₂ F ₇	64
Abb. 31 Lumineszenzspektren von den trigonalen β -Phasen von LaF ₃ :Pr ³⁺ (1,0%) und	
PrF_3 und den orthorhombischen β -Phasen von GdF_3 : $Pr^{3+}(1,0\%)$,	
YF_3 : $Pr^{3+}(1,0\%)$ und LuF_3 : $Pr^{3+}(1,0\%)$ nach der Präzipitationsmethode und	
sintern bei 900 °C für 4 h	66
Abb. 32 Relation der Energiezustände des Aktivators in den trigonalen β-Phasen von	
LaF ₃ :Pr ³⁺ (1,0%) und PrF ₃ und in den orthorhombischen β -Phasen von	
$GdF_3:Pr^{3+}(1,0\%), YF_3:Pr^{3+}(1,0\%) und LuF_3:Pr^{3+}(1,0\%)$	68
Abb. 33 Vergleich der Anregungsspektren von der orthorhombischen β-Phase von	
GdF_3 : $Pr^{3+}(1,0\%)$ bei unterschiedlichen Emissionslinien nach der	
Präzipitationsmethode und sintern bei 900 °C für 4 h	70
Abb. 34 Vergleich der Anregungs- (oben) und Emissionsspektren (unten) von den	

trigonalen β -Phasen von LaF ₃ :Pr ³⁺ (1,0%) und PrF ₃ und den orthorhombischen	
β-Phasen von GdF ₃ :Pr ³⁺ (1,0%), YF ₃ :Pr ³⁺ (1,0%) und LuF ₃ :Pr ³⁺ (1,0%) nach der	
Präzipitationsmethode und sintern bei 900 °C für 4 h	71
Abb. 35 Phasendiagramm von LiF-LnF ₃ (mit Ln = La-Lu und Y) [TBPK70]7	74
Abb. 36 Strukturbild von LiYF ₄	75
Abb. 37 Röntgenpulverdiffraktogramme von LiGdF ₄ :Pr ³⁺ (1,0%), LiYF ₄ :Pr ³⁺ (1,0%) und	
LiLuF ₄ :Pr ³⁺ (1,0%) nach der Festkörpersynthese	77
Abb. 38 Lumineszenzspektren von LiGdF ₄ :Pr ³⁺ (1,0%), LiYF ₄ :Pr ³⁺ (1,0%) und	
LiLuF ₄ :Pr ³⁺ (1,0%) nach der Festkörpersynthese	78
Abb. 39 Relation der Energiezustände des Aktivators in den tetragonalen Phasen von	
LiGdF ₄ :Pr ³⁺ (1,0%), LiYF ₄ :Pr ³⁺ (1,0%) und LiLuF ₄ :Pr ³⁺ (1,0%)	30
Abb. 40 Vergleich der Anregungsspektren von LiGdF ₄ :Pr ³⁺ (1,0%) bei unterschiedlichen	
Emissionswellenlängen nach der Festkörpersynthese	31
Abb. 41 Vergleich der Anregungs- (oben) und Emissionsspektren (unten) von	
LiGdF ₄ : $Pr^{3+}(1,0\%)$, LiYF ₄ : $Pr^{3+}(1,0\%)$ und LiLuF ₄ : $Pr^{3+}(1,0\%)$ nach der	
Festkörpersynthese	33
Abb. 42 Phasendiagramm von NaF-LnF ₃ (mit Ln = La-Lu und Y) [ThIH66]	35
Abb. 43 Strukturbild von NaLaF ₄ (Hexagonal)	35
Abb. 44 Phasendiagramm von NaF-YF ₃ [THIW63]	37
Abb. 45 Thermische Analyse (DTA-Messung) einer NaYF ₄ -Probe über den	
Phasenumwandlungspunkt hinweg (aufheizen: rot und abkühlen: grün)	37
Abb. 46 Strukturbild von NaYF ₄ (Kubisch)	38
Abb. 47 Röntgenpulverdiffraktogramme von den hexagonalen β -Phasen von	
$NaLaF_4:Pr^{3+}(1,0\%)$, $NaPrF_4$, $NaGdF_4:Pr^{3+}(1,0\%)$ und $NaYF_4:Pr^{3+}(1,0\%)$ und	
der kubischen α -Phase von NaLuF ₄ :Pr ³⁺ (1,0%) nach der Festkörpersynthese)1
Abb. 48 Röntgenpulverdiffraktogramme von den kubischen α -Phasen von NaPrF ₄ ,	
NaGdF ₄ , NaYF ₄ und NaLuF ₄ nach der Präzipitationsmethode)3
Abb. 49 Röntgenpulverdiffraktogramm von NaLaF ₄ nach der Präzipitationsmethode9)4
Abb. 50 Röntgenpulverdiffraktogramme von NaPrF4 und NaYF4 aus den	
Abschreckversuchen (* beschreiben die kubischen α -Phasen))5
Abb. 51 Röntgenpulverdiffraktogramme von der Na _x Y _v F _z -Mischungsreihe nach der	
Festkörpersynthese	97
Abb. 52 Röntgenpulverdiffraktogramme von Na5Pr9F32, Na5Gd9F32, Na5Y9F32 und	

Na ₅ Lu ₉ F ₃₂ nach der Festkörpersynthese	99
Abb. 53 Lumineszenzspektren von den hexagonalen β -Phasen von NaLaF ₄ :Pr ³⁺ (1,0%),	
NaPrF ₄ , NaGdF ₄ :Pr ³⁺ (1,0%), NaYF ₄ :Pr ³⁺ (1,0%) und der kubischen α -Phase	
von NaLuF ₄ :Pr ³⁺ (1,0%) nach der Festkörpersynthese	101
Abb. 54 Relation der Energiezustände des Aktivators in den hexagonalen β-Phasen von	
NaLaF ₄ :Pr ³⁺ (1,0%), NaPrF ₄ , NaGdF ₄ :Pr ³⁺ (1,0%), NaYF ₄ :Pr ³⁺ (1,0%) und in der	-
kubischen α -Phase von NaLuF ₄ :Pr ³⁺ (1,0%)	103
Abb. 55 Vergleich der Anregungsspektren von der hexagonalen β-Phase von	
NaGdF ₄ :Pr ³⁺ (1,0%) bei unterschiedlichen Emissionswellenlängen nach der	
Festkörpersynthese	105
Abb. 56 Vergleich der Anregungs- (oben) und Emissionsspektren (unten) von den	
hexagonalen β-Phasen von NaLaF ₄ :Pr ³⁺ (1,0%), NaPrF ₄ , NaGdF ₄ :Pr ³⁺ (1,0%),	
NaYF ₄ :Pr ³⁺ (1,0%) und der kubischen α -Phase von NaLuF ₄ :Pr ³⁺ (1,0%) nach	
der Festkörpersynthese	106
Abb. 57 Vergleich der Anregungsspektren (oben) und der Emissionsspektren (unten)	
von der kubischen α -Phase von NaLuF ₄ :Pr ³⁺ (1,0%) nach der	
Festkörpersynthese	108
Abb. 58 Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von den hexagonalen β-Phasen	
und den kubischen α -Phasen von NaYF ₄ :Pr ³⁺ (1,0%) und NaLuF ₄ :Pr ³⁺ (1,0%)	
nach der Mikrowellensynthese	109
Abb. 59 Vergleich der Anregungs- (links) und Emissionsspektren (rechts) von den	
hexagonalen β -Phasen und den kubischen α -Phasen von NaYF ₄ :Pr ³⁺ (1,0%)	
und NaLuF ₄ :Pr ³⁺ (1,0%) nach der Mikrowellensynthese	110
Abb. 60 Relation der Energiezustände des Aktivators in den hexagonalen β-Phasen und	
in den kubischen α -Phasen von NaLnF ₄ :Pr ³⁺ (1,0%) (Ln = Y, Lu)	111
Abb. 61 Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von der Konzentrationsreihe	
$Na(La_{1-x}Pr_x)F_4$ nach der Festkörpersynthese	113
Abb. 62 Vergleich der Reflexionsspektren (oben) und der Anregungsspektren (unten)	
von der Konzentrationsreihe Na(La _{1-x} Pr _x)F ₄ nach der Festkörpersynthese	114
Abb. 63 Vergleich der Emissionsspektren (oben) und der Integrale der	
Emissionsspektren (unten) von der Konzentrationsreihe Na(La _{1-x} Pr _x)F ₄ nach	
der Festkörpersynthese mit dem Standard BAM:Eu (Philips U716)	116
Abb. 64 Vergleich der Emissionsspektren: ${}^{1}S_{0} \rightarrow {}^{1}I_{6}$ Übergang (oben) und ${}^{3}P_{J} \rightarrow {}^{3}H_{6}$	

Übergang (unten) im Detail	117
Abb. 65 Lumineszenzlebensdauermessungen der Na(La _{1-x} Pr _x)F ₄ -Konzentrationsreihe	
bei der Emission von 406 nm $({}^{1}S_{0} \rightarrow {}^{1}I_{6})$	118
Abb. 66 Lumineszenzlebensdauermessungen der Na(La _{1-x} Pr _x)F ₄ -Konzentrationsreihe	
bei der Emission von 609 nm $({}^{3}P_{J} \rightarrow {}^{3}H_{6})$	119
Abb. 67 Strukturbilder von KLaF4 (Orthorhombisch, links) und KYF4 (Trigonal, rechts).	121
Abb. 68 Phasendiagramm von KF-CeF ₃ [BGBH71]	123
Abb. 69 Thermische Analyse (DTA-Messung) einer KLaF ₄ -Probe über den	
Phasenumwandlungspunkt hinweg (aufheizen: rot und abkühlen: grün)	123
Abb. 70 Strukturbild von KLaF4 (Kubisch)	124
Abb. 71 Strukturbild von KLaF4 (Hexagonal)	125
Abb. 72 Phasendiagramm von KF-YF ₃ [CLPL93]	126
Abb. 73 Röntgenpulverdiffraktogramme von den orthorhombischen β -Phasen von	
KLaF ₄ :Pr ³⁺ (1,0%), KPrF ₄ und KGdF ₄ :Pr ³⁺ (1,0%) und den trigonalen Phasen	
von KYF ₄ : $Pr^{3+}(1,0\%)$ und KLuF ₄ : $Pr^{3+}(1,0\%)$ nach der Festkörpersynthese	129
Abb. 74 Röntgenpulverdiffraktogramme von den kubischen α -Phasen von KLaF ₄ ,	
KPrF ₄ , KGdF ₄ , KYF ₄ und KLuF ₄ nach der Präzipitationsmethode	131
Abb. 75 Röntgenpulverdiffraktogramme von KLaF4, KPrF4 und KYF4 aus den	
Abschreckversuchen (* beschreiben die kubischen α -Phasen)	133
Abb. 76 Röntgenpulverdiffraktogramme von K5La9F32, K5Pr9F32, K5Gd9F32, K5Y9F32	
und K5Lu9F32 nach der Festkörpersynthese	136
Abb. 77 Lumineszenzspektren von den orthorhombischen β -Phasen von	
KLaF ₄ :Pr ³⁺ (1,0%), KPrF ₄ und KGdF ₄ :Pr ³⁺ (1,0%) und den trigonalen Phasen	
von KYF ₄ : $Pr^{3+}(1,0\%)$ und KLuF ₄ : $Pr^{3+}(1,0\%)$ nach der Festkörpersynthese	139
Abb. 78 Relation der Energiezustände des Aktivators in den orthorhombischen	
β-Phasen von KLaF ₄ :Pr ³⁺ (1,0%), KPrF ₄ und KGdF ₄ :Pr ³⁺ (1,0%) und in den	
trigonalen Phasen von KYF ₄ : $Pr^{3+}(1,0\%)$ und KLuF ₄ : $Pr^{3+}(1,0\%)$	141
Abb. 79 Vergleich der Anregungsspektren von der orthorhombischen β-Phase von	
KGdF ₄ :Pr ³⁺ (1,0%) bei unterschiedlichen Emissionswellenlängen nach der	
Festkörpersynthese	143
Abb. 80 Vergleich der Anregungs- (oben) und Emissionsspektren (unten) von den	
orthorhombischen β -Phasen von KLaF ₄ :Pr ³⁺ (1,0%), KPrF ₄ und	
KGdF ₄ : $Pr^{3+}(1,0\%)$ und den trigonalen Phasen von KYF ₄ : $Pr^{3+}(1,0\%)$ und	

KLuF ₄ :Pr ³⁺ (1,0%) nach der Festkörpersynthese	145
Abb. 81 Strukturbild von RbLaF4	147
Abb. 82 Röntgenpulverdiffraktogramme von RbLaF ₄ :Pr ³⁺ (1,0%) und RbPrF ₄ nach der	
Festkörpersynthese	148
Abb. 83 Lumineszenzspektren von RbLaF ₄ :Pr ³⁺ (1,0%) und RbPrF ₄ nach der	
Festkörpersynthese	149
Abb. 84 Relation der Energiezustände des Aktivators in den orthorhombischen Phasen	
von RbLaF ₄ : $Pr^{3+}(1,0\%)$ und RbPrF ₄	151
Abb. 85 Vergleich der Anregungs- (oben) und Emissionsspektren (unten) von	
RbLaF ₄ :Pr ³⁺ (1,0%) und RbPrF ₄ nach der Festkörpersynthese	152
Abb. 86 Phasenbildung in LaO _{1-x} F _{1+2x} [Ferg97]	154
Abb. 87 Strukturbild von LaOF (Tetragonal)	155
Abb. 88 Strukturbild von LaOF (Trigonal)	156
Abb. 89 Röntgenpulverdiffraktogramme von den tetragonalen β -Phasen von	
LaOF: $Pr^{3+}(1,0\%)$ und PrOF, den trigonalen β -Phasen von GdOF: $Pr^{3+}(1,0\%)$	
und YOF:Pr ³⁺ (1,0%) und der monoklinen Phase von LuOF:Pr ³⁺ (1,0%) nach	
der Festkörpersynthese	158
Abb. 90 Lumineszenzspektren von den tetragonalen β -Phasen von LaOF:Pr ³⁺ (1,0%)	
und PrOF, den trigonalen β -Phasen von GdOF:Pr ³⁺ (1,0%) und YOF:Pr ³⁺ (1,0%)	
und der monoklinen Phase von LuOF:Pr ³⁺ (1,0%) nach der Festkörpersynthese	160
Abb. 91 Relation der Energiezustände des Aktivators in den tetragonalen β-Phase von	
LaOF: $Pr^{3+}(1,0\%)$, in den trigonalen β -Phasen von GdOF: $Pr^{3+}(1,0\%)$ und	
$YOF:Pr^{3+}(1,0\%)$ und in der monoklinen Phase von LuOF: $Pr^{3+}(1,0\%)$	163
Abb. 92 Vergleich der Anregungs- (oben) und Emissionsspektren (unten) von den	
tetragonalen β -Phasen von LaOF:Pr ³⁺ (1,0%) und PrOF, den trigonalen β -	
Phasen von GdOF: $Pr^{3+}(1,0\%)$ und YOF: $Pr^{3+}(1,0\%)$ und der monoklinen Phase	
von LuOF:Pr ³⁺ (1,0%) nach der Festkörpersynthese	165
Abb. 93 Strukturbilder von La ₂ O ₃ (links) und Y ₂ O ₃ (rechts)	167
Abb. 94 Relation der Energiezustände des Aktivators in den trigonalen Phase von	
La ₂ O ₃ :Pr ³⁺ und in den kubischen Phasen von Gd ₂ O ₃ :Pr ³⁺ , Y ₂ O ₃ :Pr ³⁺ und	
Lu ₂ O ₃ :Pr ³⁺ nach Literaturwerten [DJAL11, Dore00a, MeMB95, SYWW11]	169
Abb. 95 Vergleich des Wirkungsspektrum zur Inaktivierung von E. coli Bakterien mit	
dem Emissionsspektrum der Probe CaF ₂ :Pr ³⁺ ,Na ⁺ (1,0%)	170

11 Tabellenverzeichnis

Tab.1 Unterteilung der Ultraviolettstrahlung nach DIN-Norm [00d]	3
Tab. 2 Unterteilung der Ultraviolettstrahlung nach ISO [ToNu05]	3
Tab. 3 Einige Photobiologische Wirkungen von UV-Strahlung [00a]	6
Tab. 4 Emissionswellenlänge relevanter Excimere- und Exciplexentladungen mit den	
theoretisch erreichbaren Effizienzen [HPML98]	12
Tab. 5 Übersicht über die möglichen Reaktionsschritte bei der elektrischen Anregung	
eines Xenonatoms [JHCW11] in einer Xenon-Excimerentladungslampe	15
Tab. 6 Übersicht über die theoretischen Wirkungsgrade unterschiedlicher	
Konversionslampen	17
Tab. 7 Übersicht über einige bekannte UV-Leuchtstoffe und die dazugehörige	
Emissionswellenlänge [YeWe04]	20
Tab. 8 Standardpotentiale gemessen gegen eine Standard-Wasserstoff-Elektrode bei	
25 °C und 1013 hPa (Normalbedingungen) [Meye88]	24
Tab. 9 Einfluss des nephelauxetischen Effekts einiger Anionen unter Berücksichtigung	
der EN-Werte und der Anionenradien (Angabe in pm) [Ried99, Shan76]	26
Tab. 10 Kristallfeldaufspaltung in Anhängigkeit von der Koordination [Bers10]	28
Tab. 11 Niedrigstes Energieniveau der [Xe]4f ⁿ⁻¹ 5d ¹ -Konfiguration der freien	
Aktivatoren aller Lanthanoide (ohne Promethium) [Dore00a]	34
Tab.12 Löslichkeiten der Alkalimetallfluoride [Webe02]	40
Tab. 13 Übersicht Koordinationszahl zu Radienquotient [Ried99]	47
Tab. 14 Strukturtypen und -daten der Erdalkalimetallfluoride [West92]	47
Tab. 15 Übersicht über die Kationenradien der binären Erdalkalimetallfluoride im	
Vergleich zu Praseodym [Shan76]	52
Tab. 16 Lumineszenzübergänge und Wellenlängen von CaF_2 : Pr^{3+} , $Na^+(1,0\%)$,	
SrF_2 : Pr^{3+} , $Na^+(1,0\%)$ und BaF_2 : Pr^{3+} , $Na^+(1,0\%)$ nach der Präzipitationsmethode	
und 900 °C für 4 h im Vergleich	57
Tab. 17 Strukturtypen und -daten der Seltenerdfluoride in den jeweiligen β -Phasen	
[DiPa05, ZaTe53]	59
Tab. 18 Übersicht über die Kationenradien der Seltenerdfluoride [Shan76]	60
Tab. 19 Lumineszenzübergänge und Wellenlängen von den trigonalen β-Phasen von	
LaF ₃ :Pr ³⁺ (1,0%) und PrF ₃ und den orthorhombischen β -Phasen von	
YF ₃ :Pr ³⁺ (1,0%) und LuF ₃ :Pr ³⁺ (1,0%) nach der Präzipitationsmethode und	

900 °C für 4 h	73
Tab. 20 Strukturtypen und -daten der Lithium-Seltenerdfluoride [KeSc65]	75
Tab. 21 Lumineszenzübergänge und Wellenlängen von LiYF ₄ :Pr ³⁺ (1,0%) und	
LiLuF ₄ :Pr ³⁺ (1,0%) nach der Festkörpersynthese im Vergleich	84
Tab. 22 Strukturtypen und -daten der Natrium-Seltenerdfluoride in den hexagonalen	
β-Phasen [ThIH66]	86
Tab. 23 Strukturtypen und -daten der Natrium-Seltenerdfluoride in den kubischen	
α-Phasen [ThIH66, THIW63]	89
Tab. 24 Lumineszenzübergänge und Wellenlängen von den hexagonalen β -Phasen von	
NaLaF ₄ :Pr ³⁺ (1,0%), NaPrF ₄ und NaYF ₄ :Pr ³⁺ (1,0%) und der kubischen α -Phase	
von NaLuF ₄ :Pr ³⁺ (1,0%) nach der Festkörpersynthese	112
Tab. 25 Interne Quanteneffizienzen der Na(La _{1-x} Pr _x)F ₄ -Konzentrationsreihe	120
Tab. 26 Strukturtypen und -daten der Kalium-Seltenerdfluoride in den	
orthorhombischen bzw. trigonalen Phasen [KhFA91]	122
Tab. 27 Strukturtypen und -daten der Kalium-Seltenerdfluoride in den kubischen	
α-Phasen [DZSY09]	125
Tab. 28 Strukturtypen und -daten des Kalium-Lanthanfluorids in der hexagonalen	
β ₁ -Phase [AhPN12]	126
Tab. 29 Lumineszenzübergänge und Wellenlängen von den orthorhombischen β -Phasen	
von KLaF ₄ :Pr ³⁺ (1,0%) und KPrF ₄ und den trigonalen Phasen von	
$KYF_4: Pr^{3+}(1,0\%)$ und $KLuF_4: Pr^{3+}(1,0\%)$ nach der Festkörpersynthese	146
Tab. 30 Strukturtypen und -daten der Rubidium-Seltenerdfluoride [APFV78]	. 147
Tab. 31 Lumineszenzübergänge und Wellenlängen von RbLaF ₄ :Pr ³⁺ (1,0%) und RbPrF ₄	
nach der Festkörpersynthese	153
Tab. 32 Strukturtypen und -daten der Seltenerdoxyfluoride in den tetragonalen β -Phasen	
[Zach51]	155
Tab. 33 Strukturtypen und -daten der Seltenerdoxyfluoride in den trigonalen β -Phasen	
[Zach51]	. 156
Tab. 34 Lumineszenzübergänge und Wellenlängen von der tetragonalen β -Phase von	
LaOF: $Pr^{3+}(1,0\%)$, den trigonalen β -Phasen von GdOF: $Pr^{3+}(1,0\%)$ und	
YOF: $Pr^{3+}(1,0\%)$ und der monoklinen Phase von LuOF: $Pr^{3+}(1,0\%)$ nach der	
Festkörpersynthese	166
Tab. 35 Strukturtypen und -daten der Seltenerdoxide in den trigonalen und kubischen	

Phasen [HiOK03]	. 167
Tab. 36 Lumineszenzübergänge und Wellenlängen von der trigonalen Phase von	
La ₂ O ₃ :Pr ³⁺ und den kubischen Phasen von Gd ₂ O ₃ :Pr ³⁺ , Y ₂ O ₃ :Pr ³⁺ und	
Lu ₂ O ₃ :Pr ³⁺ [DJAL11, Dore00a, MeMB95, SYWW11]	. 168
Tab. 37 Relative Lichtausbeute bei 172 nm und die Keimtötungseffizienz ausgewählter	
Pr ³⁺ -dotierter Leuchtstoffe	. 171
Tab. 38 Lumineszenzübergänge aller Pr ³⁺ -dotierten Fluoride bezogen auf die	
Koordinationszahl im Überblick	. 173

12 Anhänge



12.1 Termschema von Quecksilber



12.2 VUV-Reflexionsspektren der undotierten Seltenerdoxyfluoride



12.3 Emissionsspektren der Seltenerdoxyfluoride (λ_{Ex} ca. 250 nm)





12.4 Erklärung

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

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

Osnabrück, den 10.03.2014

Ort, Datum

Unterschrift

12.5 Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Benjamin Herden
Wohnort	Moritz-Cohen-Straße 14, 48565 Steinfurt
Telefon	
Mail	herden@fh-muenster.de
Geburtsdatum	22. April 1983
Geburtsort	Lemgo
Familienstand	ledig
Hochschulausbildung	
Oktober 2009 - März 2014	Promotion in Kooperation mit der Universität Osnabrück im Fachbereich Biologie/Chemie in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Markus Haase
08. April 2009	Abschlussprüfung zum Master of Science
	Gesamtnote: 1,4
Oktober 2008 - März 2009	Masterarbeit an der Fachhochschule Münster, Labor für Angewandte Materialwissenschaft
	Titel: Neue NIR-Emitter für die In-vivo-Diagnostik
	Betreuer: Prof. Dr. Thomas Jüstel und Dr. Helga Hummel
Oktober 2007 - April 2009	Master-Studium im Fachbereich Chemieingenieurwesen an der Fachhochschule Münster "University of Applied Sciences" in Steinfurt, Studiengang Chemical Engineering, Spezialisierung Applied Chemistry
26. September 2007	Abschlussprüfung zum Diplom-Ingenieur (FH)
	Gesamtnote: 2,1
April 2007 - September 2007	Diplomarbeit in den Philips Forschungslaboratorien Aachen, Abteilung Solid State Lighting
	Titel: Konvertermaterialien auf Basis fluoridischer Wirtsgitter für die Anwendung in blauen Lasern
	Betreuer: Prof. Dr. Thomas Jüstel und Prof. Dr. Cees Ronda
Oktober 2005 - Februar 2006	Praxissemester bei der OSRAM GmbH München, Abteilung für Leuchtstoffforschung
September 2003 - September 2007	Diplom-Studium im Fachbereich Chemieingenieurwesen an der Fachhochschule Münster "University of Applied

	Sciences" in Steinfurt, Fachrichtung Angewandte Materialwissenschaften
Schulausbildung	
1999 - 2002	Engelbert-Kämpfer-Gymnasium in Lemgo Abschluss: Abitur (allgemeine Hochschulreife)
1993 - 1999	Bürgermeister-Gräfer-Realschule in Lemgo Abschluss der zehnten Klasse mit Qualifikation zur gymnasialen Oberstufe (Fachoberschulreife)
1989 - 1993	Grundschule: Ostschule in Lemgo
Praktika, beruflicher Werdegan	g
März 2012 - Februar 2014	Lehrbeauftragter an der Fachhochschule Münster
Oktober 2007 - Februar 2014	Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Fachhochschule Münster, Leber für Angewandte Materialwissenschaft
Oktober 2006 - Februar 2007	Studentische Hilfskraft an der Fachhochschule Münster, Labor für Angewandte Materialwissenschaft
Juli 2006 - September 2006	Airbus Deutschland GmbH, Abteilung Material & Fire Test
Juli 2002 - März 2003	Grundwehrdienst beim 1. ABC- Abwehrbataillon 7 in Höxter
Projektbezogene Arbeiten	
Januar 2011 - Oktober 2013	Mitarbeiter im ZIM-Projekt Medizinische UV- Strahlungsquellen (DBE-Lampe ZIM)
Januar 2010 - Dezember 2012	Mitarbeiter im Projekt UV -C Emitting VUV Phosphors for Dielectric Barrier Xe Excimer Discharge Lamps (T- Tauri)
Juli 2009 - Juni 2011	Mitarbeiter im BMBF-Projekt Transparente keramische

Oktober 2007 - Juli 2010

i 2010 Mitarbeiter im BMBF-Projekt Integrierte Grüne Effiziente Laser (IGEL)

(TraSch)

Lasermedien und adaptive Scheibenlaser-Resonatoren

12.6 Veröffentlichungsübersicht

Journals

2012

 N. Wagner, B. Herden, T. Dierkes, J. Plewa, T. Jüstel, Towards the Preparation of Transparent LuAG:Nd³⁺ Ceramics, J. Europ. Ceram. Soc., Vol. 32, 12, 2012, Page 3085-3098

2013

• B. Herden, J. Nordmann, R. Komban, M. Haase, T. Jüstel, Vaccum-UV Excitation and Visible Luminescence of Nano-Scale and μ -Scale NaLnF₄:Pr³⁺ (Ln = Y, Lu), Opt. Mat., Vol. 35, 12; 2013, Page 2062-2067

2014

• B. Herden, A. Meijerink, F.T. Rabouw, M. Haase, T. Jüstel, On the Efficient Luminescence of β-Na(La_{1-x}Pr_x)F₄, J. of Luminescence, Vol. 146, 2014, Page 302-306

Posterbeiträge

2009

• B. Herden, T. Jüstel, Fluoride Host Lattices doped by Divalent Lanthanides like Sm²⁺, Eu²⁺, and Yb²⁺, Euromat 2009, Glasgow, Scotland, September 2009

2010

- B. Herden, T. Jüstel, On the Host Lattice KY₃F₁₀ Doped by Trivalent Praseodymium as a Transparent Ceramic Laser Material, XIV. ISLS, Prague, Czech Republic, July 2010
- B. Herden, T. Jüstel, On the Host Lattice LiYF₄ Doped by Trivalent Praseodymium as a Transparent Ceramic Laser Material, 6th Laser Ceramic Symposium, Münster, Germany, December 2010
- T. Dierkes, B. Herden, T. Jüstel, On the Host Lattice Lu₃Al₅O₁₂ Doped by Trivalent Neodymium as a Transparent Laser Gain Material, 6th Laser Ceramic Symposium, Münster, Germany, December 2010

2011

• B. Herden, T. Jüstel, On Monodisperse LiYF₄ and LiYF₄:Pr Nanoscale Particles, E-MRS, Strasbourg, France, May 2011

2012

- B. Herden, T. Jüstel, On the Efficient Photoluminescence of MPrF₄, Phosphor Global Summit 2012, Phoenix, AZ, USA, March 2012
- J. Micior, T. Felbeck, B. Herden, M. Bredol, Colloid chemistry and electrophoretic deposition, Bunsentagung 2012, Leipzig, Germany, May 2012
- B. Herden, T. Jüstel, On the Host Lattice NaYF₄ Doped by Various Rare Earth Elements, REEC, Münster, Germany, September 2012
- M. Müller, B. Herden, G. Greuel, T. Jüstel, Novel UV Emitting Phosphors for Gas Discharge Lamps, REEC, Münster, Germany, September 2012

2013

- B. Herden, A. Geschwentner, E. Seelbach, T. Berger, T. Jüstel, UV-Lampen auf Basis einer leuchtstoffkonvertierten Xe-Excimerentladung, DAfP Symposium, Lüdenscheid, Germany, May 2013
- B. Herden, A. Meijerink, F.T. Rabouw, M. Haase, T. Jüstel, On the Efficient Luminescence of β-NaPrF₄, REEC, Münster, Germany, September 2013
- A. Geschwentner, B. Herden, T. Jüstel, New Borate Type UV Phosphors for Xe Excimer Lamps, REEC, Münster, Germany, September 2013

Patente

2011

• Red Emitting Phosphor for Plasma Display Panels and Gas Discharge Lamps (WO2013088300)

Vorträge

2011

- T. Jüstel, B. Herden, A. Kareiva, A. Katelnikovas, Pr³⁺ The Multitasking Ion, 2nd Int. Conf. Rare Earth Materials, Wroclaw, Poland, June 2011
- J. Micior, T. Felbeck, B. Herden, M. Bredol, Influence of electrophoretic deposition process on the microstructure of nano-ceramic materials, EMRS Fall Meeting, Warsaw, Poland, September 2011

2012

- T. Jüstel, M. Haase, B. Herden, On the Efficient Photoluminescence of MLnF₄:Pr (M = Na, K, Rb and Ln = Y, Lu), 10th International Symposium on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications, CMCEE, Dresden, Germany, May 2012
- T. Jüstel, B. Herden, Structure-Property-Relations in Rare Earth Activated Phosphors, Phosphor Safari, Hsinchu, Taiwan, November 2012