

**Untersuchungen zur
Photolumineszenz-
Quanteneffizienzmessung an
mikrokristallinen Leuchtstoffen in
der Integrationskugel**

Dissertation

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Eberhard Karls Universität Tübingen

zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

Untersuchungen zur Photolumineszenz-
Quanteneffizienzmessung an mikrokristallinen
Leuchtstoffen in der Integrationskugel

Dissertation

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Eberhard Karls Universität Tübingen

zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

David Enseling M.Sc.

aus Münster

Tübingen, 2016

Wissenschaftliche Betreuer und Berichterstatter:

Prof. Dr. H.-Jürgen Meyer

Universität Tübingen

Prof. Dr. Thomas Jüstel

Fachhochschule Münster

Gedruckt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Eberhard Karls Universität Tübingen.

Tag der mündlichen Qualifikation:

21. 2. 2017

Dekan:

Prof. Dr. Wolfgang Rosenstiel

1. Berichterstatter:

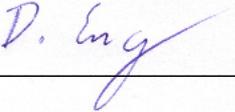
Prof. Dr. H.-Jürgen Meyer

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. Thomas Jüstel

1 Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die folgende Dissertation selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel genutzt habe. Alle wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen habe ich als solche gekennzeichnet.



David Enseling, M.Sc.

Dezember 2016

„Herein!

Wenn es kein Lichtstrahl ist.“

Dunkelheitsforscher Prof. Dr. Abdul Nachtigaller

aus den Zamonischen-Geschichten

von Hildegunst von Mythenmetz, übersetzt von Walter Moers

2 Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all jenen danken, die mich im Rahmen dieser Arbeit begleitet, motiviert und unterstützt haben.

Ganz besonders möchte ich Herrn Prof. Dr. H.-Jürgen Meyer und Herrn Prof. Dr. Thomas Jüstel danken, die diese interessante Arbeit ermöglicht und mir jegliche Unterstützung gegeben haben. Als Betreuer dieser Arbeit haben sie einen großen Anteil an der fachlichen Ausrichtung und standen immer für lehrreiche Gespräche zur Verfügung. Auch meinen Co-Prüfern Prof. Dr. Seitz und Prof. Dr. Meixner möchte ich für Ihr Engagement danken

Daneben gilt mein großer Danke den Arbeitsgruppen von Prof. Dr. H.-Jürgen Meyer und Herrn Prof. Dr. Thomas Jüstel in denen ich mich sehr wohl aufgenommen fühle und ohne deren fachliche und freundschaftliche Unterstützung diese Arbeit nicht so zustande gekommen wäre. Aus dieser Gruppe von hervorragenden Kollegen darf ich Sebastian Schwung noch mal gesondert hervorheben und danken. Durch die intensive Zusammenarbeit über viele Jahre des Studiums und den interessanten Diskussionen hat Sebastian einen besonderen Anteil an den Arbeiten zu dieser Dissertation.

Darüber hinaus möchte ich mich bei meinen Eltern und Schwiegereltern bedanken, die mir durch ihre Unterstützung und Geduld das Studium erst ermöglicht haben.

Zu guter Letzt möchte ich meiner Frau Nicole danken, die mich häufig privat entlastet hat, wenn ich mal wieder länger im Labor saß und die mein moralischer Anker ist, der mir in Erinnerung ruft nicht die wichtigen Dinge aus den Augen zu verlieren.

3 Zusammenfassung

Die Quanteneffizienz eines Leuchtstoffes, also das Verhältnis der Anzahl von emittierten zu absorbierten Photonen, ist eine sehr relevante Messgröße für die Anwendung in Fluoreszenzlichtquellen (z.B. Leuchtstoffröhren, Energiesparlampen, LEDs) und emissiven Bildwiedergabesystemen. Sie ist daher einer der wichtigsten Parameter im Rahmen der Erforschung sowie Entwicklung von Leuchtstoffen. Die Effizienz, mit der ein Material ein absorbiertes Anregungsquant, im Falle der Photolumineszenz ist das in der Regel ein UV/VIS-Photon, in ein Emissionsquant umwandelt, sollte mit möglichst geringen technischen und zeitlichen Aufwand bestimmt werden können.

In dieser Arbeit werden die etablierten Methoden zur Bestimmung der Quanteneffizienz beschrieben und dann speziell auf die Messung in einem Fluoreszenzspektrometer, das mit einer Integrationskugel ausgestattet ist, eingegangen. In diesem Zusammenhang werden Probleme der Messtechnik und relevante optische Phänomene diskutiert. Die verschiedenen Überlegungen zu der Quanteneffizienzmessung in der Integrationskugel führen zu einer Gleichung, mit deren Hilfe und den dazu notwendigen Spektren eine Quanteneffizienz berechnet werden kann, die unabhängig von verschiedenen Einflussfaktoren des Spektrometers und der Probenpräparation ist.

Mit der hier beschriebenen neuen Methode werden Reabsorptionsfehler durch die Messung innerhalb der Integrationskugel herausgerechnet und können Quanteneffizienzdaten, die mit verschiedenen Spektrometern, in unterschiedlichen Integrationskugeln, oder/und diversen Probenhaltergeometrien erhalten wurden, verglichen werden. Somit stellen die Ergebnisse dieser Arbeit eine Verbesserung hinsichtlich der Bestimmung der externen Quanteneffizienz dar.

4 Inhalt

1	Erklärung.....	4
2	Danksagung.....	7
3	Zusammenfassung.....	9
4	Inhalt	11
5	Bestimmung der Quanteneffizienz.....	13
5.1	Einleitung und Zielsetzung.....	13
5.2	Theoretischer Teil.....	16
5.2.1	Lumineszenzprozesse.....	16
5.2.2	Interne und externe Quanteneffizienz	19
5.2.3	Messverfahren zur Bestimmung der Quanteneffizienz.....	21
5.2.4	Einfluss der Reabsorption der emittierten Strahlung auf die Quanteneffizienz	32
5.2.5	Einfluss der Absorption des gestreuten Anregungsstrahls auf die Quanteneffizienz	37
5.2.6	Herleitung der Gleichung zur Berechnung der Quanteneffizienz aus der U-Kugelmessung unter Berücksichtigung der indirekten Anregung	40
5.2.7	Vereinigung der Einflüsse der Reabsorption der Emission und des gestreuten Anregungsstrahls auf die Quanteneffizienzmessung	43
5.2.8	Einbeziehung der Abhängigkeit der Anregungsenergie auf die Quanteneffizienz	44
5.2.9	Goniometrische Messung der Quanteneffizienz	48
6	Experimenteller Teil	51
6.1	Leuchtstoffsynthesen.....	52
6.2	Charakterisierungsmethoden	55
6.3	Quanteneffizienzmessungen.....	60
7	Berechnung der Quanteneffizienz.....	79
7.1	Yttrium-Aluminium-Granat dotiert mit 1% Cer.....	79
7.2	Yttrium-Aluminium-Granat dotiert mit 2% Cer.....	80
7.3	Lumogen F Rot 300 in Polyesterharz.....	82
8	Diskussion.....	85
8.1	Diskussion zur Quanteneffizienz der Verdünnungsreihen.....	85

8.2	Bestimmung der QE von fünf Standard LED-Leuchtstoffen.....	88
9	Resümee und Ausblick	93
10	Fehlerfortpflanzung und Indizierung der Pulver-Röntgendiffraktogramme.....	95
10.1	Fehlerfortpflanzung.....	95
10.2	Indizierung der Pulver-Röntgendiffraktogramme.....	98
11	Tabellenverzeichnis	104
12	Abbildungsverzeichnis.....	105
13	Abkürzungs- & Symbolverzeichnis.....	108
13.1	Abkürzungsverzeichnis	108
13.2	Symbolverzeichnis	109
14	Literaturverzeichnis	111
15	Tabellarischer Lebenslauf.....	117
16	Publikationsliste.....	120
16.1	Peer-Reviewed Publikationen	120
16.2	Konferenzbeiträge	124
16.3	Patentanmeldungen	125

5 Bestimmung der Quanteneffizienz

5.1 Einleitung und Zielsetzung

Die effiziente Erzeugung von elektromagnetischer Strahlung, insbesondere von sichtbarem Licht, nimmt eine immer größere Bedeutung in der Technik ein. Um die Ausbeute aus einer eingespeisten Energiemenge zu maximieren, müssen alle Umwandlungsprozesse von der Primärenergiequelle bis zur Wahrnehmung des Lichtes oder Anwendung der Strahlung optimiert werden [Eur11, Nak00, Ron08, Bla94]. Ein bedeutender Umwandelungsschritt ist die Konversion von zuvor erzeugter in die zu nutzende elektromagnetische Strahlung. Als Beispiel dient dazu im folgenden Ce^{3+} dotiertes $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$). Dieser Leuchtstoff wurde in S/W Kathodenstrahlröhren und wird in Fluoreszenzlampen und in weißen Leuchtdioden (LEDs) eingesetzt. In der zuletzt genannten Anwendung dient er dazu aus dem blauen Licht der (In,Ga)N-Dioden, durch teilweise Absorption und dessen Umwandlung in eine breitbandige gelbe Emission (560 nm) [PISA11, Che10, Ron98], ein Gemisch des transmittierten blauen Anteils und des konvertierten gelben Lichts zu bilden. Das Gemisch erzeugt im menschlichen Auge den Farbeindruck von weißem Licht.

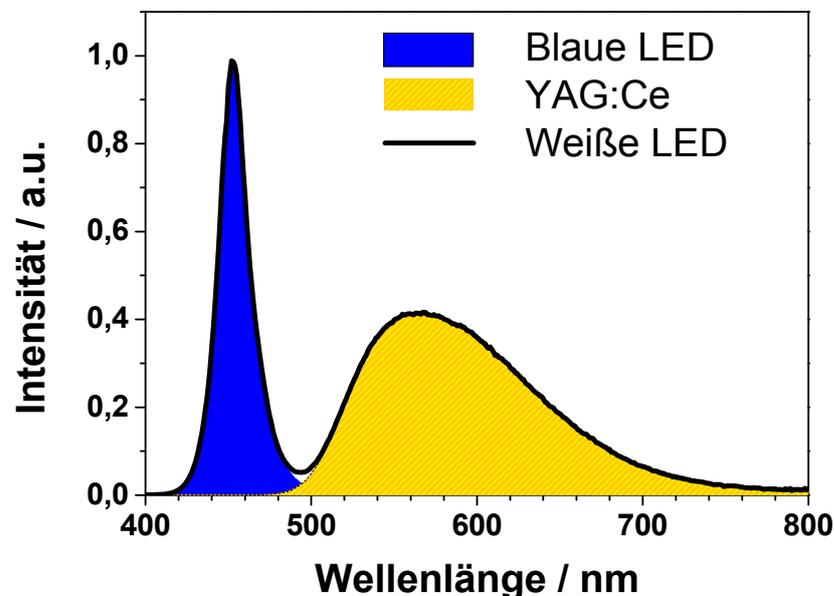


Abbildung 5.1-1: Emissionsspektrum einer weißen LED aufgeteilt in den blauen Anteil der (In,Ga)N-Diode und dem gelben breitbandigen Teil der YAG:Ce-Emission

Um diesen Konversionsschritt immer weiter zu optimieren, müssen die synthetisierten Leuchtstoffe unter anderem auf ihre Quanteneffizienz (QE oder ϕ) untersucht werden. Die Quanteneffizienz beschreibt dabei das Verhältnis zwischen der Anzahl absorbierter (n_A) und emittierter (n_E) Photonen und ist stark abhängig von der Anregungswellenlänge (λ) (siehe Gleichung 5.2.1-1).

Gleichung 5.2.1-1

$$\phi_{\lambda} = \frac{n_E}{n_{A\lambda}}$$

Da die QE von der Anregungswellenlänge abhängig ist, sollte diese bei der Angabe der QE immer angeführt werden. Bei der Absorption von elektromagnetischer Strahlung wird der Leuchtstoff angeregt, d.h. vom Grundzustand (Zustand der niedrigsten Energie) in einen angeregten Zustand überführt. Von diesem angeregten Zustand kann direkt oder unter Berücksichtigung von Zwischenschritten die Relaxation in den Grundzustand unter Abgabe der gewünschten Strahlung (Lumineszenz) stattfinden. Ist die untersuchte Lumineszenz die einzige Möglichkeit vom angeregten in den Grundzustand zu gelangen, wird für jedes absorbierte Photon auch ein Photon aus dem Leuchtstoff emittiert, so ist die Quanteneffizienz 1 oder 100%.

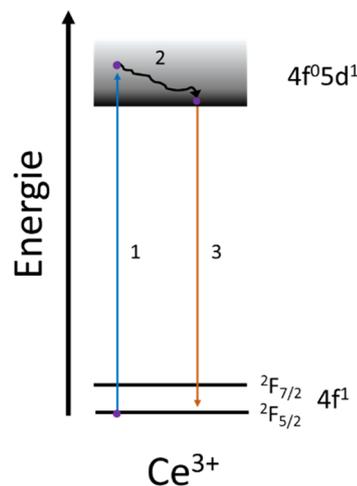


Abbildung 5.1-2: Jablonski-Diagramm mit Anregung (1), strahlungslose Relaxation zur Bandkante (2) und Emission (3) von Ce^{3+} im YAG:Ce

Neben der Lumineszenz gibt es in technischen Leuchtstoffen weitere Relaxationswege vom angeregten in den Grundzustand, wie beispielsweise die stufenweise Relaxation über weitere Niveaus des Aktivators, Löschung des angeregten Zustandes durch Autoionisation oder thermisch induzierte Ionisation in einen höheren Zustand aus dem eine nichtstrahlende Relaxation in den Grundzustand möglich ist. Zudem können sich Intervalenz- oder Valenzband-Charge-Transfer Prozesse störend auswirken^[Yen07]. Häufig wird die Energie hierbei an sogenannten Defekten (Gitterdefekte, Fremdionen, Phasengrenzen, Oberfläche, usw.) durch Gitterschwingungen (Phononen) in Wärme umgewandelt. Daran ist zu erkennen, dass nicht jedes absorbierte Photon auch zu einem emittierten Photon führt. Für die Anwendung ist es aber unerlässlich, die Quanteneffizienz, also das Verhältnis emittierter zu absorbierten Photonen, zu bestimmen. Die Herausforderung dabei ist es, die emittierten und absorbierten Photonen so gut wie möglich zu quantifizieren. Diese Herausforderung wird in dieser Arbeit angegangen, obwohl hierzu schon reichlich Vorarbeiten existieren.

Ziel dieser Arbeit ist es, die Quanteneffizienzmessung von Leuchtstoffproben mit Hilfe von Lumineszenzspektrometern inklusive Integrationskugel zu optimieren. In Integrationskugeln werden die Leuchtstoffe gemessen um eine mögliche Winkelabhängigkeit der Emission des Leuchtstoffes zu berücksichtigen. Da die Integrationskugel die Probe umschließt und von innen mit einem hoch reflektierenden Material beschichtet ist, wird jegliche Strahlung ausgehend von der Probe innerhalb der Integrationskugel so reflektiert, dass zu Letzt ein homogenisierter, winkelumabhängiger Teil zum Ausgang und zum Detektor gelangt. Die Homogenisierung in der Integrationskugel führt dazu, dass ein Teil der Strahlung erneut mit der Probe wechselwirkt und dieses hat einen nicht unerheblichen Einfluss auf das Messergebnis.

Ausgehend vom Stand der Technik, bei dem verschiedene Absorptionseinflüsse diskutiert werden, werden in dieser Arbeit die relevanten Einflussfaktoren kombiniert und weiter entwickelt.

Um die hergeleitete Methode zu testen, wird zunächst an Verdünnungsreihen des LED-Leuchtstoffs $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ die Quanteneffizienz untersucht. Als weiteres wird Lumogen F Rot 300 in Polyesterharz mit dem neuen Verfahren gemessen. Zum

Abschluss wird die Quanteneffizienz von den fünf Standard-LED-Leuchtstoffen nach dem hier abgehandelten Messprinzip bestimmt und mit Literaturwerten verglichen.

5.2 Theoretischer Teil

Elektromagnetische Strahlung hat generell drei Möglichkeiten mit einem Medium in Wechselwirkung zu treten. Die Strahlung kann an den Phasengrenzen reflektiert, im Medium absorbiert oder durch das Medium hindurch transmittiert werden. Keramiken oder Pulverprobe enthalten dabei viele Phasengrenzen, so dass reflektierte bzw. transmittierte Strahlung diffus gestreut wird und keine zur Strahlungsquelle oder Detektor gerichtete Strahlung darstellen. (Abbildung 5.2-1: Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit einer streuenden Probe)

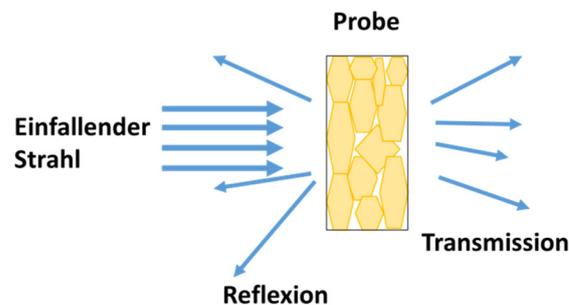


Abbildung 5.2-1: Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit einer streuenden Probe

In der Summe müssen diese drei Strahlungsanteile (Reflexion, Transmission und Absorption) zusammen wieder die Photonenanzahl und die Energie des einfallenden Strahles ergeben.

Gleichung 5.2.1-1

$$\begin{aligned} \Sigma \text{ Photonen (Reflexion + Transmission + Absorption)} \\ = \Sigma \text{ Photonen (einfallender Strahl)} \end{aligned}$$

5.2.1 Lumineszenzprozesse

Bei der Photolumineszenz wird das leuchtende Medium über die Absorption von Photonen angeregt. Neben der Photolumineszenz können Leuchtstoffe auch durch anderen Energieeintrag, wie zum Beispiel durch elektrische Felder (Elektrolumineszenz), Elektronenbeschuss (Kathodolumineszenz), chemischen

Reaktion (Chemolumineszenz) oder Reibung (Mechanolumineszenz) angeregt werden^[Bru49, Yen07, Ron08]. Der absorbierte Teil der einfallenden elektromagnetischen Strahlung überträgt bei der Photolumineszenz Energie auf den Leuchtstoff und regt diesen dadurch an. Diese Anregung kann einerseits zu der gewünschten Emission führen oder kann andererseits seine Energie wieder abgeben so, dass der angeregte Zustand gelöscht wird, d.h. strahlungslos in den Grundzustand zurückkehrt, ohne dass die gewünschte Strahlung emittiert wird.

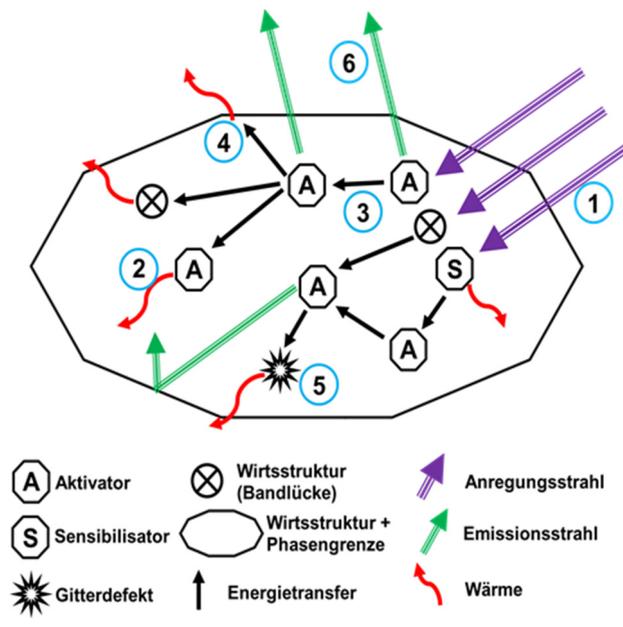


Abbildung 5.2-2: Schematische Darstellung der Lumineszenzprozesse in einem Leuchtstoff

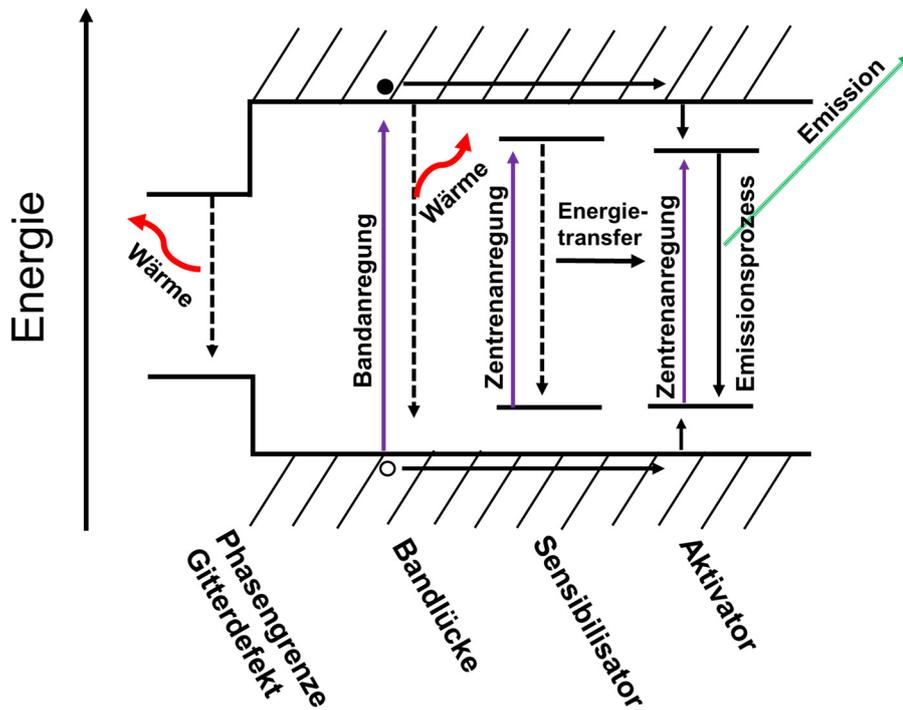


Abbildung 5.2-3: Energiediagramm zur schematischen Darstellung der Lumineszenzprozesse in einem anorganischen Leuchtstoff

Die vereinfachte Darstellung der Prozesse, die in einem mikrokristallinen Leuchtstoff von der Anregung bis zur Emission ablaufen, sind in Abbildung 5.2-2: Schematische Darstellung der Lumineszenzprozesse in einem Leuchtstoff wiedergegeben. Wie hier zu erkennen ist, gibt es viele Wege von der Absorption bis zur Emission oder zur Löschung. Am Anfang (1) steht die Anregung des Leuchtstoffes. Der Anregungsstrahl ist der Teil des einfallenden Strahls, der vom Leuchtstoff nicht reflektiert oder transmittiert sondern absorbiert (Abbildung 5.2-1: Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit einer streuenden Probe und Abbildung 5.2-2: Schematische Darstellung der Lumineszenzprozesse in einem Leuchtstoff) wird und zur Emission führt. Die Anregung kann allgemein durch kurzwellige elektromagnetische Strahlung, überwiegend aus dem ultravioletten (UV) oder dem sichtbaren (VIS) Spektralbereich, geschehen, wie es bei den Leuchtstoffen, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, der Fall ist. Angeregt werden kann a) direkt der Aktivator, der auch für die gewünschte Lumineszenz verantwortlich ist, b) ein Sensibilisator, der die Anregungsenergie gut aufnimmt und an den Aktivator

weitergeben soll oder c) das Wirtsmaterial über einen Band-zu-Band-Übergang oder ggf. über vorhandene Defekte. Jeder angeregte Zustand hat mehrere Relaxationspfade, um in den Grundzustand zurück zu kehren. Mögliche Pfade (und deren Verweis in Abbildung 5.2-2: Schematische Darstellung der Lumineszenzprozesse in einem Leuchtstoff) sind (2) die Energie über Gitterschwingungen in Wärme umzuwandeln (Multi-Phononen-Relaxation), (3) einen anderen Zustand anzuregen (Energietransfer) oder (4) und (5) den Energietransfer zur Phasengrenze oder zu einem Gitterdefekt, um über hier auftauchende weitere Energieniveaus stufenweise die Anregungsenergie abzugeben (Multi-Phononen-Relaxation). Neben diesen strahlungsfreien Prozessen gibt es noch den eigentlichen strahlenden Übergang, der schließlich zur Emission führt, (6) wenn der Aktivator angeregt wird, ob direkt vom Anregungsstrahl oder indirekt über einen Energietransfer und dieser durch Emission der gewünschten Strahlung in den Grundzustand zurück fällt. Neben der Darstellung eines Leuchtstoffpartikels in Abbildung 4 ist rechts daneben auch noch die Bandstruktur selbst skizziert. Hier ist die Bandlücke des Wirtsmaterials, die darin liegenden Niveaus des Sensibilisators und Aktivators sowie die Veränderung der Bandlücke an den Phasengrenzen oder an Gitterdefekten zu erkennen.

5.2.2 Interne und externe Quanteneffizienz

Die Quanteneffizienz ist das Verhältnis von emittierten Photonen zu absorbierten Photonen (Gleichung 5.2.1-1). Die Bestimmung der Quanteneffizienz ist aber von der Betrachtungsweise des Lumineszenzprozesses verantwortlich. Widmet man sich der Quanteneffizienz, die alle Schritte des Lumineszenzprozesses integral beinhaltet, so spricht man von externer Quanteneffizienz (ϕ_E oder EQE). Im Rahmen dieser Arbeit wird versucht, diese externe Quanteneffizienz zu ermitteln, und dann mit der sogenannten internen Quanteneffizienz zu vergleichen. Die interne Quanteneffizienz (ϕ_I oder IQE) beschreibt das Verhalten des Lumineszenzzentrums (des Aktivators), d.h. sie gibt das Verhältnis zwischen dem vom Aktivator emittierten zu den vom Aktivator absorbierten Photonen an. Dagegen beschreibt die externe Quanteneffizienz das Verhältnis der vom Leuchtstoff integral emittierten zu den vom Leuchtstoff integral absorbierten Photonen. Diese beiden Quanteneffizienten unterscheiden sich insofern deutlich, weil die Prozesse zwischen der Absorption der Photonen im

Leuchtstoff und der Anregung der Aktivatoren sowie die Prozesse zwischen der Emission der Aktivatoren und der Emission des Leuchtstoffes jeweils einen eigenen Wirkungsgrad (η) besitzen und diese mit der interne Quanteneffizienz multipliziert werden müssen um die externe Quanteneffizienz zu erhalten [Ron08]. Diesen Sachverhalt verdeutlicht die Abbildung 5.2-2: Schematische Darstellung der Lumineszenzprozesse in einem Leuchtstoff hilfreich. Ist der Anregungsstrahl im Leuchtstoffpartikel absorbiert, so kann die Energie nicht nur vom Aktivator sondern auch z.B. von einem Sensibilisator, einem Gitterdefekt oder vom Wirtsmaterial über die Bandlücke aufgenommen worden sein. Die Wahrscheinlichkeit, dass die absorbierte Energie zum Aktivator übertragen wird, beschreiben wir mit dem Wirkungsgrad η_{Transfer} („Transfer“ steht für den Energietransfer vom Absorptionszentrum zum Aktivator). Der Lumineszenzübergang am Aktivator selbst wird mit der internen Quanteneffizienz beschrieben. Nach der Emission von Photonen, können diese noch durch weitere Hindernisse reabsorbiert werden. Die Emission kann im Leuchtstoff vom Aktivator, den Materialdefekten oder der Phasengrenze wieder absorbiert, d.h. re-absorbiert werden. Weiterhin kann der Emissionsstrahl an der Phasengrenze des Partikels reflektiert werden so, dass er nicht aus dem mikrokristallinen Material austreten kann. Die Wahrscheinlichkeit, dass die vom Aktivator emittierten Photonen auch aus dem Leuchtstoff ausgekoppelt werden, wird mit dem Wirkungsgrad $\eta_{\text{Auskopplung}}$ abgekürzt. Der Zusammenhang zwischen interner und externer Quanteneffizienz ist in Gleichung 5.2.2-1 zusammengefasst.

Gleichung 5.2.2-1

$$\phi_E = \phi_I * \eta_{\text{Transfer}} * \eta_{\text{Auskopplung}}$$

Neben dieser Definition der internen und externen Quanteneffizienz gibt es hiervon abweichende Definitionen. Beispielsweise wird die oben beschriebene externe Quanteneffizienz teilweise als interne Quanteneffizienz beschrieben und gleichzeitig die externe Quanteneffizienz als das Verhältnis zwischen Emission und der auf den Leuchtstoff einfallender Strahlung definiert [Hit10, Osa13, Luc14]. Die auf den Leuchtstoff einfallende Strahlung beinhaltet die absorbierte, reflektierte und gegebenenfalls transmittierte Strahlung.

5.2.3 Messverfahren zur Bestimmung der Quanteneffizienz

5.2.3.1 Messung der internen Quanteneffizienz

Wie oben beschrieben, beschreibt die interne Quanteneffizienz den Wirkungsgrad der Photonenkonversion des optischen Zentrums des Leuchtstoffs. Nach der Anregung des optischen Zentrums, das häufig, durch ein eingebautes Aktivatorion realisiert wird, kann dieser angeregte Zustand, wie in Abbildung 5.2-4: Jablonski-Diagramm mit Anregung, strahlender (k_r) und strahlungsloser (k_{nr}) Relaxation in das Grundniveau dargestellt, mit Aussendung der gewünschten Emission in den Grundzustand relaxieren, wozu die kinetische Relaxationskonstante k_r gehört. Die zweite Möglichkeit ist, die strahlungslose Relaxation zurück in den Grundzustand, wozu die kinetische Relaxationskonstante k_{nr} gehört.

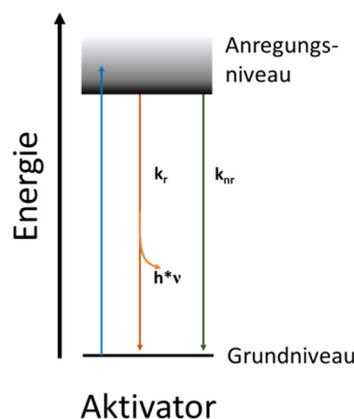


Abbildung 5.2-4: Jablonski-Diagramm mit Anregung, strahlender (k_r) und strahlungsloser (k_{nr}) Relaxation in das Grundniveau

Die gesamte Relaxationskonstante ergibt sich damit aus der Summe des strahlenden und nicht-strahlenden Übergangs.

Gleichung 5.2.3-1

$$k_{ges} = k_r + k_{nr}$$

Die interne Quanteneffizienz kann aus dem Verhältnis der Relaxationskonstanten des strahlenden Übergangs zur gesamten Relaxationskonstanten berechnet werden ^[Fer99].

Gleichung 5.2.3-2

$$\phi_I = k_r / k_{ges}$$

Da die Relaxationskonstanten auch als Kehrwert der Abklingzeit dieser Lumineszenz geschrieben werden können^[Ron08], kann auch Gleichung 5.2.3-2 in Gleichung 5.2.3-3 überführt werden. Dabei ist τ_{ges} die gemessene Abklingzeit der Leuchtstoffprobe und τ_r die strahlende Abklingzeit für diesen Aktivator in diesem Leuchtstoff mit 100% interner Quanteneffizienz.

Gleichung 5.2.3-3

$$\phi_I = \tau_{ges} / \tau_r$$

Da die Abklingzeit leicht zu bestimmen ist, wird Gleichung 5.2.3-3 oft angewendet, um die interne Quanteneffizienz zu bestimmen. Die größte Herausforderung liegt hierbei in der akkuraten Bestimmung von τ_r . Um die Abklingzeit des strahlenden Übergangs des optischen Zentrums zu bestimmen, müssen möglichst alle nicht-strahlenden Relaxationswege unterdrückt werden. Das wird gewährleistet indem z.B. eine geringe Aktivatorkonzentration eingesetzt wird, wodurch es zu wenigen Wechselwirkungen zwischen diesen bzw. zu keinem Energietransfer kommt. Auch sollte der Leuchtstoff bei der Messung stark heruntergekühlt werden, um jegliche thermische Löschung zu verhindern. So wird versucht sich dem Idealwert von τ_r , der für jeden Übergang von jedem Aktivator in jeder Wirtsstruktur bestimmt werden kann, zu nähern. [Lak06, Pru09, Cas88, Dha95]

5.2.3.2 Messung der kalorimetrischen Quanteneffizienz

Kalorimetrische Quanteneffizienzverfahren basieren darauf, dass bei einer strahlungslosen Relaxation des angeregten Zustands die entsprechende Energie in Form von Wärme an die Probe (Umgebung) abgegeben wird. Des Weiteren wird auch die Energiedifferenz zwischen Anregungs- und Emissionsquant (Stokes-Verschiebung), bei der strahlenden Relaxation, in Wärme umgewandelt und abgegeben. Die Bestimmung der Lumineszenzquanteneffizienz erfolgt bei kalorimetrischen Verfahren über die Messung dieser Wärmetönung der zu

untersuchenden Probe und dem Vergleich mit einer nicht-lumineszierenden Referenzprobe. Um mit Hilfe dieser Methode die QE zu berechnen, müssen zunächst die einzelnen Wärmemengen für die strahlende und die strahlungslose Relaxation dargestellt werden. Die Wärmemenge H_1 , für die strahlungslose Relaxation ist über Gleichung 5.2.3-4 zu berechnen.^[Ram88]

Gleichung 5.2.3-4

$$H_1 = (1 - \Phi) * h * \nu_{ex}$$

Die Wärmemenge, die bei der strahlenden Relaxation frei wird ist in Gleichung 5.2.3-5 als H_2 berechnet.

Gleichung 5.2.3-5

$$H_2 = \Phi * (h * \nu_{ex} - h * \nu_{em})$$

Eine Gleichung für die gesamte Wärmemenge, welche strahlungslose und strahlende Rückkehr in den Grundzustand des Leuchtstoffs nach der Absorption eines Photons berücksichtigt, ergibt sich aus der Addition von H_1 und H_2 .

Gleichung 5.2.3-6

$$H_{ges} = h * \nu_{ex} - \Phi * h * \nu_{em}$$

Wird diese Gleichung nun umgestellt, um die QE zu berechnen (Gleichung 5.2.3-7), so muss die mittlere Anregungswellenzahl, die mittlere Emissionswellenzahl, die im Kalorimeter aufgenommene Wärmemenge und die vom Leuchtstoff absorbierte Photonenmenge gemessen werden.

Gleichung 5.2.3-7

$$\Phi = \frac{h * \nu_{ex} - H_{ges}}{h * \nu_{em}}$$

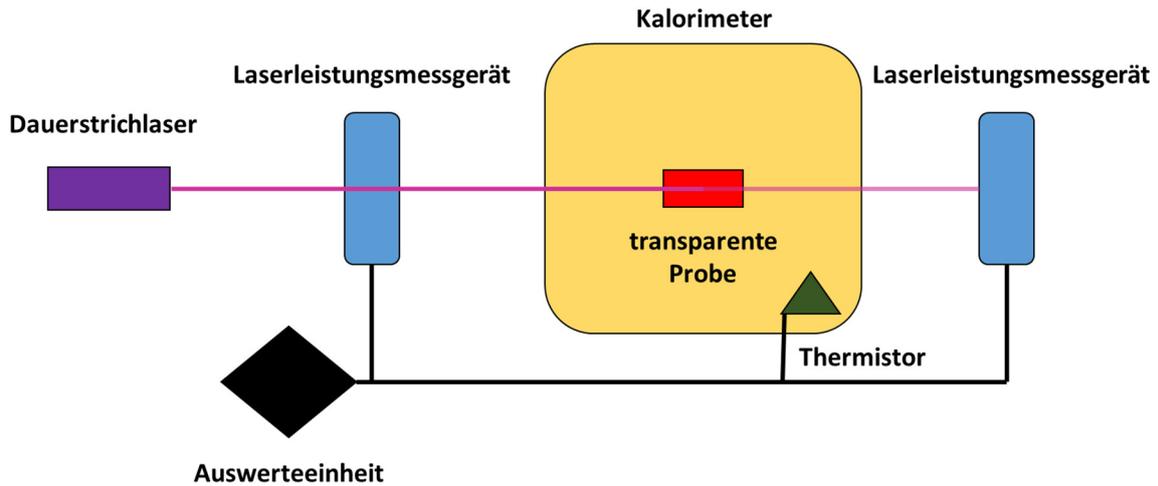


Abbildung 5.2-5: Schematischer Aufbau einer Quanteneffizienzmessung mittels Kalorimetrie

5.2.3.3 Messung der aktinometrischen Quanteneffizienz

Aktinometrie ist ein Messverfahren zur Bestimmung der Quanteneffizienz mittels einer quantitativen chemischen Reaktion, welche durch die Absorption der zu untersuchenden Strahlung angetriggert wird. Hierzu wird der zu messende Probenstrahl in eine stark absorbierende Lösung geleitet. In dieser Lösung initiiert die Strahlung nun eine chemische Reaktion. Dabei kann es sich um eine Abbaureaktion oder um die Bildungsreaktion einer neuen Verbindung handeln, die leicht quantifiziert werden kann ^[Dem71, Ham83]. In Abbildung 5.2-6 ist der Aufbau eines Aktinometers skizziert. Die Aktinometerlösung, in der die strahlungsabhängige Reaktion abläuft, umschließt die emittierende Probe möglichst umfassend. Zur Probe selbst besteht nur eine möglichst kleine Öffnung, durch den der Anregungsstrahl geführt wird.

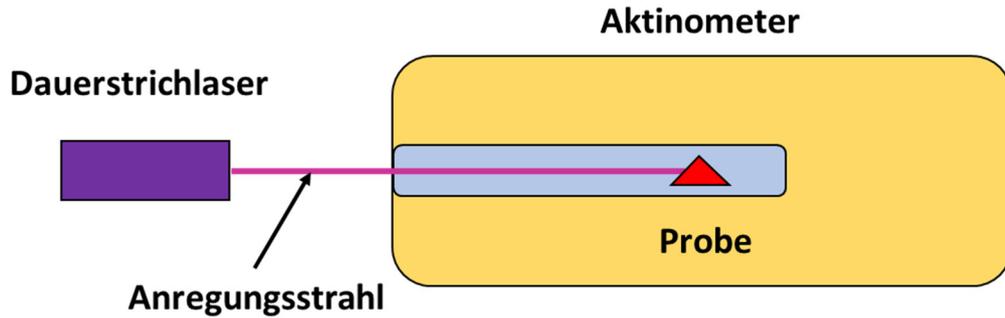


Abbildung 5.2-6: Skizzierter Aufbau einer Quanteneffizienzmessung mittels Aktinometer

In diesem Aufbau wird sowohl die Leuchtstoffprobe als auch eine komplett streuende Referenz mit der konstanten Anregungsquelle bestrahlt. Nach jeweils äquidistanten Bestrahlungszeiten werden Proben von der Aktinometerlösung entnommen, reproduzierbar verdünnt und optisch oder titrimetrisch charakterisiert. Durch die Referenzmessung wird die gesamt eingebrachte Photonenzahl ermittelt (n_{gesamt} , Gleichung 5.2.3-8) und durch die Differenz zur Probenmessung ($n_{\text{gestreut + emittiert Probe}}$) wird die Anzahl nicht gestreuter und nicht emittierter also gelöschter oder thermalisierter Photonen ($n_{\text{gelöscht Probe}}$, Gleichung 5.2.3-10) berechnet.

Gleichung 5.2.3-8

$$n_{\text{gesamt}} = \frac{n_{\text{Akt.-Referenz}}}{\Phi_{\text{Akt.,}\lambda}}$$

Gleichung 5.2.3-9

$$n_{\text{gestreut + emittiert Probe}} = \frac{n_{\text{Akt.-Probe}}}{\Phi_{\text{Akt.,}\lambda}}$$

Gleichung 5.2.3-10

$$n_{\text{gelöscht Probe}} = \frac{n_{\text{Akt.-Referenz}} - n_{\text{Akt.-Probe}}}{\Phi_{\text{Akt.,}\lambda}}$$

Aus diesen Daten und dem Reflexionsgrad der Probe bei der Anregungswellenlänge (R_λ), welcher unabhängig durch die Aufnahme eines Reflexionsspektrums erhalten

werden kann, werden in den nächsten Schritten die absorbierten und emittierten Photonen ($n_{\text{Absorbiert}}$, $n_{\text{Emittiert}}$) berechnet. Diese beiden Werte werden gemäß Gleichung 5.2.1-1 zur Berechnung der Quanteneffizienz benötigt.

Gleichung 5.2.3-11

$$n_{\text{absorbiert Probe}} = n_{\text{gesamt}} * (1 - R_{\lambda})$$

Gleichung 5.2.3-12

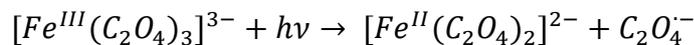
$$n_{\text{emittiert Probe}} = n_{\text{absorbiert Probe}} - n_{\text{gelöscht Probe}}$$

Gleichung 5.2.3-13

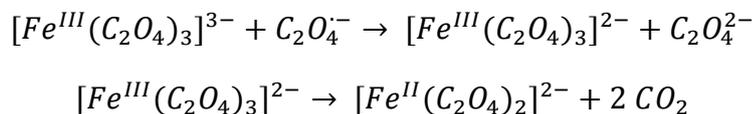
$$\phi_{\lambda} = \frac{n_{\text{emittiert Probe}}}{n_{\text{absorbiert Probe}}} = 1 - \frac{n_{\text{gelöscht Probe}}}{n_{\text{gesamt}} * (1 - R_{\lambda})}$$

Als Beispiel für ein weit verbreitetes Aktinometerreagenz soll hier der Trisoxalatoferrat(III)³⁻-Komplex erwähnt werden. Dieser Eisenkomplex lässt sich durch Strahlung im Bereich von 250 bis 480 nm anregen, wobei er quantitativ gemäß folgender Reaktionsgleichungen abgebaut wird ^[Ren02, Buf11].

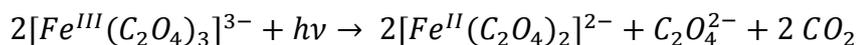
Photoreaktion:



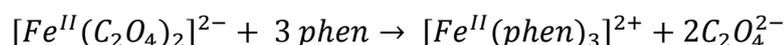
Folgereaktion:



Gesamtreaktion:



Quantifizierungsreaktion:



Somit führt idealerweise jedes in die Aktinometerlösung einfallende Photon zur Bildung von zwei Molekülen des Eisen(II)-Komplexes. Weder der Eisen(II)-Komplex noch sein Zerfallsprodukt $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ absorbieren in dem Bereich von 250 bis 480 nm, so dass keine weiteren Photonen verloren gehen. Die Konzentration des gebildeten Fe^{2+} wird durch Zugabe von 1,10-Phenanthrolin (phen) bestimmt, da sich dabei ein tieferer $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ -Komplex bildet, deren Konzentration über Absorptionsspektroskopie bei 510 nm^[Ren02] bestimmt werden kann. Wie oben schon erwähnt, kann der Wirkungsgrad $\Phi_{\text{Akt. } \lambda}$ der Umsetzung von einem Photon zum Eisen(II)-Komplex laut Reaktionsgleichung den Wert 2 annehmen. Der praktische Wirkungsgrad liegt aber deutlich darunter und ist stark wellenlängenabhängig. In dieser Wellenlängenabhängigkeit liegt auch eine Herausforderung dieser Technik. Bei Verwendung dieses Trisoxalatoferrat(III)-Komplexes zur Aktinometrie muss sowohl das zu untersuchende Spektrum (Leuchtstoffanregungswellenlänge und Leuchtstoffemission) vollständig im Bereich zwischen 250 und 480 nm liegen als auch das Photolumineszenzspektrum bekannt sein. Mit Hilfe des Photolumineszenzspektrums kann dann der effektive Wirkungsgrad der photochemischen Aktinometerreaktion berechnet werden ^[Dem76, Ren02, Zep78, Dem81].

5.2.3.4 Relativ-Methode

Um die Quanteneffizienz zu messen, müssen nach Gleichung 5.2.2-1 die absorbierten und emittierten Photonen gezählt werden. Diese Quantifizierung ist in der Praxis recht problematisch, daher werden überwiegend relative Methoden der Quanteneffizienzbestimmung verwendet. ^[Kaw04, Fer99, Mel97, Mat99, Gre95, Dem71, Fer99]

Hierbei werden z. B. die zu untersuchende Probe und ein Referenzleuchtstoff mit bekannter EQE miteinander verglichen ^[Wil83, Dem71]. Bei dieser Methode wird bei der Lumineszenzmessung die gerichtete Emission gemessen und findet daher nicht in einer Integrationskugel statt. Wie in Abbildung 5.2-7: Skizze zur Messgeometrie bei der QE-Messung mittels eines Referenzleuchtstoffes zu erkennen ist, wird eine homogene Probe angeregt und sendet die Emission und den teilweise reflektierten Anregungsstrahl aus.

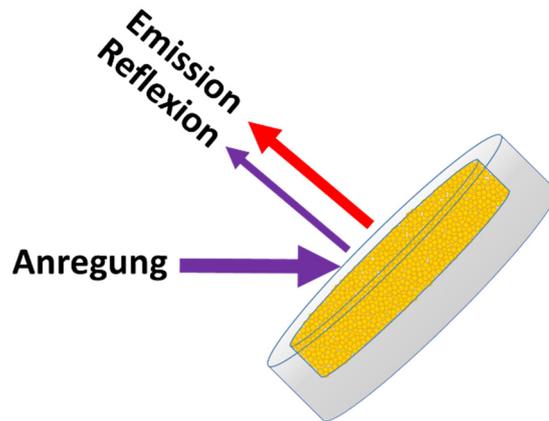


Abbildung 5.2-7: Skizze zur Messgeometrie bei der QE-Messung mittels eines Referenzleuchtstoffes

Da man bei dieser Methode nicht die absolute Zahl der Photonen zählt, sondern nur relative Veränderungen zur Referenz aufnehmen muss, kann Gleichung 5.2.1-1 in Gleichung 5.2.3-14 überführt werden. Zur Herleitung der Gleichung 5.2.3-15 setzt man im ersten Schritt die beiden QE der Probe (P) und der Referenz (R) ins Verhältnis.

Gleichung 5.2.3-14

$$1. \text{ Schritt} \quad \phi_{\lambda} = \frac{n_E}{n_{A\lambda}} \rightarrow \frac{\phi_P}{\phi_R} = \frac{n_{EP}/n_{ER}}{n_{AP}/n_{AR}}$$

Im zweiten Schritt kann man die Photonenanzahl (n) durch die nicht absoluten Messwerte (Absorption (A) und Emission (E)) ersetzen und die bekannte QE der Referenz auf die rechte Gleichungsseite bringen. Hierdurch entsteht die Berechnungsformel zur Lumineszenzquanteneffizienz mittels der sogenannten Referenzmethode.

Gleichung 5.2.3-15

$$2. \text{ Schritt} \quad \phi_P = \phi_R * \frac{A_R * E_P}{A_P * E_R}$$

Das Ersetzen der absoluten Photonenanzahl durch die nicht absoluten Messwerte ist nur möglich, wenn die Verhältnisse der Messwert die gleichen sind, in Analogie zu den

Photonenzahlen. Hierzu sollten sowohl die Absorption als auch die Emissionsintensität der Probe und der Referenz jeweils am gleichen Spektrometer, in gleicher Geometrie und mit denselben Einstellungen bestimmt werden. Außerdem müssen die Probe und die Referenz, um weitere Fehlerquellen zu vermeiden, bei der gleichen Wellenlänge angeregt werden und die gleiche Abstrahlcharakteristik haben.

In der Literatur zu dieser Methode werden zusätzlich noch zwei weitere Einflussgrößen in die Gleichung aufgenommen ^[Dem71]. Im dritten Schritt werden die Intensität des Anregungsstrahls (I) und der Brechungsindex (n) der Probe bzw. der Referenz bei der Anregungswellenlänge mit aufgenommen.

Gleichung 5.2.3-16

$$3. \text{ Schritt} \quad \Phi_{\text{Probe}} = \Phi_{\text{Referenz}} \frac{A_R * E_P * I_R * n_P^2}{A_P * E_R * I_P * n_R^2}$$

Die Intensität der Anregung (I) muss, um Gleichung 5.2.3-15 lösen zu können, konstant gehalten werden. Dazu wird diese in modernen Fluoreszenzspektrometern durch eine Korrektur aus der realen Emissionsintensität herausgerechnet. Das Quadrat des Brechungsindex ist ein Maß für die Aufweitung des Strahlenbündels in der Probe und ist vor allem beim Messen von flüssigen und gasförmigen Proben in Küvetten von Bedeutung. Für die EQE-Messung von Pulverleuchtstoffen ist daher Gleichung 5.2.3-15 die sinnvolle Vereinfachung. Zur Berechnung der EQE nach Gleichung 5.2.3-15 sind nur noch die zwei Emissionsmessungen unter definierter Anregung und die Absorptionsmessung bei der Anregungswellenlänge der Probe und der Referenz notwendig. Der Referenzleuchtstoff sollte der Probe in Anregung, Emission und Streuverhalten ähneln. Daher sind die Referenzleuchtstoffe häufig von einer zertifizierten Stelle gemessene und der zu messenden Proben gleiche Leuchtstoffproben.

5.2.3.5 Ulbricht (U)-Kugel-Methode

Im Gegensatz zur Referenzmethode wird bei der nun folgenden U-Kugelmethode kein bekannter Referenzleuchtstoff benötigt. In dem Messverfahren von Yuichiro

Kawamura [Kaw04, Vill16, Wri74] wird in einer U-Kugel von der Leuchtstoffprobe ein Emissionsspektrum aufgenommen. Wobei darauf zu achten ist, dass sowohl die vollständige Emission als auch der Anregungspeak vollständig im Messbereich des Emissionsspektrums liegt. Des Weiteren wird ein Weißstandard (in unserem Fall BaSO₄) unter gleichen Bedingungen wie die Leuchtstoffprobe gemessen. Als Weißstandard werden Stoffe verwendet die eine möglichst hohe Reflektivität im beobachteten Wellenlängenbereich haben. Neben BaSO₄, werden hierfür pulverförmige Stoffe wie CaCO₃, Al₂O₃, MgF₂ oder PTFE verwendet. Eine skizzierte Beispielmessung an Hand von Y₃Al₅O₁₂:Ce (YAG:Ce) und BaSO₄ ist in Abbildung 5.2-8 dargestellt.

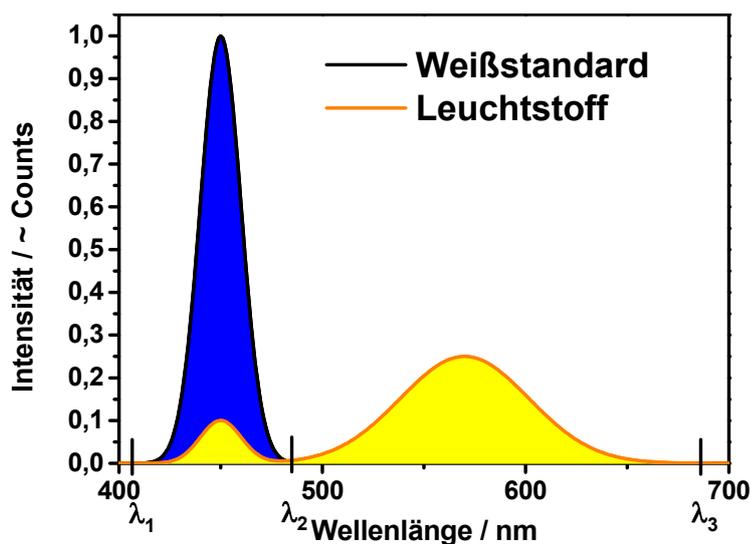


Abbildung 5.2-8: Emissionsspektren von YAG:Ce (gelb) und BaSO₄ (blau) unter 450 nm Anregung, mit dem reflektierten Teil des Anregungsstahls und der Emission des Leuchtstoffs

Im Emissionsspektrum vom Bariumsulfat in Abbildung 5.2-8 erkennt man, wie erwartet, nur die Reflexion der Anregung bei 450 nm (blaue Fläche). Im Emissionsspektrum von YAG:Ce, unter gleich starker Anregungsintensität wie zuvor für Bariumsulfat, erkennt man neben der geringeren Reflexion der eingehenden Strahlung durch die Absorption des Leuchtstoffes zudem noch die charakteristische Emissionsbande von YAG:Ce bei 560 nm. Es kann dabei keine Aussage über die absolute Zahl an beteiligten Photonen gemacht werden, aber wenn die

Messbedingungen (Probenanordnung, Spaltgrößen usw.) exakt eingehalten werden, ist das Integral unter den Spektren zumindest proportional zu der Zahl der Photonen der reflektierten Anregung und der Emission. Berechnet man also die Fläche des Emissionsspektrums des Leuchtstoffes sowie die Fläche des absorbierten Anregungspeaks durch den Leuchtstoff und teilt nun die Emission durch die Absorption erhält man die Quanteneffizienz. Die Berechnungsformel zur U-Kugel-Quanteneffizienz nach Yuichiro Kawamura ist in Gleichung 5.2.3-17 wiedergegeben.

Gleichung 5.2.3-17

$$\phi_{Probe} = \frac{n_E}{n_A} = \frac{\int_{\lambda_2}^{\lambda_3} \frac{\lambda}{hc} [I_{Emission}^{Probe}(\lambda) - I_{Emission}^{Referenz}(\lambda)] d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{\lambda}{hc} [I_{Anregung}^{Referenz}(\lambda) - I_{Anregung}^{Probe}(\lambda)] d\lambda}$$

Voraussetzungen für die Gültigkeit dieses Verfahrens sind unter anderem, die lineare Abhängigkeit der vom Detektor gemessenen Zählrate zur Anzahl der emittierten Photonen im gesamten Intensitätsbereich, die exakte Beibehaltung der Spektrometereinstellungen und Geometrie bei der Referenz- und der Probenmessung sowie ein konstanter Kugelfaktor ^[Luc14, Gau03] und die vollständige Reflexion der Referenz über den gesamten Wellenlängenbereich. In der Gleichung 5.2.3-17 werden die Integrale mit dem Term $\lambda/(h*c)$ multipliziert, dieses rechnet nach Gleichung 5.2.3-18 die Strahlenenergie in Photonenanzahl um. Häufig muss diese Umrechnung nicht gemacht werden, da moderne Fluoreszenzspektrometer direkt in Photonenanzahl messen. Der Term $\lambda/(h*c)$ weist in diesen Fällen nur noch mal darauf hin, das in Photonenanzahl (n) und nicht in Energie (E) gerechnet wird.

Gleichung 5.2.3-18

$$n = E * \frac{\lambda}{h * c}$$

5.2.4 Einfluss der Reabsorption der emittierten Strahlung auf die Quanteneffizienz

Eine weitere Komplikation, welche bei der QE-Messung in einer U-Kugel zu beachten ist, wird in Abbildung 5.2-9 schematisch erläutert. Das Prinzip einer U-Kugel oder Integrationskugel ist die richtungsunabhängige Messung der Emission oder Reflexion einer sich darin befindenden Probe. Diese Richtungsunabhängigkeit wird durch die große Zahl an diffuser Reflexion innerhalb der U-Kugel erreicht. Hierbei wird sowohl die Strahlungsdichte als auch die Strahlungsrichtung innerhalb der U-Kugel homogenisiert.

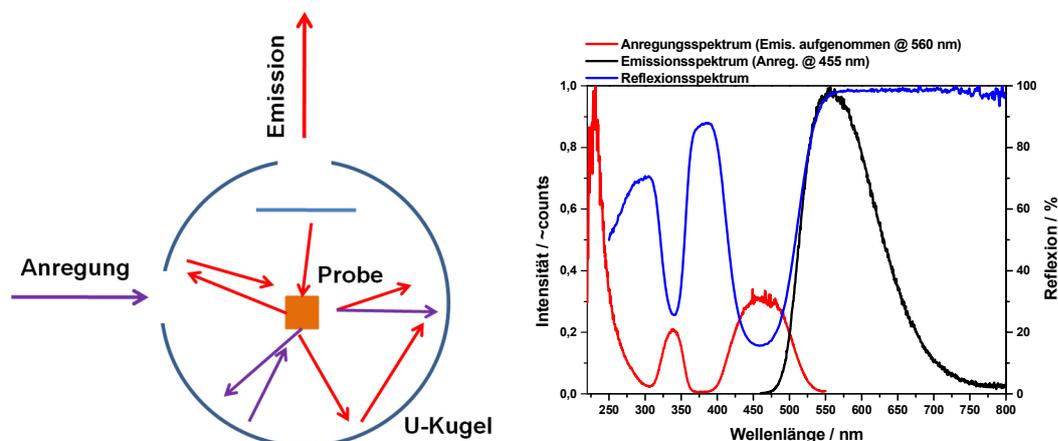


Abbildung 5.2-9: Skizze der Strahlencharakteristik bei einer Emissionsmessung in einer U-Kugel (links) und die Anregungs-, Emissions- und Reflexionsspektren des Beispielleuchtstoffs YAG:Ce (rechts)

Durch die mehrfache Reflexion der emittierten Strahlung innerhalb der U-Kugel, besteht eine endliche Wahrscheinlichkeit, dass die Strahlung auch wieder zurück in Richtung der Probe gelenkt wird, wo es dann in Folge zur Reabsorption durch die Probe kommen kann. Als Beispiel in Abbildung 5.2-9 rechts sollen hier die Anregungs-, Emissions- und Reflexionsspektren von YAG:Ce dienen. Das Emissionsspektrum stellt die Häufigkeitsverteilung der vom Detektor gemessenen Photonen über deren Wellenlänge dar. Im Vergleich dazu wird bei dem Anregungsspektrum die Intensität einer Emissionswellenlänge in Abhängigkeit zur Anregungswellenlänge aufgetragen. Das Reflexionsspektrum zeigt den Anteil der diffus reflektierten Strahlung im relevanten Wellenlängenbereich. Ist im Reflexionsspektrum eine Absorptionsbande (Reflexion < 100%) im Wellenlängenbereich in dem die Probe auch emittiert zu erkennen, so wird ein Teil

der emittierten Strahlung direkt wieder reabsorbiert. Man spricht in diesem Zusammenhang vom sogenannten spektralen Überlapp. Ist bei dieser Wellenlänge im Anregungsspektrum eine Anregungsbande oder -linie zu erkennen, so führt die Absorption der Emission wiederum zu einer erneuten Emission. Dieses Phänomen ist bei YAG:Ce recht stark ausgeprägt, wobei der spektrale Überlapp auch mittels Integralbildung quantifiziert werden kann. Abbildung 5.2-9 rechts zeigt, dass es beim YAG:Ce zwischen 470 und 560 nm zu spektralen Überlapp kommt. Dadurch wird der vorher emittierte Strahl, wenn er innerhalb der U-Kugel auf die Probe zurückreflektiert wird, teilweise reabsorbiert. Da dieser reabsorbierte Anteil der Strahlung, ganz wie die direkte Anregung, nur zu einer gewissen Wahrscheinlichkeit ($\Phi < 1$) zur Emission führt, vermindert die Reabsorption durch die Probe immer die in einer U-Kugel gemessene externen Quanteneffizienz.

In der Arbeit von Tai-Sang Ahn von 2007 [Ahn07, Gor15] wird die Reabsorption der Emission bei Quanteneffizienzmessungen in U-Kugeln berücksichtigt und anschließend herausgerechnet.

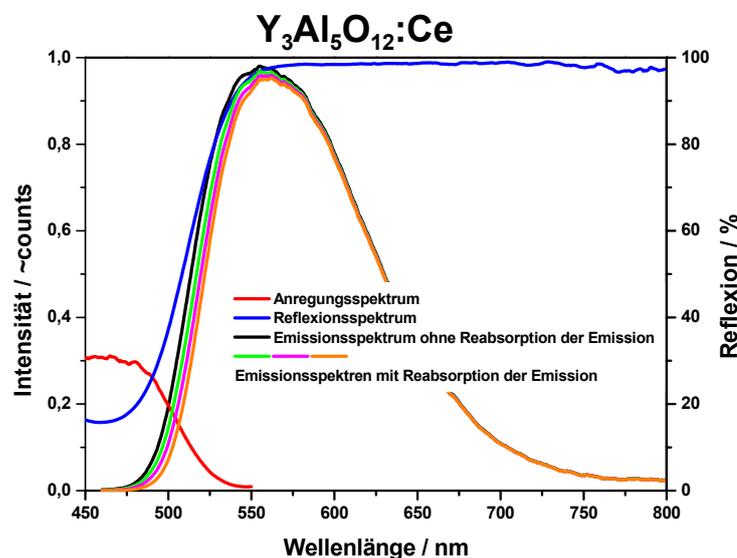


Abbildung 5.2-10: Einfluss der Reabsorption der Emission in einer U-Kugel auf das Emissionsspektrum von YAG:Ce

In Abbildung 5.2-10 ist zu erkennen, welchen Einfluss die Reabsorption der Emission bei einer Emissionsmessung in der U-Kugel hat. Hierbei ist das Emissionsspektrum

der Probe einmal ohne eine U-Kugel und danach in einer U-Kugel aufgenommen worden. Bei den Messungen in der U-Kugel wurden mit einem kleinen Probenträger begonnen und dann sukzessive Träger mit größeren Oberflächen verwendet, so dass letztendlich die Probenoberfläche durchgestimmt wurde.

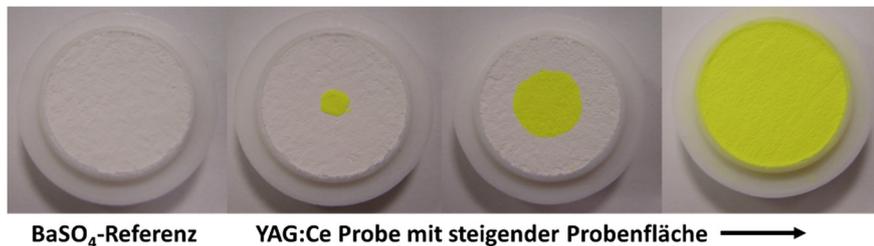


Abbildung 5.2-11: Probenträger mit zunehmenden Flächenanteil YAG:Ce an der Gesamtoberfläche (Leuchtstoffkreisdurchmesser von links: 0, 4, 10 und 18 mm)

Das Reflexions- und Anregungsspektrum sind zum Vergleich mit aufgetragen. Je größer die Probenfläche im Verhältnis zur gesamten Kugelinnenfläche ist, desto stärker tritt das Phänomen der Reabsorption in Erscheinung. Geschwächt werden kann der Einfluss der Reabsorption durch die Verdünnung der Probe mit dem Weißstandard, wodurch die relative Oberfläche der Probe wiederum verringert wird.

Die zu untersuchende Leuchtstoffprobe emittiert nach der Anregung mit der Intensität I_{Em} . Diese Emission wird in der U-Kugel homogenisiert und teilweise auf die Probe reflektiert.

Gleichung 5.2.4-1

$$I_{Em1} = I_{Em} * (1 - a)$$

In Gleichung 5.2.4-1 wird die messbare Emission (I_{Em1}) aus der direkten Anregung der Probe berechnet. Hierbei ist a der Anteil, der den wieder absorbierten Teil der Emission beschreibt. Dieser absorbierte Anteil führt wiederum zu einer Emission welche in Gleichung 5.2.4-2 beschrieben ist.

Gleichung 5.2.4-2

$$I_{Em2} = I_{Em} * a * \phi * (1 - a)$$

Auch von dieser Emission wird der Teil a wieder reabsorbiert und nur der Teil $1-a$ wird detektiert. Wenn man diese Reihe nun fortführt und die gesamte messbare Emission durch Addition berechnet, kommt man auf folgende Gleichung 5.2.4-3

Gleichung 5.2.4-3

$$I_{Em\ U-Kugel} = I_{Em1} + I_{Em2} + \dots + I_{EmN}$$

$$= I_{Em} * (1 - a) * (1 + a * \phi + a^2 * \phi^2 + \dots + a^N * \phi^N)$$

Diese geometrische-Reihe kann mit Hilfe der Reihenentwicklung zu Gleichung 5.2.4-4 umgestellt werden.^[For08]

Gleichung 5.2.4-4

$$I_{Em\ U-Kugel} = \frac{I_{Em} * (1 - a)}{1 - a * \phi}$$

Da die Abschwächung der Emissionsintensität durch die Reabsorption der Emission von I_{Em} auf $I_{Em\ U-Kugel}$ sich im gleichen Maße auf die Quanteneffizienz auswirkt, kann die Gleichung 5.2.4-4 auch als Gleichung 5.2.4-5 geschrieben werden.

Gleichung 5.2.4-5

$$\phi_{U-Kugel} = \frac{\phi * (1 - a)}{1 - a * \phi}$$

Um aus der U-Kugelmessung der Quanteneffizienz die Reabsorption der Emission herauszurechnen und die Quanteneffizienz ohne diesen Einfluss der U-Kugel zu erhalten, wird die Gleichung 5.2.4-5 nach Φ umgestellt, so dass sich Gleichung 5.2.4-6 ergibt.

Gleichung 5.2.4-6

$$\phi = \frac{\Phi_{U-Kugel}}{(1 - a) + a * \Phi_{U-Kugel}}$$

Daraus geht der Einfluss der Reabsorption auf die Quanteneffizienz hervor. So ist die präzise Beschreibung der Reabsorption auf die Quanteneffizienz besonders bei geringen Quanteneffizienzen und hoher Reabsorption nötig. Aus der Gleichung 5.2.4-6 ist zu erkennen, dass die Reabsorption der Emission eines Leuchtstoffes keinen Einfluss hätte, wenn die Quanteneffizienz 100% oder die Reabsorption null wäre (der Nenner würde in beiden Fällen 1 werden) und einen immer größeren Einfluss bekommt je geringer die Quanteneffizienz und je größer der Reabsorptionsfaktor ist.

Der Reabsorptionsfaktor a ist das Überlappungsintegral der Emission und der Absorption der Leuchtstoffprobe. Und somit der Anteil der Emission der von der Probe wieder absorbiert wird. Berechnet wird dieser Faktor indem das Integral über dem Produkt aus der Emissionsintensität (das Integral der Emission auf 1 normiert) und der Absorption bzw. $1 - R_{\lambda}$ gebildet wird.

Gleichung 5.2.4-7

$$a = \int_{\lambda_2}^{\lambda_3} \frac{I_{Em(Probe)\lambda}^E}{\int_{\lambda_2}^{\lambda_3} I_{Em(Probe)\lambda}^E d\lambda} * (1 - R_{\lambda}) d\lambda$$

Gleichung 5.2.4-7 zeigt die Berechnung des Reabsorptionsfaktors der Emission des Leuchtstoffes. Das hierfür verwendete Emissions- bzw. Reflexionsspektrum ist, wie oben schon beschrieben, Spektrometer- inkl. U-Kugelabhängig.

5.2.5 Einfluss der Absorption des gestreuten Anregungsstrahls auf die Quanteneffizienz

Neben der reabsorbierten Emission hat auch die Absorption des gestreuten Anregungsstrahls einen entscheidenden Einfluss auf die Quanteneffizienzmessung. So wird auch der reflektierte Teil des Anregungsstrahls in der U-Kugel homogen reflektiert und somit zum Teil auch erneut auf die Probe gestrahlt, wie es in Abbildung 5.2-9 zu erkennen ist. Ein Teil dieses rückgestreuten Anregungsstrahls wird von der Probe absorbiert und führt zur Emission. Dieses Umwandeln von der Absorption zur Emission geschieht mit der externen Quanteneffizienz. Dieses Konvertieren der Strahlung hat daher keinen Einfluss auf die QE-Messung, anders als bei dem Einfluss der Reabsorption der Emission, wo das zweite Durchlaufen der Absorption und Emission die externe QE zweimal berücksichtigt werden muss (QE^2). Bei der Absorption des gestreuten Anregungsstrahls kommt ein anderes Phänomen zum Tragen. Bei der homogenen Reflexion in der U-Kugel geht Strahlung verloren. Photonen treten in alle Richtungen aus den Einstrahl- und Messöffnungen der U-Kugel aus oder werden zum geringen Teil von der nicht ideal reflektierenden Beschichtung der U-Kugel absorbiert. Diese Minderung der Photonen wird als Kugelfaktor ^[Luc14] bezeichnet und wird bei der Referenzmessung des Weißstandards und der Probenmessung mit gemessen und rechnet sich bei der Berechnung der QE nach Gleichung 5.2.3-17 durch das Teilen der Emission durch den reflektierten Anregungsstrahl wieder heraus. Diese Homogenisierung der Photonen in der U-Kugel und damit die Wirkung des Kugelfaktors treten bei der Messung der Referenz und der direkten Anregung der Probe jeweils nur einmal auf. Bei der weißen Referenz wird der Anregungsstrahl komplett reflektiert, in der U-Kugel homogenisiert und gemessen. Bei der direkten Anregung der Probe wird der reflektierte Teil des Anregungsstrahls in der U-Kugel homogenisiert und gemessen, der absorbierte Teil des Anregungsstrahls führt durch Konversion zur Emission, die in der U-Kugel homogenisiert und gemessen werden kann. Anders ist das bei der Absorption des reflektierten Anregungsstrahls. Der reflektierte Teil des Anregungsstrahls trifft durch die Homogenisierung in der U-Kugel, teilweise wieder auf die Probe und regt diese erneut an. Der daraus emittierte Strahl durchläuft in der U-Kugel die Homogenisierung und wird dann gemessen. Diese Emission aus der zunächst reflektierten Anregungsstrahlung durchläuft also zweimal den Verlustprozess bei der Homogenisierung in der U-Kugel.

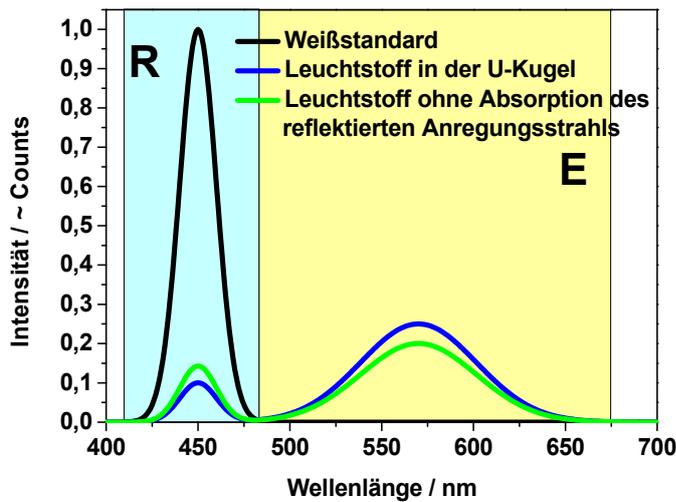


Abbildung 5.2-12: Vergleich der Emissionsspektren mit und ohne Absorption des reflektierten Anregungsstrahls (R: reflektierte Anregung, E: Emission)

Durch dieses Phänomen, der teilweisen Absorption des homogenisierten zuvor reflektierten Anregungsstrahls, verändert sich das in der U-Kugel gemessene Emissionsspektrum wie in Abbildung 5.2-12 beispielhaft dargestellt. Das aufgenommene Emissionsspektrum teilt sich zunächst in zwei Teilbereiche auf. Der Index „R“ bezeichnet den Bereich des Spektrums in dem die Reflexion des Anregungsstrahls gemessen wird. Der Index „E“ steht für den Bereich in dem die Emission der Leuchtstoffprobe aufgenommen wird. Wie in Abbildung 5.2-12 zu erkennen wird bei der Messung in der U-Kugel durch die Reflexion des Anregungsstrahls innerhalb der U-Kugel zurück auf die Probe ein größerer Teil des Anregungsstrahls absorbiert als wenn die Probe nicht in der U-Kugel gemessen würde. Dieses führt auch zu einer höheren Emission. Diese beiden Anregungswege lassen sich unterscheiden in die direkte Anregung und die indirekte Anregung mit dem in der U-Kugel homogenisierten Anregungsstrahl. Um aus der U-Kugelmessung der Leuchtstoffprobe, die sowohl direkte als auch indirekte Anregung beinhaltet den indirekten Anteil der Absorption und Emission herauszurechnen muss zusätzlich zu der Weißstandard- und der Probenmessung im Anregungsstrahlengang noch eine dritte Messung vorgenommen werden. Dieses ist die Emissionsmessung des Leuchtstoffes in der U-Kugel außerhalb des direkten Anregungsstrahls (indirekte Anregung).

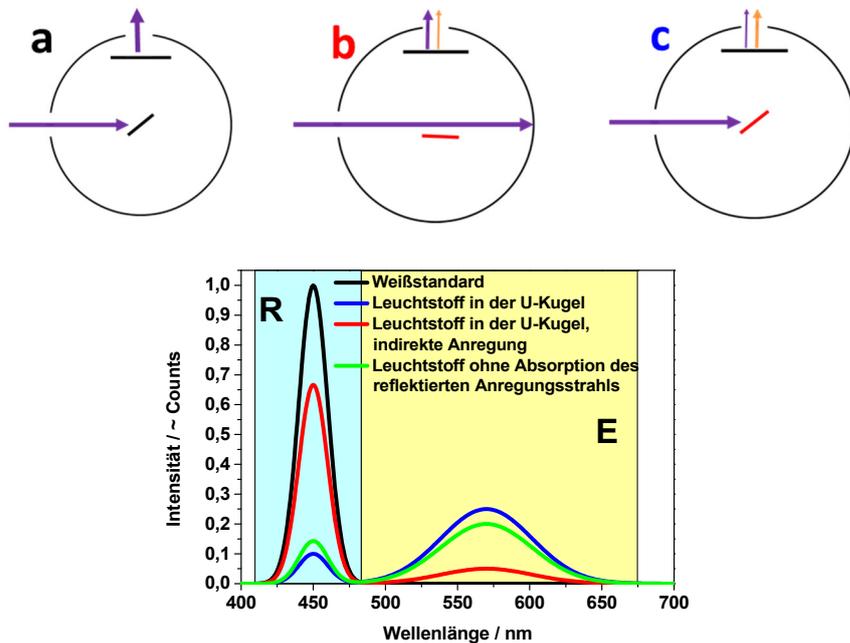


Abbildung 5.2-13: Skizze der Geometrie zur U-Kugel-Emissionsmessung (a) des Weißstandards, (b) der Probe mit indirekter und (c) direkter + indirekter Anregung (oben), Emissionsspektren dieser Messungen in den drei Geometrien und das zu berechnende Spektrum (grün) der nur direkt angeregten Probe (unten)

In Abbildung 5.2-13 sind die drei benötigten Messungen und Messgeometrien dargestellt, die zur Berechnung des Emissionsspektrums bei nur direkter Anregung der Probe nötig sind.

Für die Berechnung der Quanteneffizienz unter Berücksichtigung des Einfluss der indirekten Anregung des Leuchtstoffes hat John C. de Mello 1997 zwei Gleichungen hergeleitet ^[Mel97, Wan11].

Gleichung 5.2.5-1

$$A = \frac{I_{\text{indirekt}}^R - I_{\text{direkt+indirekt}}^R}{I_{\text{indirekt}}^R}$$

Gleichung 5.2.5-2

$$\phi = \frac{I_{\text{direkt+indirekt}}^E - I_{\text{indirekt}}^E * (1 - A)}{I_{\text{Weißstandard}}^R * A}$$

Die Gleichung 5.2.5-1 ist zur Berechnung des Faktors der direkten Absorption des Anregungsstrahls und die Gleichung 5.2.5-2 berechnet unter Hilfe des Absorptionsfaktors der Probe für den direkt einfallenden Anregungsstrahl A die Quanteneffizienz unter Berücksichtigung der indirekten Anregung des Leuchtstoffs in der U-Kugel. I^R ist das der Reflexion des Anregungsstrahls (Reflexionsbereich) und I^E ist das Integral der Emission (Emissionsbereich)

5.2.6 Herleitung der Gleichung zur Berechnung der Quanteneffizienz aus der U-Kugelmessung unter Berücksichtigung der indirekten Anregung

Für die Herleitung der Gleichung 5.2.5-1 und Gleichung 5.2.5-2 wird eine Hilfsgröße, der Absorptionsfaktor der Probe für die indirekte Anregung μ , benötigt. Wenn μ der Absorptionsfaktor des Anregungsstrahls bei der indirekten Messung der Probe ist, ist $1-\mu$ der reflektierte Teil des Anregungsstrahls im Verhältnis zur Weißstandardmessung.

Gleichung 5.2.6-1

$$\frac{I_{\text{indirekt}}^R}{I_{\text{Weißstandard}}^R} = (1 - \mu)$$
$$\Leftrightarrow I_{\text{indirekt}}^R = I_{\text{Weißstandard}}^R * (1 - \mu)$$

Im gleichen Sinn ist die Reflexion des Anregungsstrahls bei direkter Anregung der Probe im Verhältnis zur Reflexion des Anregungsstrahls beim Weißstandard gleich $1-A$. Wobei A der Absorptionsfaktor der Probe für den direkt einfallenden Anregungsstrahl ist.

Gleichung 5.2.6-2

$$\frac{I_{\text{direkt}}^R}{I_{\text{Weißstandard}}^R} = (1 - A)$$
$$\Leftrightarrow I_{\text{direkt}}^R = I_{\text{Weißstandard}}^R * (1 - A)$$

Die Reflexion des Anregungsstrahls der Probenmessung im Strahlengang wird durch die direkte und indirekte Absorption bestimmt. Das Integral des reflektierten Anregungsstrahls (I^R) der Probe in der U-Kugel (einfallender Strahl minus direkter und indirekter Absorption) kann daraus folgend aus der Reflexion des Weißstandards verringert um den Faktor der direkten Reflexion ($1-A$) und dem Faktor der indirekten Reflexion ($1-\mu$) beschrieben werden.

Gleichung 5.2.6-3

$$I_{\text{direkt+indirekt}}^R = I_{\text{Weißstandard}}^R * (1 - A) * (1 - \mu)$$
$$\Leftrightarrow \frac{I_{\text{direkt+indirekt}}^R}{I_{\text{Weißstandard}}^R * (1 - A)} = (1 - \mu)$$

Durch das Gleichsetzen der Gleichung 5.2.6-1 und Gleichung 5.2.6-3 folgt Gleichung 5.2.6-4 und damit die Berechnung des Faktors der direkten Absorption.

Gleichung 5.2.6-4

$$\frac{I_{\text{indirekt}}^R}{I_{\text{Weißstandard}}^R} = \frac{I_{\text{direkt+indirekt}}^R}{I_{\text{Weißstandard}}^R * (1 - A)}$$
$$\Leftrightarrow A = \frac{I_{\text{indirekt}}^R - I_{\text{direkt+indirekt}}^R}{I_{\text{indirekt}}^R}$$

Um die Gleichung 5.2.5-2 herzuleiten muss berücksichtigt werden, dass die Quanteneffizienz aus der direkten Absorption und der daraus resultierenden Emission (direkten Emission) berechnet werden soll (siehe Abbildung 5.2-13).

Gleichung 5.2.6-5

$$\phi = \frac{I_{direkt}^E}{I_{direkt}^{Absorption}}$$

Die Absorption des direkt auf die Probe fallenden Anregungsstrahls kann durch die Reflexion des Anregungsstrahls vom Weißstandard und dem Absorptionsfaktor A berechnet werden (Vergleich mit Gleichung 5.2.6-2).

Gleichung 5.2.6-6

$$I_{direkt}^{Absorption} = I_{Weißstandard}^R - I_{direkt}^R = I_{Weißstandard}^R * A$$

Die Emission aus der direkten Anregung lässt sich aus der gemessenen Emission bei direkter + indirekter Anregung berechnen. Wobei der Anteil der Emission aus der indirekten Anregung abgezogen werden muss. Da nur der nicht direkt absorbierte Teil des Anregungsstrahls die indirekte Anregung in der direkten + indirekten Messung hervorruft wird nicht die Intensität der Emission aus der vollständigen indirekten Anregung abgezogen, sondern die Emission aus der indirekten Anregung vermindert um den Faktor der direkten Absorption.

Gleichung 5.2.6-7

$$I_{direkt}^E = I_{direkt+indirekt}^E - I_{indirekt}^E * (1 - A)$$

Aus den Gleichungen Gleichung 5.2.6-5, Gleichung 5.2.6-6 und Gleichung 5.2.6-7 folgt Gleichung 5.2.6-8 und damit die Berechnung der Quanteneffizienz unter Berücksichtigung der indirekten Anregung.

Gleichung 5.2.6-8

$$\phi = \frac{I_{\text{direkt+indirekt}}^E - I_{\text{indirekt}}^E * (1 - A)}{I_{\text{Weißstandard}}^R * A}$$

5.2.7 Vereinigung der Einflüsse der Reabsorption der Emission und des gestreuten Anregungsstahls auf die Quanteneffizienzmessung

Stand der Technik ist das Berücksichtigen einer der beiden Einflussfaktoren die oben beschrieben wurden. Um beide Einflussfaktoren, die Reabsorption der Emission und die Anregung durch den indirekten bzw. gestreuten Anregungsstahls, herauszurechnen wurden die Gleichungen kombiniert und auf die Messpraxis für anorganischen Feststoffleuchtstoffen angepasst.

Gleichung 5.2.4-6

$$\phi = \frac{\phi_{U\text{-Kugel}}}{(1 - a) + a * \phi_{U\text{-Kugel}}}$$

Gleichung 5.2.6-8

$$\phi = \frac{I_{\text{direkt+indirekt}}^E - I_{\text{indirekt}}^E * (1 - A)}{I_{\text{Weißstandard}}^R * A}$$

Da die in Gleichung 5.2.6-8 berechnete Quanteneffizienz unter Berücksichtigung der indirekten Anregung nicht durch die Reabsorption der Emission beeinflusst wird, kann diese Gleichung in die Gleichung 5.2.4-6, zur Berechnung der Quanteneffizienz unter Berücksichtigung der Reabsorption der Emission der Probe, eingesetzt werden.

Gleichung 5.2.7-3

$$\phi = \frac{\frac{I_{\text{direkt+indirekt}}^E - I_{\text{indirekt}}^E * (1 - A)}{I_{\text{Weißstandard}}^R * A}}{1 - a + a * \frac{I_{\text{direkt+indirekt}}^E - I_{\text{indirekt}}^E * (1 - A)}{I_{\text{Weißstandard}}^R * A}}$$

5.2.8 Einbeziehung der Abhängigkeit der Anregungsenergie auf die Quanteneffizienz

Bei der Gleichung 5.2.4-5 zur Reabsorption der Emission der Probe muss bei den meisten Leuchtstoffen darauf geachtet werden, dass die direkte Anregung und die Anregung durch die reabsorbierte Emission nicht die gleiche Quanteneffizienz besitzen. Daher muss die Gleichung 5.2.4-5 modifiziert werden. In der Gleichung 5.2.8-1 werden die beiden Quanteneffizienzen unterschieden.

Gleichung 5.2.8-1

$$\phi_{U-Kugel} = \frac{\phi_{Exc} * (1 - a)}{1 - a * \phi_{Em}}$$

Die U-Kugel-Quanteneffizienz wird gemessen und der Reabsorptionfaktor a aus der Reflexion und der Emission berechnet, dennoch bleiben nach der Modifizierung der Gleichung 5.2.4-5 zu Gleichung 5.2.8-1 zwei unbekannte in der Gleichung. Um diese Gleichung zu lösen, müssen die beiden Quanteneffizienzen ins Verhältnis gesetzt werden. Das trifft nach C. Ronda zu, da die Lichtausbeute LO , die Reflexion R und die Quanteneffizienz ϕ in Beziehung zueinander stehen (siehe Gleichung 5.2.8-2).^[Ron08]

Gleichung 5.2.8-2

$$LO_{\lambda} = \phi_{\lambda} * (1 - R_{\lambda})$$

Umgestellt kann auch die Quanteneffizienz bei verschiedenen Wellenlängen durch das Lichtausbeutespektrum und das Reflexionsspektrum bestimmt werden.

Gleichung 5.2.8-3

$$\phi_{\lambda} = \frac{LO_{\lambda}}{(1 - R_{\lambda})}$$

Lichtausbeute ist das Verhältnis von emittierten Photonen zu eingestrahlenen Photonen der Wellenlänge λ von einer Leuchtstoffprobe. Zum Vergleich ist die Quanteneffizienz das Verhältnis von emittierten Photonen zu absorbierten Photonen der Wellenlänge λ . Beim Lichtausbeutespektrum wird also das Integral der Emission über die Anregungswellenlänge aufgetragen. Da Anregungsspektren von der Gerätetechnik leichter aufzunehmen sind als Lichtausbeutespektren werden häufig diese verwendet. Bei einem Anregungsspektrum wird die Intensität der Emission bei einer Wellenlänge über die Anregungswellenlänge aufgetragen. Dieses ist nur unter der Voraussetzung möglich, dass sich das Integral der Emission proportional zu der Intensität der Emission bei der gemessenen Wellenlänge verhält. Dann kann die Gleichung 5.2.8-3 zu Gleichung 5.2.8-4 umgeschrieben werden.

Gleichung 5.2.8-4

$$rel. \phi_{\lambda} = \frac{I_{Exc. \lambda}}{(1 - R_{\lambda})}$$

Da das Anregungsspektrum ($I_{Exc. \lambda}$) nur proportional zum Lichtausbeutespektrum ist, ergibt die Gleichung 5.2.8-4 nicht die Quanteneffizienz sondern nur eine relative Quanteneffizienz.

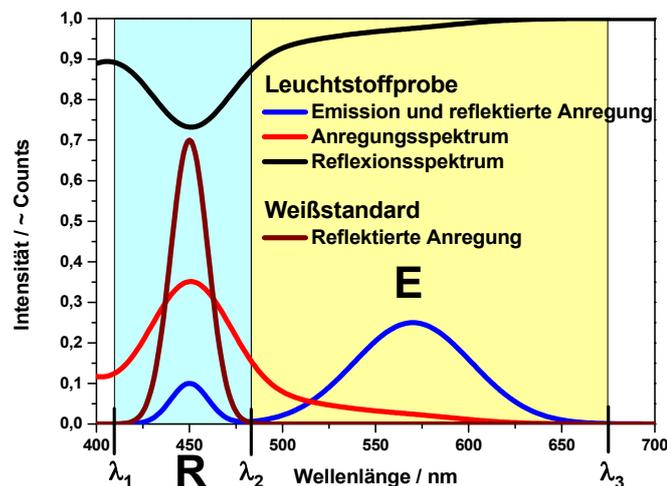


Abbildung 5.2-14: Emissions-, Anregungs-, Reflexionsspektrum eines Beispielleuchtstoffs und das Emissionsspektrum eines Weißstandards mit dem reflektierten Anregungsstrahl bei 450 nm

Wie in Abbildung 5.2-14 zu erkennen ist, wird die Leuchtstoffprobe mit einem Anregungsstrahl (zu erkennen als vom Weißstandard reflektierter Anregungsstrahl) sowie durch die eigene Emission angeregt. Beide Anregungsformen sind nicht monochromatisch sondern haben einen Intensitätsverlauf über die Wellenlänge. Daher muss auch die relative Quanteneffizienz aus Gleichung 5.2.8-4 mit der Absorption dieser Anregungen normiert werden. Um die relative Quanteneffizienz des Anregungsstrahl (rel. $\Phi_{Exc.}$) zu berechnen, muss die relative Φ_{λ} mit dem normierten absorbierten Teil des Anregungsstrahls gemittelt werden.

Gleichung 5.2.8-5

$$rel. \Phi_{Exc} = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} rel. \Phi_{\lambda} * I_{Em (Weißstd.) \lambda}^R * (1 - R_{\lambda}) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_{Em (Weißstd.) \lambda}^R * (1 - R_{\lambda}) d\lambda}$$

Gleichung 5.2.8-6

$$rel. \Phi_{Em} = \frac{\int_{\lambda_2}^{\lambda_3} rel. \Phi_{\lambda} * I_{Em (Probe) \lambda}^E * (1 - R_{\lambda}) d\lambda}{\int_{\lambda_2}^{\lambda_3} I_{Em (Probe) \lambda}^E * (1 - R_{\lambda}) d\lambda}$$

Die relative Quanteneffizienz der Anregung durch die reabsorbierte Emission (rel. Φ_{Em}) wird auf gleiche Weise wie in Gleichung 5.2.8-5 in Gleichung 5.2.8-6 berechnet. Wenn in den Gleichungen Gleichung 5.2.8-5 und Gleichung 5.2.8-6 die Gleichung 5.2.8-4 zur Berechnung der relativen Quanteneffizienz (rel. Φ_{λ}) eingesetzt wird, lässt sich der Term $(1-R_{\lambda})$ kürzen und übrig bleiben die zwei Gleichungen Gleichung 5.2.8-7 und Gleichung 5.2.8-8.

Gleichung 5.2.8-7

$$rel. \Phi_{Exc} = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_{Exc. \lambda} * I_{Em (Weißstd.) \lambda}^R d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_{Em (Weißstd.) \lambda}^R * (1 - R_{\lambda}) d\lambda}$$

Gleichung 5.2.8-8

$$\text{rel. } \phi_{Em} = \frac{\int_{\lambda_2}^{\lambda_3} I_{Exc. \lambda} * I_{Em(Probe) \lambda}^E d\lambda}{\int_{\lambda_2}^{\lambda_3} I_{Em(Probe) \lambda}^E * (1 - R_\lambda) d\lambda}$$

Mit der Hilfe dieser relativen Quanteneffizienz (Gleichung 5.2.8-9) kann jetzt in Gleichung 5.2.8-1 eine der beiden Quanteneffizienzen (Unbekannten) ersetzt werden (siehe Gleichung 5.2.8-10).

Gleichung 5.2.8-9

$$\frac{\phi_{Em}}{\phi_{Exc}} = \frac{\text{rel. } \phi_{Em}}{\text{rel. } \phi_{Exc}}$$

Gleichung 5.2.8-10

$$\phi_{U-Kugel} = \frac{\phi_{Exc} * (1 - a)}{1 - a * \phi_{Exc} * \frac{\text{rel. } \phi_{Em}}{\text{rel. } \phi_{Exc}}}$$

Durch eine Umstellung der Gleichung 5.2.8-10 erhält man die Gleichung 5.2.8-11.

Gleichung 5.2.8-11

$$\phi_{Exc} = \frac{\phi_{U-Kugel}}{1 - a + a * \phi_{U-Kugel} * \frac{\text{rel. } \phi_{Em}}{\text{rel. } \phi_{Exc}}}$$

Bezieht man den Einfluss der nicht konstanten Quanteneffizienz in die Gleichung 5.2.7-3 mit ein, so ergibt sich Gleichung 5.2.8-12.

Gleichung 5.2.8-12

$$\phi = \frac{\frac{I_{\text{direkt+indirekt}}^E - I_{\text{indirekt}}^E \cdot (1-A)}{I_{\text{Weißstandard}}^R \cdot A}}{1 - a + a \cdot \frac{I_{\text{direkt+indirekt}}^E - I_{\text{indirekt}}^E \cdot (1-A)}{I_{\text{Weißstandard}}^R \cdot A}} \cdot \frac{\text{rel.}\phi_{\text{Em}}}{\text{rel.}\phi_{\text{Exc}}}$$

In Gleichung 5.2.8-12 sind alle drei erläuterten Einflüsse aus der U-Kugel-Quanteneffizienzmessung eingeflossen. So berechnet diese Gleichung die Quanteneffizienz unter Berücksichtigung der Reabsorption der Emission der Probe, die indirekte Anregung durch den reflektierten Anregungsstrahl und den Unterschied der Quanteneffizienz für die Anregung durch den Anregungsstrahl und durch die reabsorbierte Emission. Hier sollte noch erwähnt werden, dass die beiden Einzelphänomene, die Reabsorption der Emission und die indirekte Anregung durch den reflektierten Anregungsstrahl schon in der Literatur beschrieben werden und ihre Anwendung finden. Die Neuerung mit dieser Arbeit ist einerseits das Zusammenfügen beider Einflussfaktoren und andererseits das Einbeziehen des Unterschieds der Quanteneffizienz für die Anregung durch den Anregungsstrahl und durch die reabsorbierte Emission.

5.2.9 Goniometrische Messung der Quanteneffizienz

Die Reflexion innerhalb der U-Kugel und die dadurch beobachtete Reabsorption der von der Probe emittierten Strahlung ist der Hauptgrund für die aufwendige Berechnung der Quanteneffizienz mit Hilfe der U-Kugel-Methode. Um jegliche Reflexion innerhalb der U-Kugel von der an der Probe reflektierten Anregungsstrahlung oder der eigenen Probenemission zu vermeiden, kann eine goniometrische Fluoreszenzmessung durchgeführt werden. Hierbei wird der Fluoreszenzdetektor so um die Probe bewegt, dass der Detektor eine Kugeloberfläche abschreitet, deren Mittelpunkt die Probenposition beschreibt (vergleiche mit Abbildung 5.2-15). Dieses Messsystem nimmt an jeder Position der kugelförmigen Sphäre ein Emissionsspektrum auf und integriert diese über die gesamte Sphärenoberfläche, um ein winkelunabhängiges Emissionsspektrum zu erhalten. Aus dieser Messung bekommt man wie mit der Integrationskugel ein winkelunabhängiges

Fluoreszenzspektrum ohne die Reflexion an der Innenbeschichtung der Integrationskugel. Die goniometrische QE-Messung hat neben diesem Vorteil aber auch einige Nachteile. Unter anderem ist die quantitative Aufnahme mit einem in drei Dimensionen beweglichen Detektorsystem ungenauer als mit dem mechanisch festen U-Kugelspektrometer. Zusätzlich ist die Aufnahme der Emission an vielen Messpunkten um die Probe herum viel zeitaufwendiger.^[Jaa16]

Skizze eines Gonio-Fluoreszenzspektrometers

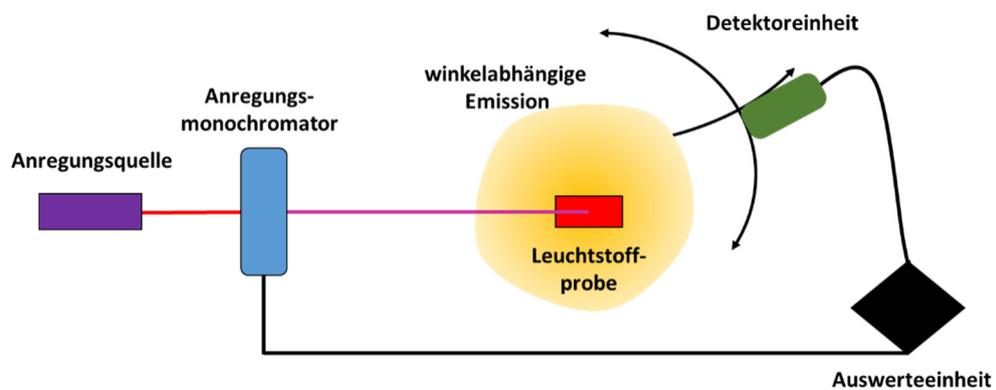


Abbildung 5.2-15: Skizze eines Gonio-Fluoreszenzspektrometers

6 Experimenteller Teil

Um diese Theorie zur Quanteneffizienzmessung zu überprüfen, wurde der Leuchtstoff YAG:Ce ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$) mit verschiedenen Ce^{3+} Konzentrationen synthetisiert. Aus diesem Leuchtstoff wurde mit Hilfe von nicht-dotiertem weißen YAG eine Verdünnungsreihe hergestellt. Die Quanteneffizienz dieser Proben wurde anschließend bestimmt. Diese Vorgehensweise hat folgenden Vorteil: YAG:Ce Proben mit unterschiedlichen Ce-Konzentrationen zeigen durch allerlei Effekte, wie Energietransfer oder Reabsorption, unterschiedliche Quanteneffizienzen. Ein Grund dafür ist beispielsweise die Konzentrationslöschung. Bei der Verdünnung des Leuchtstoffpulvers mit undotiertem YAG bleibt die Quanteneffizienz hingegen gleich, da wie in Abbildung 6-1 verdeutlicht ist, durch die Verdünnung mit ideal reflektierendem weißem Pulver die Absorption und die Emission im gleichen Maß abnehmen. Das gilt nur, wenn das weiße Pulver welches zum Verdünnen verwendet wird, keine Absorption im Wellenlängenbereich der Anregung oder der Emission des Leuchtstoffes aufweist oder in einer anderen Form mit dem Leuchtstoff in Wechselwirkung tritt.

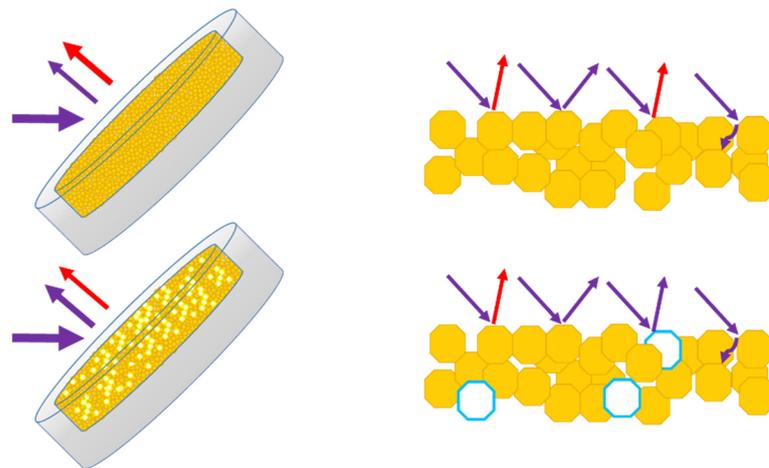


Abbildung 6-1: Skizze einer Leuchtstoffprobe (oben) und einer verdünnten Probe (unten) in einem Standard-Probenhalter (links) und vergrößert (rechts) mit dem Anregungsstrahl (violett) und der emittierten Strahlung (rot)

6.1 Leuchtstoffsynthesen

Der Leuchtstoff YAG:Ce wurde mit der Verbrennungssynthese (Combustion Synthesis) hergestellt^[Kin88]. Bei der Verbrennungssynthese handelt es sich um eine Sol-Gel Methode in der die Ausgangsstoffe gelöst, komplexiert und mit einem organischen Brennstoff verbrannt werden. Durch die Verbrennung wird aus dem Gel mit den komplexierten Kationen der Edukte ein fester Schaum, in dem die Kationen gleichmäßig verteilt sind. Durch den Energieeintrag bei der Verbrennung kann sich teilweise schon das Produkt bilden. Als Ausgangsstoffe wurden folgende Chemikalien verwendet: Yttriumoxid, Cer(IV)-oxid, Aluminiumnitrat Nonahydrat, Salpetersäure und Tris(hydroxymethyl)-aminomethan (im Folgenden TRIS abgekürzt). In der folgenden Tabelle sind die Einwaagen der Edukte für die jeweilige Probe der Konzentrationsreihe aufgelistet.

Tabelle 6.1-1: Einwaagen zur Synthese der YAG:Ce Leuchtstoffproben

	YAG	YAG:Ce (1%)	YAG:Ce (2%)
Y ₂ O ₃	3,3871 g	2,5149 g	2,4895 g
CeO ₂	-	0,0391 g	0,0775 g
Al(NO ₃) ₃ *9H ₂ O	18,7567 g	14,0675 g	14,0675 g
HNO ₃	50 ml	50 ml	50 ml
TRIS	12 g	12 g	12 g

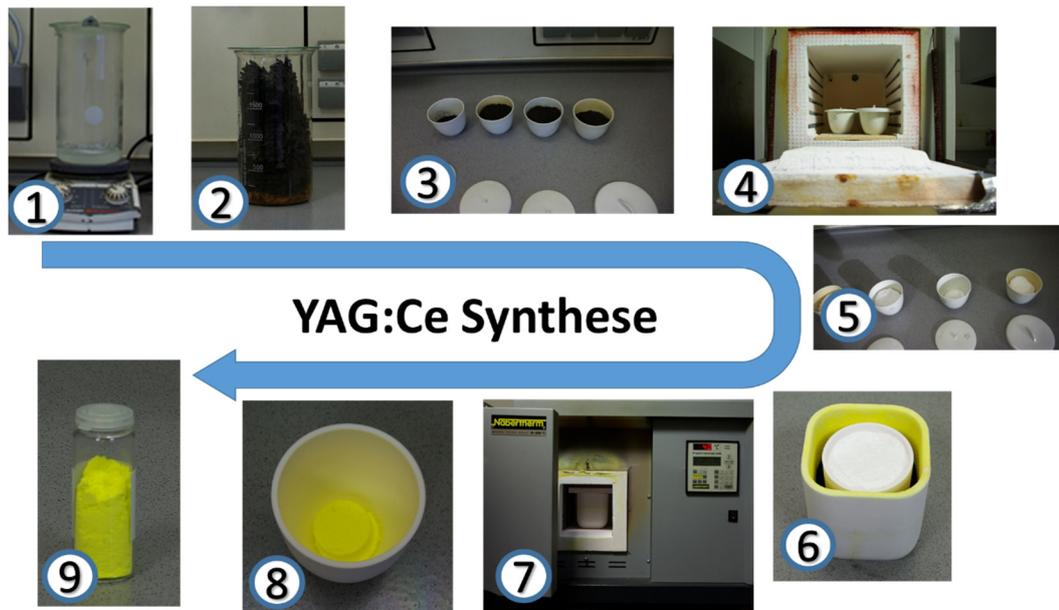


Abbildung 6.1-1: Fotografische Aufnahmen wichtiger Stellen in der YAG:Ce Synthese

Die Synthese der YAG:Ce Konzentrationsreihe beginnt mit der Einwaage der Edukte Ytterbium(III)-oxid (99,99% von Treibmacher), Cer(IV)-oxid (99,9% von Dempur) und Aluminiumnitrat-Nonahydrat (99,5% von Merck). Diese drei Edukte wurden in einem zwei Liter Becherglas in 50 ml verdünnter Salpetersäure (65% ultraclean von Merck) auf der Heizplatte gelöst (Abbildung 6.1-1 Station 1). Danach wurden die 12 g TRIS (99,9%, von VWR Chemicals) zu den gelösten Salzen gegeben. Die Menge an TRIS ist so gewählt worden, dass jedes gelöste Kation (Al^{3+} , Y^{3+} und Ce^{4+}) theoretisch von einem TRIS-Molekül komplexiert wurde. Um die Reaktionslösung einzudampfen, wurde die Heizplatte auf 300 °C gestellt. Nachdem der größte Teil der Flüssigkeit verdampft war, begann das organische Komplexmierungsmittel zu verbrennen und dabei einen Schaum zu bilden, zu sehen in der oberen Abbildung bei Station 2. Dieser schwarze Schaum konnte mit einem Holzspatel zerkleinert und auf vier Porzellantiegel verteilt werden (Station 3). Das Vorkalziniere dient hauptsächlich dem Verbrennen der übrigen Organik in dem Zwischenprodukt. Hierzu wurden die Porzellantiegel mit dem schwarzen Zwischenprodukt innerhalb von 12 Stunden auf 800 °C geheizt und 3 Stunden auf dieser Temperatur gehalten (Station 4). Nach dieser ersten Kalzinierung war das Zwischenprodukt weiß und frei von organischen Resten (Station 5). Um das Produkt, d.h. den phasenreinen Leuchtstoff zu erhalten, wurde das weiße Zwischenprodukt aus den vier Porzellantiegeln in einen

Korundtiegel überführt und dieser in einen zweiten größeren und mit Aktivkohle gefüllten Korundtiegel gestellt. Mit dem passenden Korunddeckel wurde der Leuchtstoff in einem Kammerofen innerhalb von 8 Stunden auf 1600 °C geheizt und für 3 Stunden auf dieser Temperatur gehalten (Station 6 und 7). Hierbei sorgte die Aktivkohle für eine reduktive CO-Atmosphäre innerhalb des Korundtiegels. Diese Atmosphäre reduziert das Ce^{4+} zu Ce^{3+} , was zu der charakteristischen 4f-5d-Absorption des blauen Lichtes durch das Ce^{3+} führt^[Kat08] und direkt nach dem Öffnen des Tiegels durch die kräftig gelbe Körperfarbe des Produktes zu erkennen war (Station 8 und 9). Diese Synthese wurde in einem Video dokumentiert und unter dem Namen „YAG:Ce Synthesis by a fuel“ auf YouTube veröffentlicht.^[FHM15]

Um einen Vergleich mit einer anderen Art von Leuchtstoff zu erhalten, wurde hier ein organischer Leuchtstoff in einem Kunststoff gelöst, verdünnt und in die Probenhalter gegossen. Hierzu wurde Lumogen F Rot 300 (BASF) in Polyesterharz (XOR Crystal Polyesterharz) gelöst und eine Verdünnungsreihe angesetzt. Die Probe enthält einen Massenanteil Lumogen F Rot 300 im Polyesterharz von 15, 30, 60, 100 und 300 ppm. Die gegossenen Scheiben haben einen Durchmesser von 18 mm und eine Tiefe von 2 mm (siehe Abbildung 6.1-2).

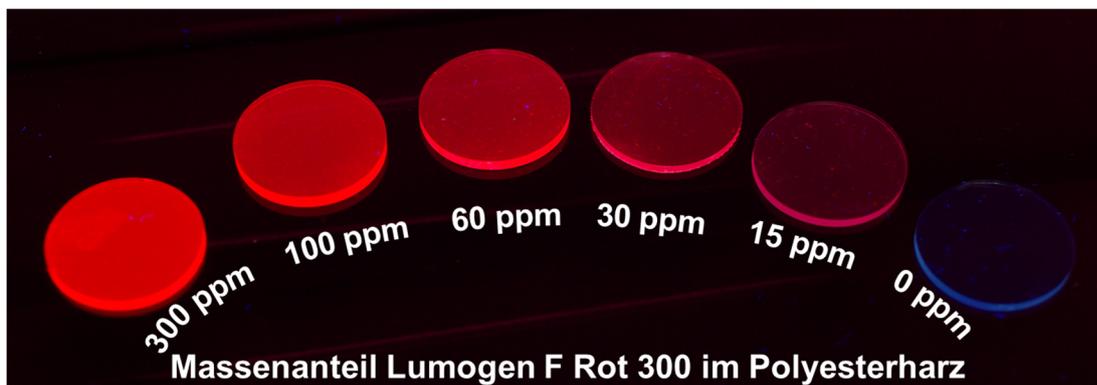


Abbildung 6.1-2: Lumogen F Rot 300 Verdünnungsreihe in Polyesterharz unter 365 nm Anregung

6.2 Charakterisierungsmethoden

Um die Kristallinität der YAG:Ce Proben zu bestimmen, wurden Pulverröntgendiffraktogramme mit einem Rigaku Miniflex II aufgenommen und mit dem Referenzdiffraktogramm 04-007-2667 [Nak99, San12, Lei05] verglichen. Die Pulverröntgendiffraktogramme sind in Abbildung 6.2-1: Pulver Röntgendiffraktogramme der YAG:Ce Konzentrationsreihe gegen $Y_3Al_5O_{12}$ Referenzdiffraktogramm dargestellt.

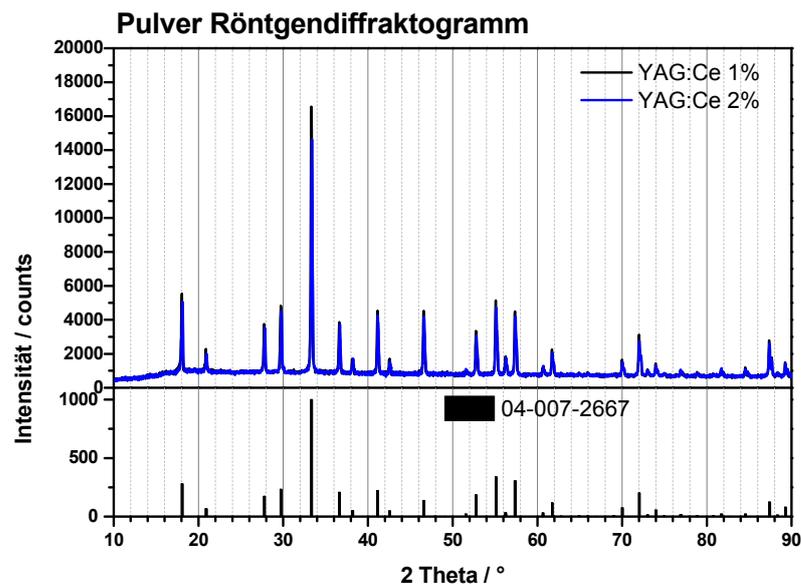


Abbildung 6.2-1: Pulver Röntgendiffraktogramme der YAG:Ce Konzentrationsreihe gegen $Y_3Al_5O_{12}$ Referenzdiffraktogramm

Die Aufnahmen wurden im Winkelbereich (2 Theta) zwischen 10° und 90° , in einer Reflexionsgeometrie und unter Verwendung von $Cu K_\alpha$ Strahlung mit einem Ni-Filter gemessen. Die Schrittweite ist $0,02^\circ$ mit einer Integrationszeit von 0,5 s/Schritt.

Neben der reinen Übereinstimmung mit dem Referenz-XRD wurden auch die Gitterparameter bestimmt. Dieses wurde mit Hilfe von WinX^{Pow} von Stoe durchgeführt, wobei die Raumgruppe $Ia\bar{3}d$ (Nr. 230) vorgegeben wurde. Die angepassten Diffraktogramme für die YAG:Ce Probe mit 1% Cer, mit 2% Cer und der undotierten Probe sind in den Abbildung 6.2-2: Anpassung des Röntgendiffraktogramms vom YAG:Ce (1%), Abbildung 6.2-3: Anpassung des Röntgendiffraktogramms vom YAG:Ce (2%) Abbildung 6.2-4: Anpassung des Röntgendiffraktogramms vom undotierten YAG dargestellt. Für dieses kubische

Material bleibt bei den Gitterparametern nur eine Variable über, den alle Winkel (α , β , γ) sind 90° und alle Längen ($a = b = c$) sind gleich. Die Kantenlänge (a) der Elementarzelle ist für die YAG:Ce (1%) Probe 1,20093(6) nm, für die YAG:Ce (2%) Probe 1,20151(6) nm und für die undotierte YAG Probe 1,20071(6) nm. Zum Vergleich ist die Elementarzellenkantenlänge der oben verwendeten YAG-Referenz (PDF-Nr. 04-007-2667) 1,20062(5) nm.

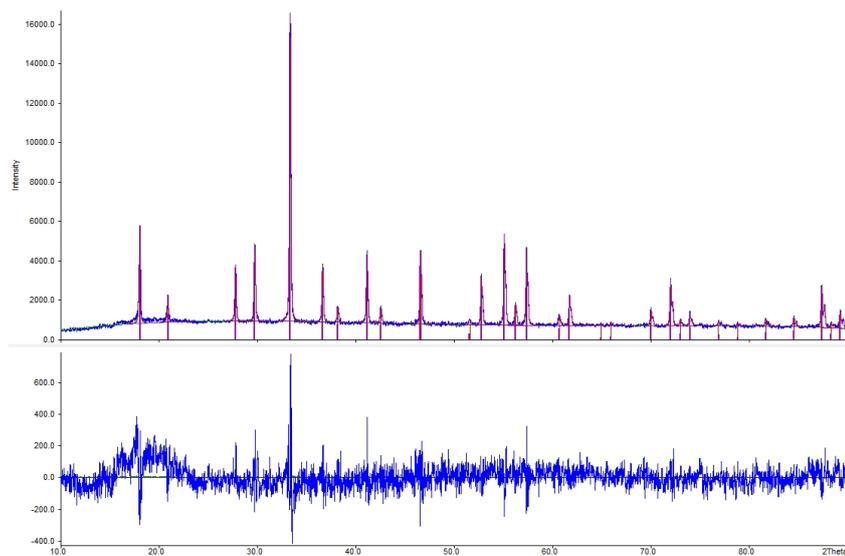


Abbildung 6.2-2: Anpassung des Röntgendiffraktogramms vom YAG:Ce (1%)

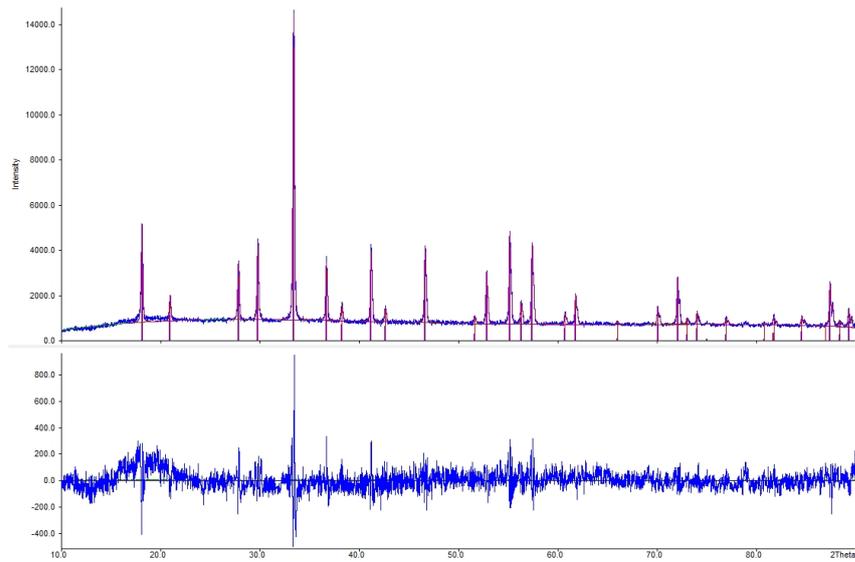


Abbildung 6.2-3: Anpassung des Röntgendiffraktogramms vom YAG:Ce (2%)

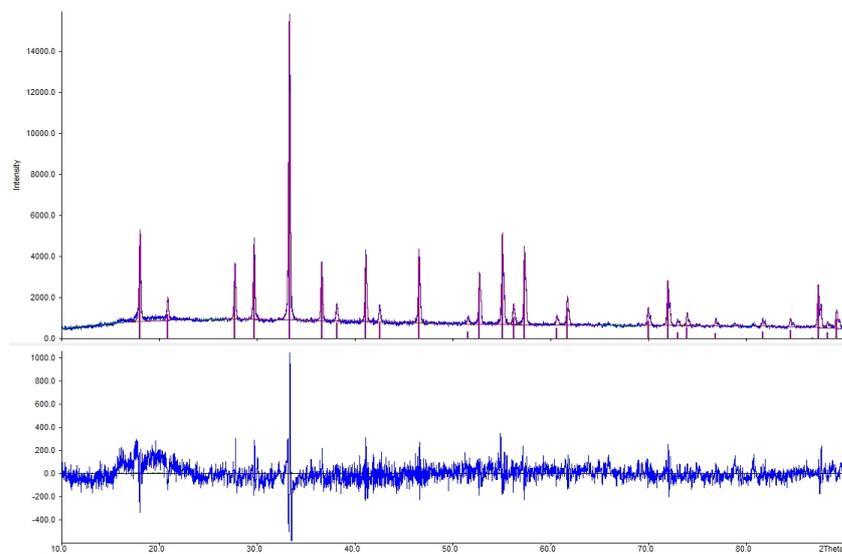


Abbildung 6.2-4: Anpassung des Röntgendiffraktogramms vom undotierten YAG

Die Details der Daten zu den Pulver-Röntgendiffraktogrammanpassungen sind dem Anhang dieser Arbeit beigelegt. Die Diffraktogramme und die daraus berechneten Gitterparameter passen sehr gut zum Referenzdatensatz für YAG. Die Elementarzelle dieser YAG-Wirtsstruktur mit den Koordinationspolyedern von Yttrium mit acht

Sauerstoffliganden und Aluminium mit vier bzw. sechs Sauerstoffliganden ist in Abbildung 6.2-5 wiedergegeben.

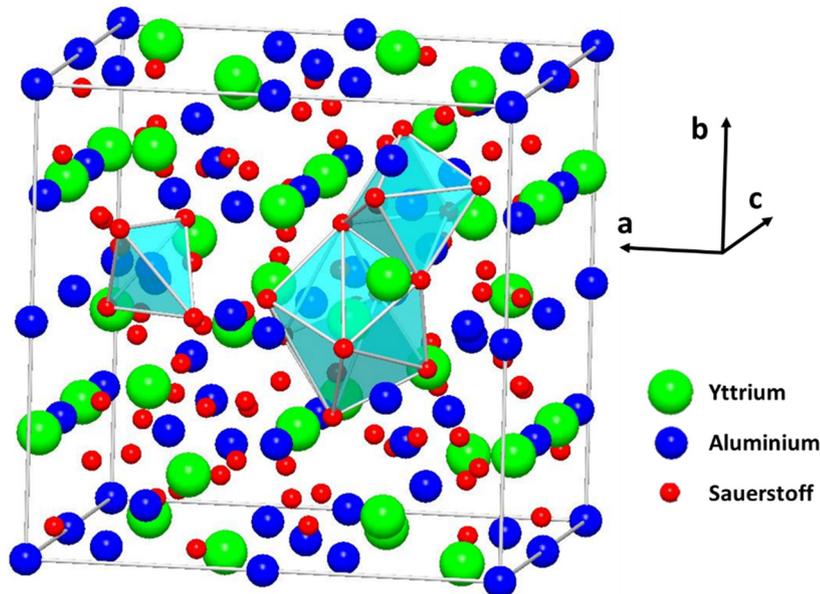


Abbildung 6.2-5: Elementarzelle vom YAG mit herausgestellter Koordination des Yttriums und Aluminiums

Des Weiteren wurde von den drei YAG-Pulverproben die Partikelgröße bestimmt. Diese Messungen wurden am Horiba LA-950 durchgeführt. Dieses Gerät leitet aus dem Lichtstreuverhalten eines roten Laserstrahls (650 nm) und einem blauen LED-Strahl (405 nm) die Partikelgrößenverteilung idealisierter Proben ab. Hierzu wird die Probe mittels Ultraschall in Wasser suspendiert. Der Ultraschall war auf Stufe 5 für 4 min, die Zirkulation auf Stufe 7 und der Rührer auf Stufe 3 eingestellt. Die Brechungsindexe wurden für die Proben auf 1,835 und für das Dispergiermittel Wasser auf 1,333 eingestellt.

In den Abbildung 6.2-6: Partikelgrößenmessung der YAG:Ce (1%) Pulverprobe sind die Partikelgrößenverteilungen der YAG-Proben aufgetragen. Der Median der drei Proben liegt zwischen 23 und 26 μm und auch die Verteilung ähneln sich so sehr, dass aufgrund der Partikelgrößenverteilung keine Änderung der Quanteneffizienz zu erwarten ist.

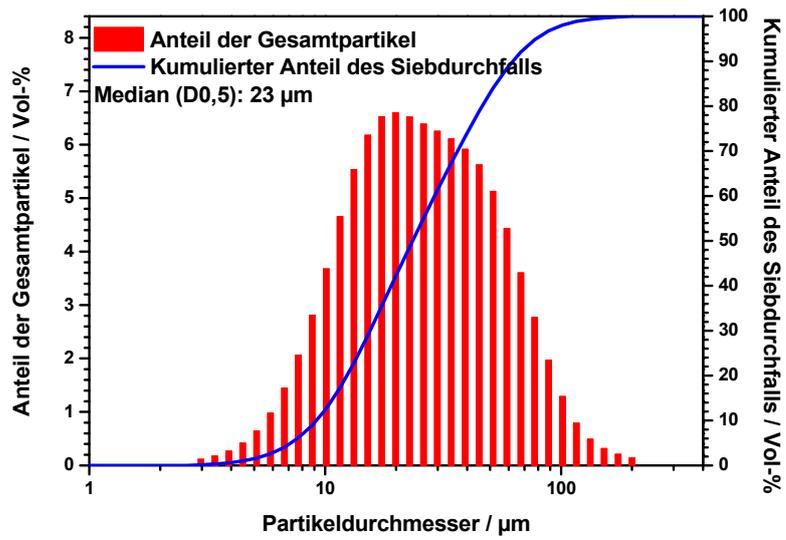


Abbildung 6.2-6: Partikelgrößenmessung der YAG:Ce (1%) Pulverprobe

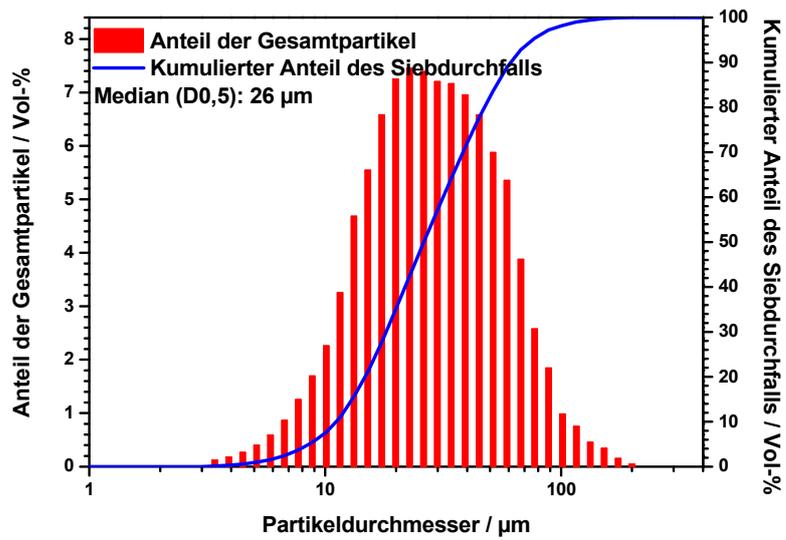


Abbildung 6.2-7: Partikelgrößenmessung der YAG:Ce (2%) Pulverprobe

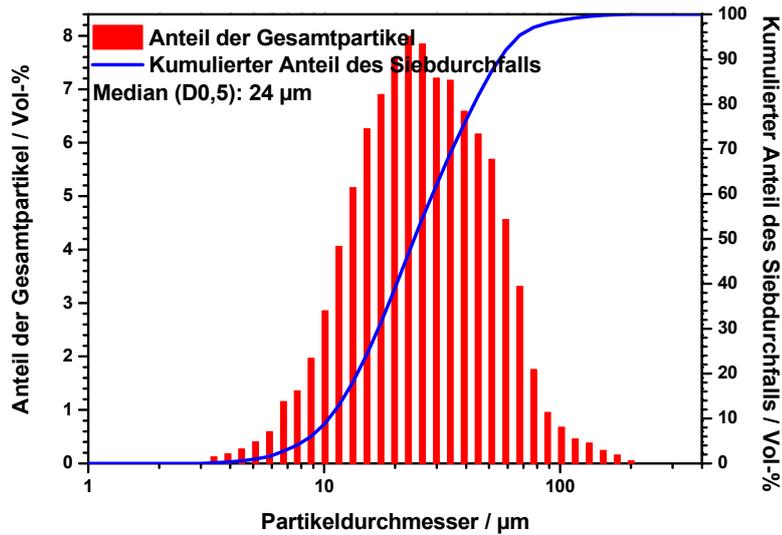


Abbildung 6.2-8: Partikelgrößenmessung der undotierten YAG Pulverprobe

6.3 Quanteneffizienzmessungen

Für die Quanteneffizienzmessung wurden die beiden YAG:Ce Proben mit 1% bzw. 2% Ce^{3+} -Dotierung derart mit dem undotierten YAG vermengt, dass jeweils Verdünnungsreihen entstanden. Dieses hat zur Folge, dass Probenreihen entstehen in denen der Leuchtstoff eine konstante Aktivatorkonzentration hat (1% bzw. 2%) aber die effektive Absorption mit geringerer Leuchtstoffkonzentration sinkt. Neben der reinen Leuchtstoffprobe YAG:Ce bestehen die Verdünnungsreihen aus dem undotierten YAG mit 60, 30, 10, 5 bzw. 2% YAG:Ce. Die Verdünnung wurde mit dem undotierten YAG vorgenommen, um den Einfluss einer anderen Morphologie oder eines geänderten Brechungsindex auszuschließen. Die Leuchtstoffverdünnungsreihen sind in den folgenden beiden Abbildungen dargestellt.

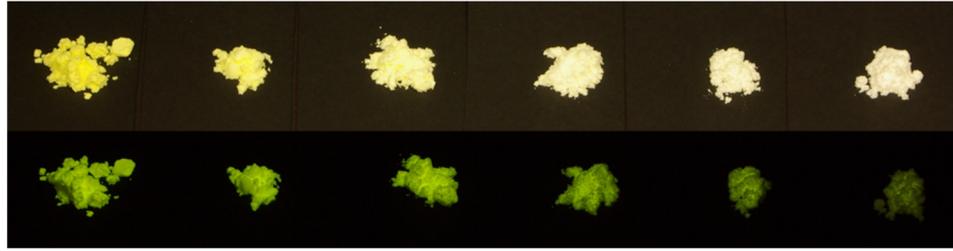


Abbildung 6.3-1: YAG:Ce (1%) Verdünnungsreihe mit abnehmender Leuchtstoffkonzentration von links nach rechts (obere Reihe unter Tageslicht, untere Reihe unter 365 nm Anregung)

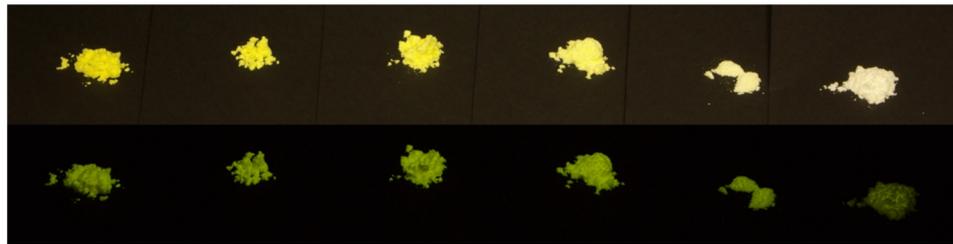


Abbildung 6.3-2: YAG:Ce (2%) Verdünnungsreihe mit abnehmender Leuchtstoffkonzentration von links nach rechts (obere Reihe unter Tageslicht, untere Reihe unter 365 nm Anregung)

Wie im theoretischen Teil dieser Arbeit erläutert, werden verschiedenste spektroskopische Daten zur Ermittlung der Quanteneffizienz benötigt. So wurden von den Verdünnungsreihen des 1% bzw. 2% YAG:Ce folgende Spektren in der U-Kugel gemessen.

- Emissionsmessung vom Weißstandard BaSO₄ (Sigma-Aldrich MKBK2783V)
- Emissionsmessung von den Proben in direkter Anregung (450 nm)
- Emissionsmessung von den Proben in indirekter Anregung (450 nm)
- Reflexionsmessung von den Proben
- Anregungsmessung von den Proben

In Abbildung 6.3-33 sind diese Messungen zur Verdeutlichung als Beispiel aufgetragen. Hier ist auch die Aufteilung in den reflektierten Anregungsstrahl R und der Probenemission E zu erkennen.

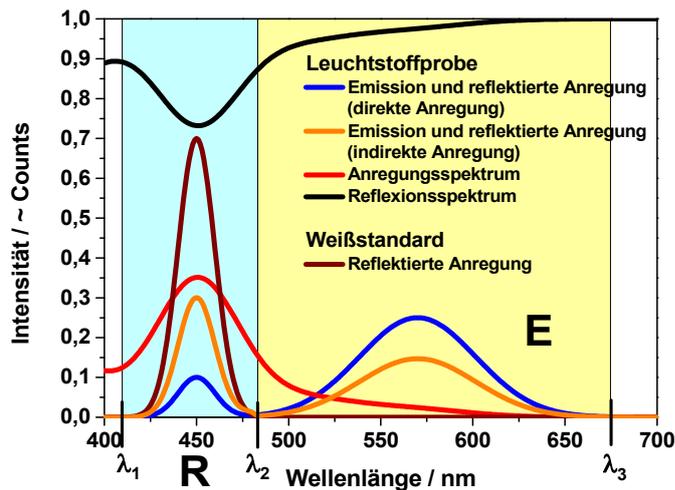


Abbildung 6.3-3: Emissionsspektren unter direkter und indirekter Anregung, Anregungs-, Reflexionsspektrum eines Beispielleuchtstoffs und das Emissionsspektrum eines Weißstandards mit dem reflektierten Anregungsstrahl bei 450 nm

Gemessen wurden alle benötigten Spektren an einem FS 920 Lumineszenzspektrometer von Edinburgh Instruments mit einer 450 W Xenon-Entladungslampe, einem TMS300 Anregungsmonochromator und einem TMS300 Emissionsmonochromator. Als Detektor dient ein Single Photon PMT Detektor R928 von Hamamatsu. Die hierfür konstruierte Integrationskugel (U-Kugel) wurde aus Spectralon gefräst und ist derart konstruiert, dass sie ohne einen Spiegel auskommt. Spectralon ist ein, speziell für die Optik gefertigter Polytetrafluorethylenkunststoff. Der Kunststoff ist hoch rein und hat eine eingestellte Porenverteilung um einen hohen Reflexionsgrad im gewünschten Wellenlängenbereich zu haben. Die untere Hälfte der U-Kugel, mit Probenhalterung und Blende, ist in Abbildung 6.3-44 dargestellt. Die U-Kugel hat einen Innendurchmesser von 13 cm. Die Probenhalter, die in Abbildung 6-1 skizziert sind bestehen aus Quarzglas, sind feuerpoliert und haben eine 2 mm Vertiefung mit 18 mm Durchmesser für die Pulverproben.



Abbildung 6.3-4: Foto der unteren Hälfte der aus Spectralon gefertigten U-Kugel

Die Emissionsspektren wurden mit 450 nm Anregung und 2 nm Anregungsspalt, 0,25 nm Emissionsspalt, 0,25 nm Schrittweite von 430 bis 800 nm aufgenommen. Die Spalteinstellungen wurden so gewählt, dass im Emissionsspektrum die Integrale möglichst genau bestimmt werden können. Aus Gründen der Reproduzierbarkeit wurden die Schrittweite und die Einstellung der Emissionsspalte nicht verändert. Die gelbe Emission von YAG:Ce mit einer Halbwertsbreite von ca. 120 nm ist auch mit einer großen Schrittweite (z.B. 1 nm) gut zu erfassen. Der Anregungsspalt gibt die Breite des Anregungspeaks in dem Emissionsspektrum vor. Um auch das Integral dieses Anregungspeaks mit ausreichender Genauigkeit messen zu können, muss der Anregungsspalt im Vergleich zum Emissionsspalt und Schrittweite angemessen groß sein. Der Anregungspeak besteht bei den hier gemessenen Proben, durch die oben beschriebenen Einstellungen, aus $16 (\pm 2)$ Messpunkten.

Die Abbildung 6.3-5 zeigt die gemessenen Spektren der synthetisierten Leuchtstoffprobe YAG:Ce (1%). Hierbei ist gut zu erkennen, warum zur Erklärung der Berechnungen der Quanteneffizienz idealisierte Spektren verwendet werden. In der Gesamtdarstellung überlagern sich die reflektierten Anregungsstrahlen mit ihren ca. 3 nm Halbwertsbreiten derart, dass der Unterschied nicht zu erkennen ist. Ebenso verhält es sich bei der Emission durch direkte oder indirekte Anregung. Gegen den hohen Peak der reflektierten Anregungsstrahlung wirken die 60.000 Counts

verschwindend gering und überlagern sich ebenfalls so, dass der Unterschied zwischen direkte oder indirekte Anregung nicht zu erkennen ist.

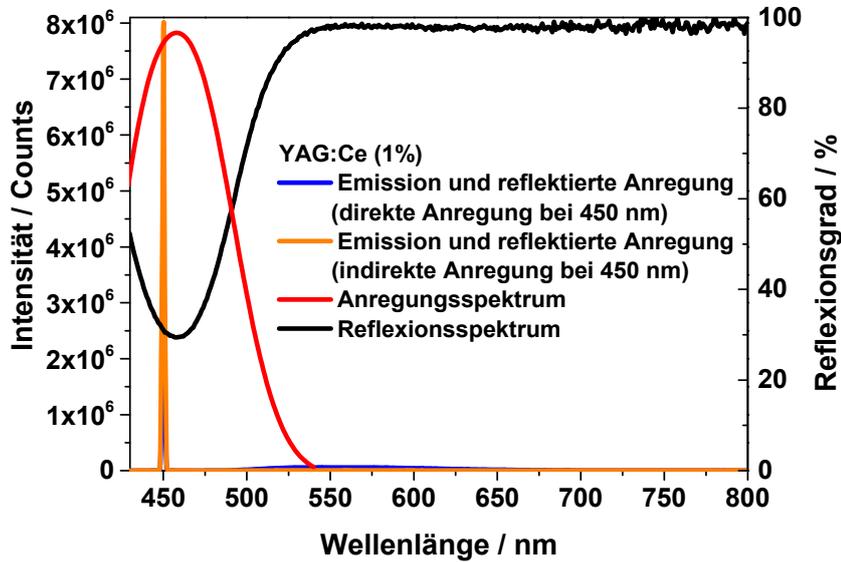


Abbildung 6.3-5: Messdaten der Leuchtstoffprobe YAG:Ce (1%) unverdünnt

Daher sind in Abbildung 6.3-6 die Emissionsspektren unter direkter Anregung mit der Emission und dem reflektierten Anregungsstrahl der Leuchtstoffprobe YAG:Ce (1%) und den dazu gehörigen Leuchtstoffverdünnungen dargestellt und die Ordinate logarithmisch aufgetragen. Hier erkennt man die Abnahme der Emissionsintensität mit steigender Verdünnung und parallel dazu das Ansteigen des reflektierten Anregungsstrahls. Der Anstieg des reflektierten Anregungsstrahls ist in dem vergrößerten Ausschnitt in Abbildung 6.3-7 besser zu erkennen.

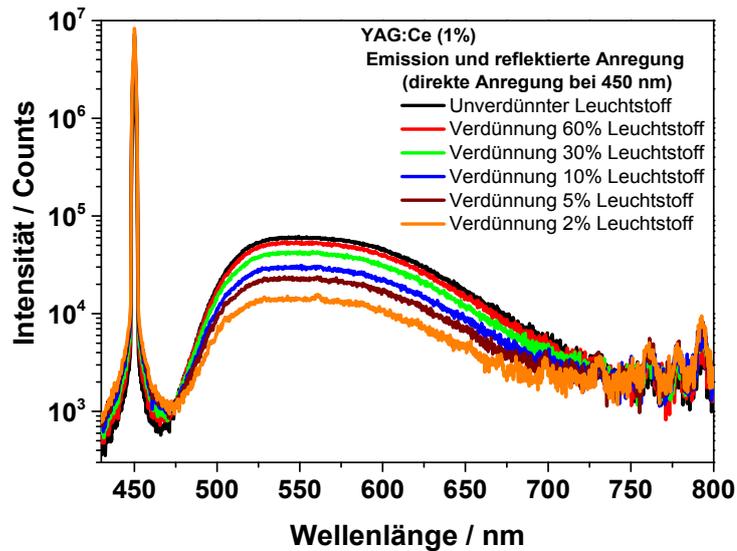


Abbildung 6.3-6: Emissionsspektren mit der Emission und dem reflektierten Anregungsstrahl der Leuchtstoffprobe YAG:Ce (1%) und den Leuchtstoffverdünnungen in direkter Anregung

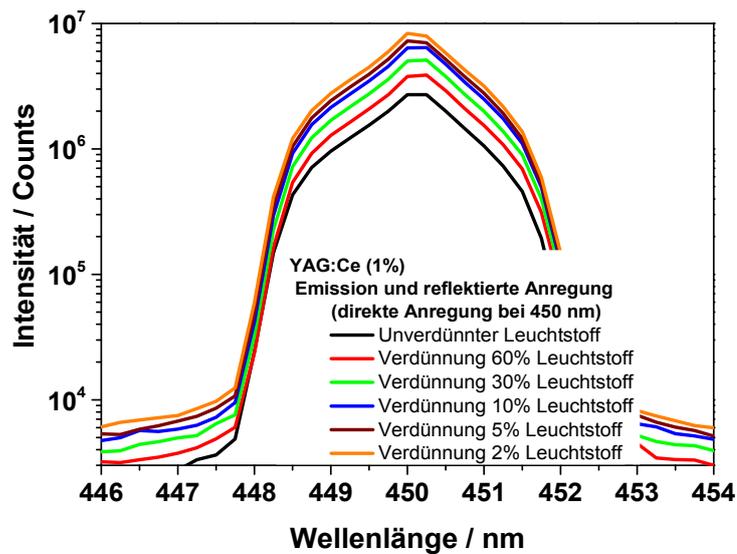


Abbildung 6.3-7: Vergrößerung aus den Emissionsspektren mit der Emission und dem reflektierten Anregungsstrahl der Leuchtstoffprobe YAG:Ce (1%) und den Leuchtstoffverdünnungen in direkter Anregung

Die Emissionsspektren unter indirekter Anregung, die in Abbildung 6.3-88 dargestellt sind, lassen denselben Trend, d.h. die Abnahme der Emission und die Zunahme des reflektierten Anregungsstrahls erkennen. Allerdings sind die Auswirkungen viel weniger ausgeprägt. Auch hier ist in Abbildung 6.3-9 der vergrößerte Ausschnitt der reflektierten Anregungsstrahlung dargestellt.

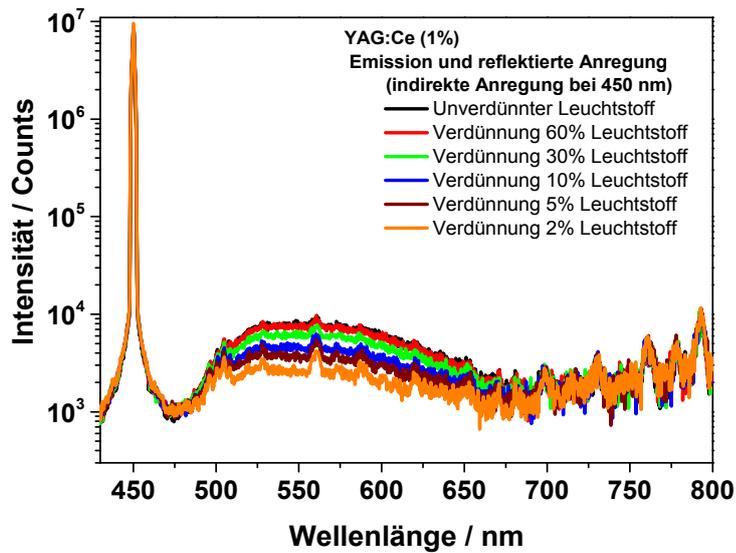


Abbildung 6.3-8: Emissionsspektren mit der Emission und dem reflektierten Anregungsstrahl der Leuchtstoffprobe YAG:Ce (1%) und den Leuchtstoffverdünnungen in indirekter Anregung

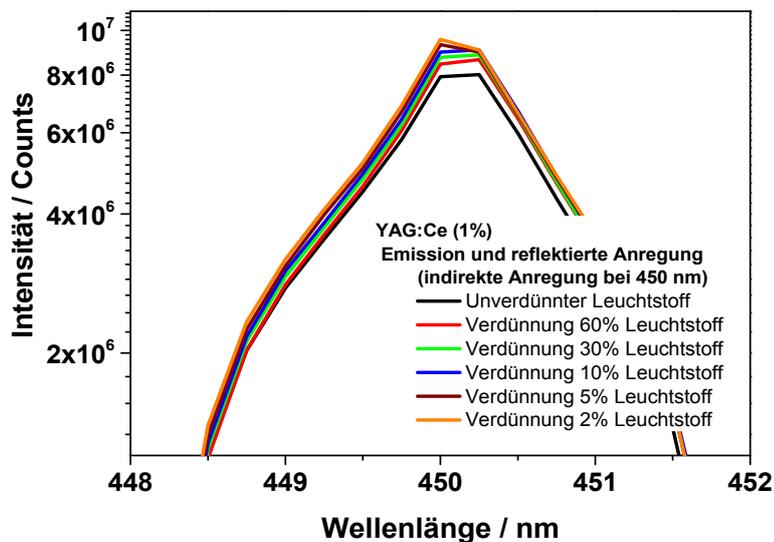


Abbildung 6.3-9: Vergrößerung aus den Emissionsspektren mit der Emission und dem reflektierten Anregungsstrahl der Leuchtstoffprobe YAG:Ce (1%) und den Leuchtstoffverdünnungen in indirekter Anregung

In Abbildung 6.3-10 ist die Integrale der Emission und der reflektierten Anregungsstrahlung unter direkter und unter indirekter Anregung aufgetragen und gut zu erkennen, dass mit steigender Verdünnung das Emissionsintegral abnimmt und das Integral der reflektierten Anregungsstrahlung zunimmt. Auch der stärkere Einfluss bei

direkter Anregung im Vergleich zur indirekten Anregung ist klar zu erkennen. Was zusätzlich auffällt ist, dass die Zunahme des Integrals der reflektierten Anregungsstrahlung stärker ist als die Abnahme der Emissionsintegrale sowohl unter direkter als auch unter indirekter Anregung. Dieses zeigt schon, dass bei der einfachen Quanteneffizienzberechnung nach Yuichiro Kawamura (Gleichung 5.2.3-17), bei der das Emissionsintegral durch die Abnahme des Integrals der reflektierten Anregungsstrahlung geteilt wird, mit steigender Verdünnung steigt.

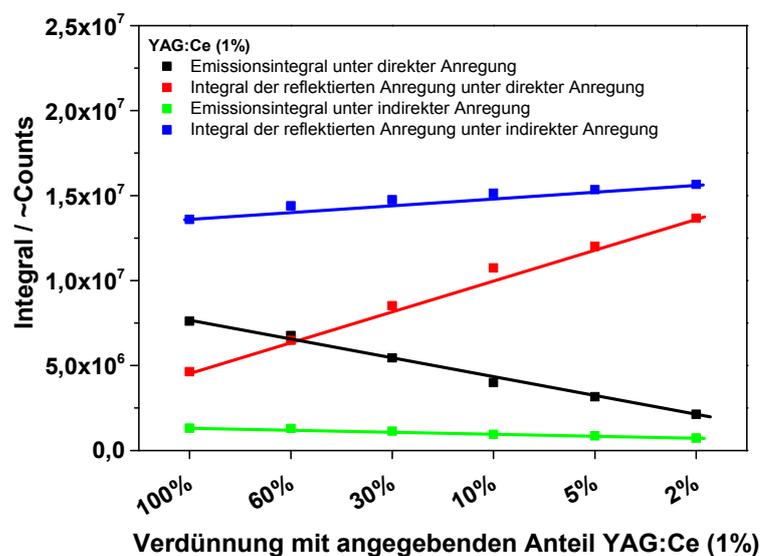


Abbildung 6.3-10: Integrale der Emission und dem reflektierten Anregungsstrahl der Leuchtstoffprobe YAG:Ce (1%) und den Leuchtstoffverdünnungen unter direkter und indirekter Anregung

Die Reflexionsspektren der YAG:Ce Probe, der Verdünnungsreihe und der undotierten YAG Probe (Abbildung 6.3-11) wurden aufgenommen, um einerseits die Qualität der Proben zu überprüfen und andererseits weil die Spektren in die Berechnung der Quanteneffizienz eingehen. Die Reflexionsspektren wurden am gleichen FS 920 Lumineszenzspektrometer von Edinburgh Instruments und in der gleichen U-Kugel gemessen wie vorher auch schon die Emissionsspektren. Für die Aufnahme der Reflexionsspektren wurde im Synchronscan gearbeitet, bei dem der Anregungs- und Emissionsmonokomator parallel die Wellenlängen durchfahren. Mit Hilfe dieses Verfahrens wird der Detektionsfehler, der durch die Emission der Probe entsteht, herausgenommen, da stets nur eine Wellenlänge auf die Probe trifft und auch

nur diese Wellenlänge nach der Probe detektiert wird. Des Weiteren sind der Anregungsspalt auf 10 nm und der Emissionsspalt auf 0,06 nm eingestellt um leichte Asynchronitäten der beiden Monochromatoren auszugleichen und die detektierte Wellenlänge immer gleichmäßig im Anregungsspalt liegt.

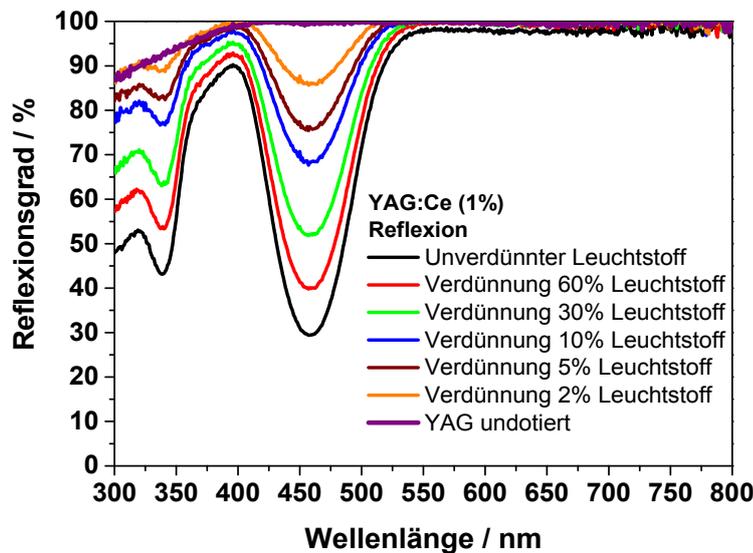


Abbildung 6.3-11: Reflexionsspektren der Leuchtstoffprobe YAG:Ce (1%), den Leuchtstoffverdünnungen und der undotierten YAG Probe

Weiterhin ist für die Berechnung der Photolumineszenzquanteneffizienz notwendig, das in Abbildung 6.3-12 dargestellte Anregungsspektrum von YAG:Ce (1%) aufzunehmen.

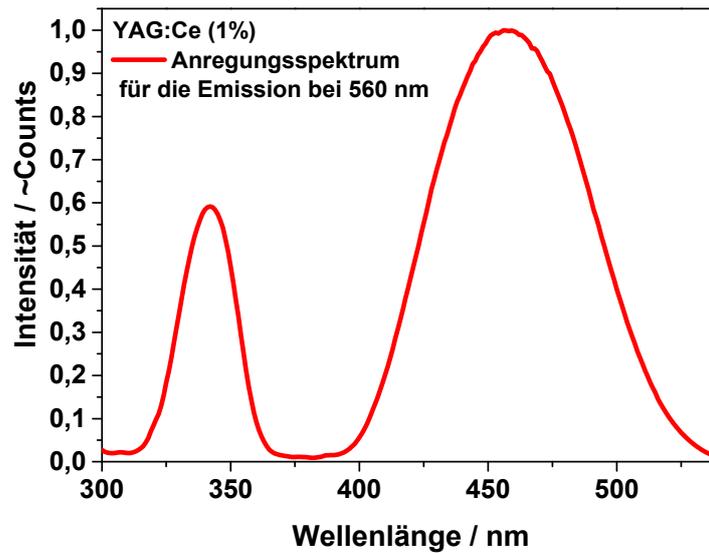


Abbildung 6.3-12: Anregungsspektren der Leuchtstoffprobe YAG:Ce (1%) für die Emission bei 560 nm

Auch von der Verdünnungsreihe der YAG:Ce Probe mit 2% Ce wurden die verschiedenen Spektren aufgenommen. Im Folgenden sind die Emissionsspektren, aufgenommen in der U-Kugel in direkter Anregung, mit der vergrößerten Ansicht des Anregungspeaks (Abbildung 6.3-13 und Abbildung 6.3-14) zu sehen. Darunter sind in Abbildung 6.3-15 und Abbildung 6.3-16 die gleichen Spektren unter indirekter Anregung zu erkennen. Wie schon bei den Messungen an dem 1%-igen YAG:Ce Leuchtstoff, ist auch hier gut zu erkennen, dass mit steigender Verdünnung des Leuchtstoffs die Emissionsintensität abnimmt und die Reflexion der Anregung ansteigt.

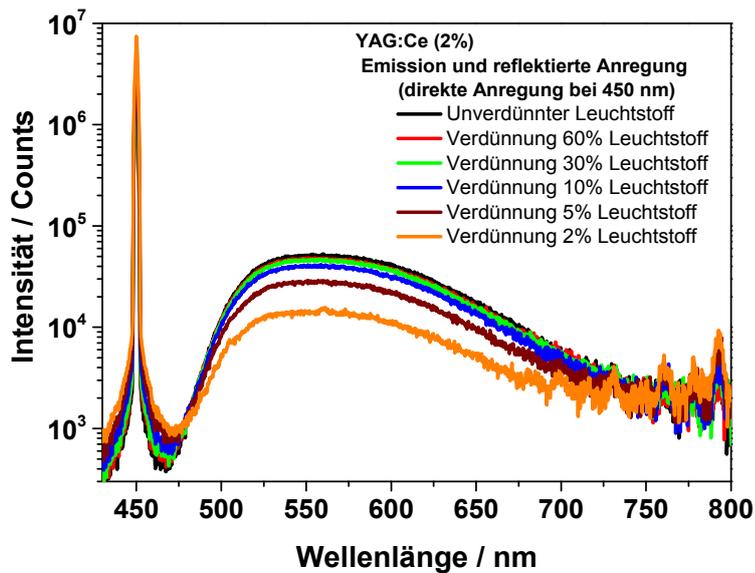


Abbildung 6.3-13: Emissionsspektren mit der Emission und dem reflektierten Anregungsstrahl der Leuchtstoffprobe YAG:Ce (2%) und den Leuchtstoffverdünnungen in direkter Anregung

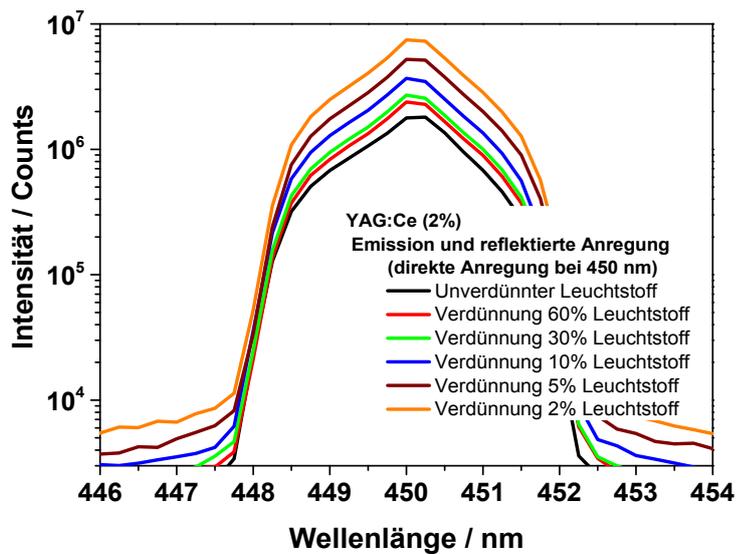


Abbildung 6.3-14: Vergrößerung aus den Emissionsspektren mit der Emission und dem reflektierten Anregungsstrahl der Leuchtstoffprobe YAG:Ce (2%) und den Leuchtstoffverdünnungen in direkter Anregung

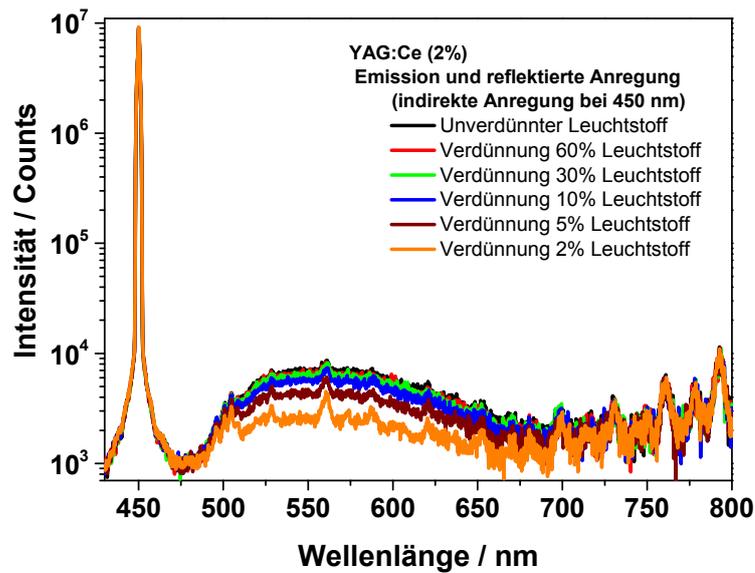


Abbildung 6.3-15: Emissionsspektren mit der Emission und dem reflektierten Anregungsstrahl der Leuchtstoffprobe YAG:Ce (2%) und den Leuchtstoffverdünnungen in indirekter Anregung

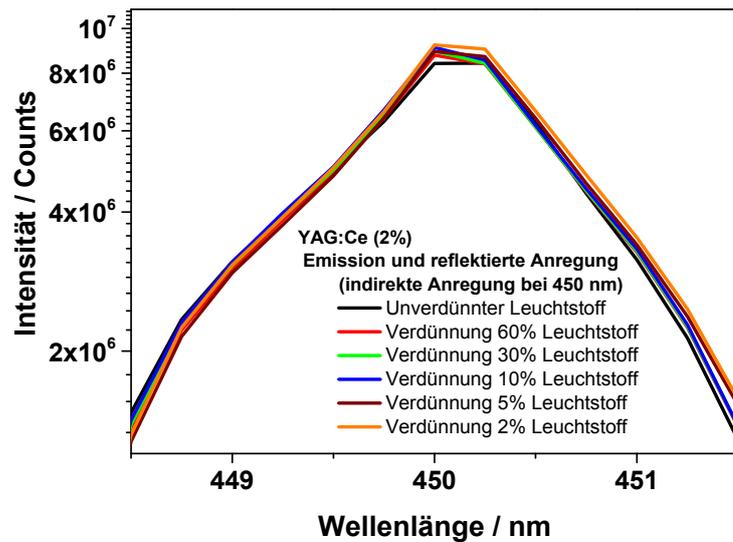


Abbildung 6.3-16: Vergrößerung aus den Emissionsspektren mit der Emission und dem reflektierten Anregungsstrahl der Leuchtstoffprobe YAG:Ce (2%) und den Leuchtstoffverdünnungen in indirekter Anregung

Wenn die Integrale der reflektierten Anregung und der Emission aus den Emissionsmessungen unter direkter und indirekter Anregung wie in Abbildung 6.3-17 der einzelnen Verdünnungsproben aufgetragen werden, ist der gleiche Trend wie schon bei der 1%-igen YAG:Ce Probe zu erkennen. Unter der direkten Anregung ist die Emission stärker und die Reflexion des Anregungsstrahls schwächer und der

Einfluss der abnehmenden Leuchtstoffkonzentration größer als unter indirekter Anregung. Auch hier ist zu erkennen, dass hin zur größeren Verdünnung das Integral des reflektierten Anregungsstrahls stärker zu nimmt als das Integral der Emission abnimmt. Dieser Trend ist sowohl bei direkter also auch bei indirekter Anregung zuerkennen und lässt schon erahnen, dass die Quanteneffizienz nach Yuichiro Kawamura (Gleichung 5.2.3-17) mit sinkender Leuchtstoffkonzentration steigt.

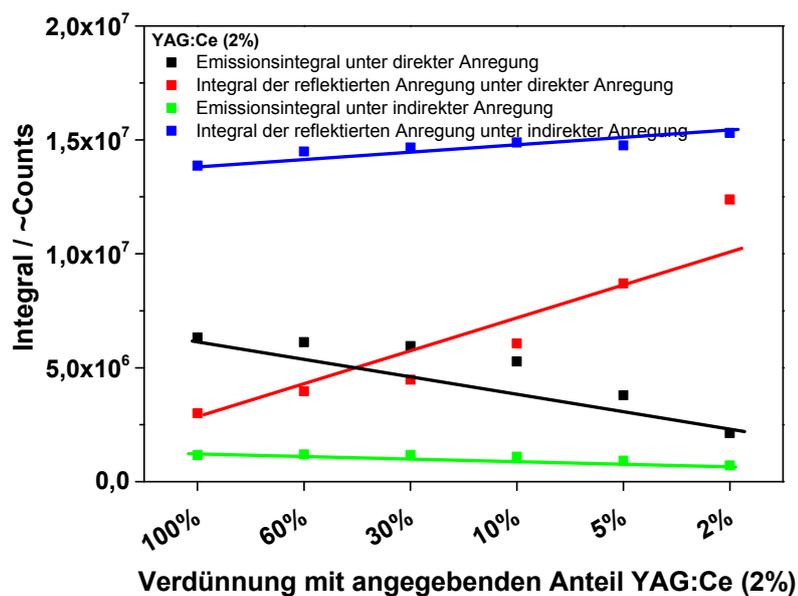


Abbildung 6.3-17: Integrale der Emission und dem reflektierten Anregungsstrahl der Leuchtstoffprobe YAG:Ce (2%) und den Leuchtstoffverdünnungen unter direkter und indirekter Anregung

In den Abbildung 6.3-18 und Abbildung 6.3-19 sind die Reflexionsspektren der Verdünnungsreihe und das Anregungsspektrum des YAG:Ce (2%) Leuchtstoffs aufgetragen.

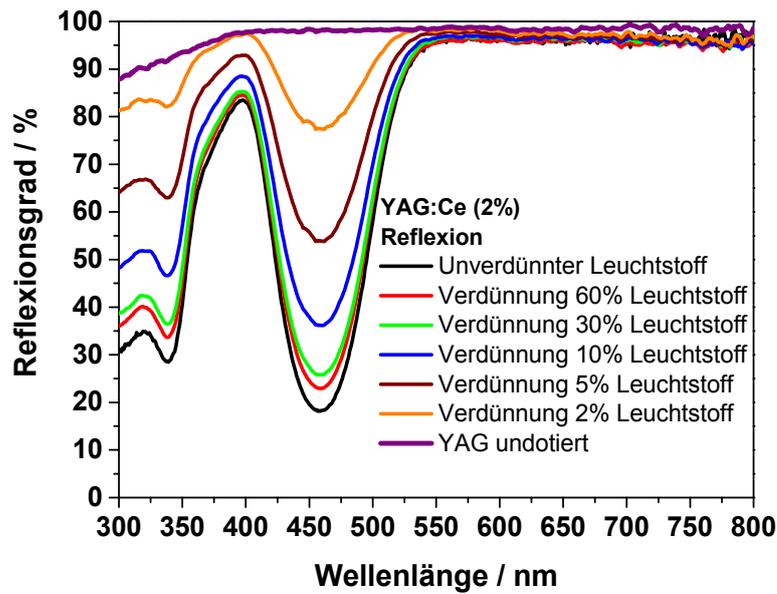


Abbildung 6.3-18: Reflexionsspektren der Leuchtstoffprobe YAG:Ce (2%), den Leuchtstoffverdünnungen und der undotierten YAG Probe

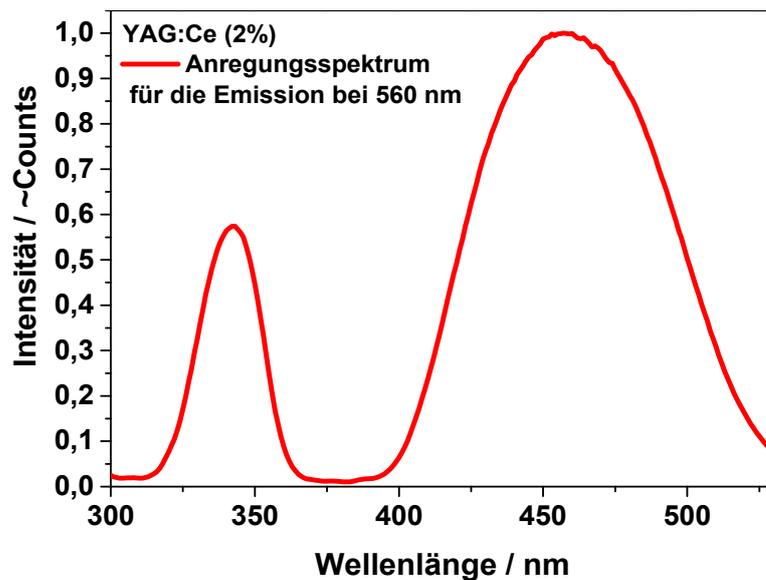


Abbildung 6.3-19: Anregungsspektren der Leuchtstoffprobe YAG:Ce (2%) für die Emission bei 560 nm

In den Abbildung 6.3-20 bis Abbildung 6.3-23 sind die Emissionsspektren mit der Emission und der reflektierten Anregung der Lumogen F Rot 300 Verdünnungsreihe in Polyesterharz aufgetragen. Die darauf folgenden Abbildung 6.3-24 bis Abbildung 6.3-26 zeigen die Auftragung der Integrale der Emission und der reflektierten

Anregung bei direkter und indirekter Anregung, die Reflexionsspektren und die Anregungsspektren der Leuchtstoffverdünnungsreihe.

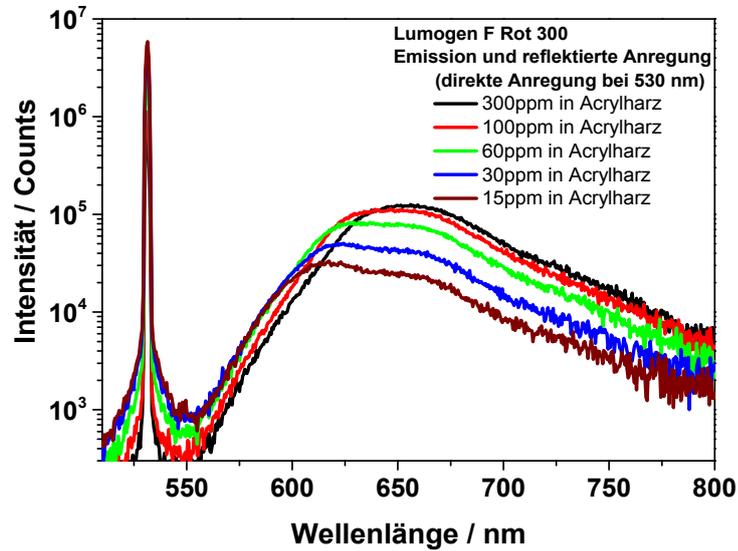


Abbildung 6.3-20: Emissionsspektren mit der Emission und dem reflektierten Anregungsstrahl der Lumogen F Rot 300 Leuchtstoffprobe in direkter Anregung

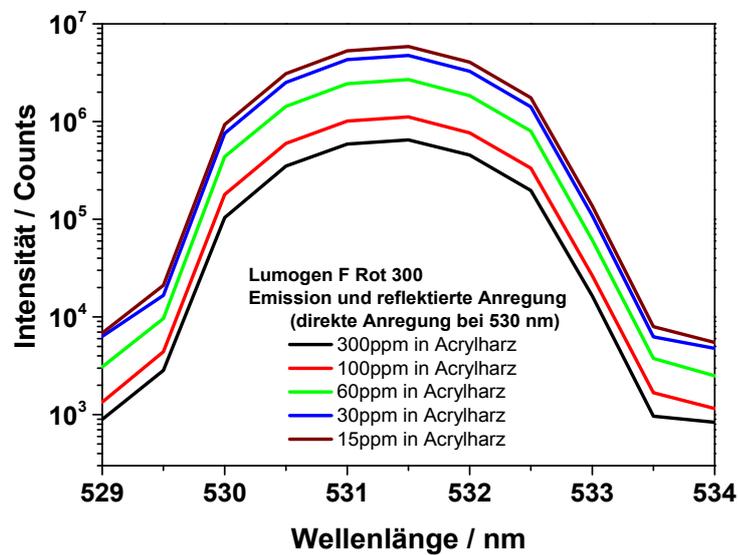


Abbildung 6.3-21: Vergrößerung aus den Emissionsspektren mit der Emission und dem reflektierten Anregungsstrahl der Lumogen F Rot 300 Leuchtstoffprobe in direkter Anregung

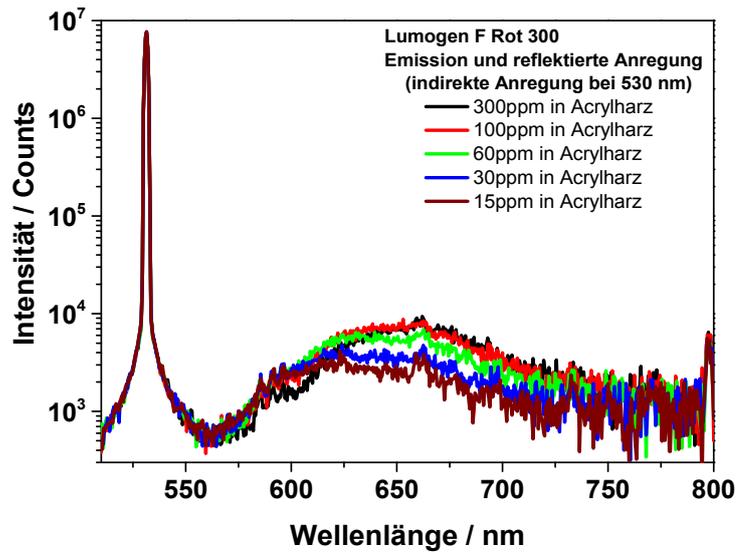


Abbildung 6.3-22: Emissionsspektren mit der Emission und dem reflektierten Anregungsstrahl der Lumogen F Rot 300 Leuchtstoffprobe in indirekter Anregung

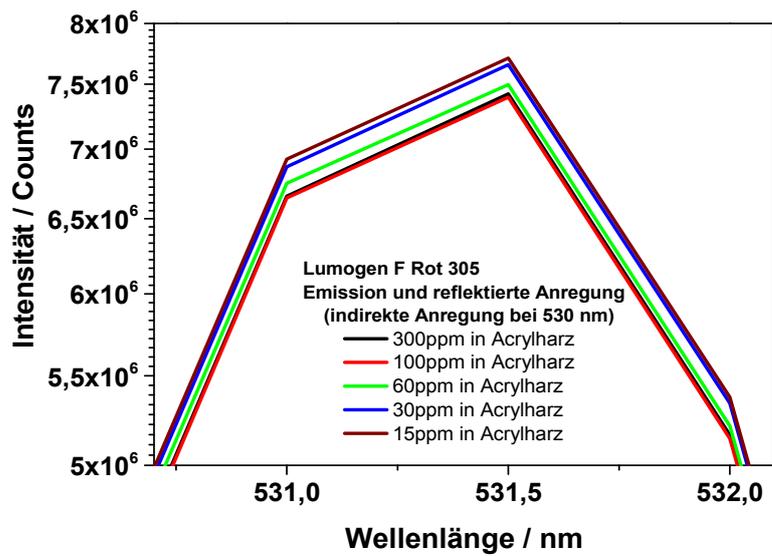


Abbildung 6.3-23: Vergrößerung aus den Emissionsspektren mit der Emission und dem reflektierten Anregungsstrahl der Lumogen F Rot 300 Leuchtstoffprobe in indirekter Anregung

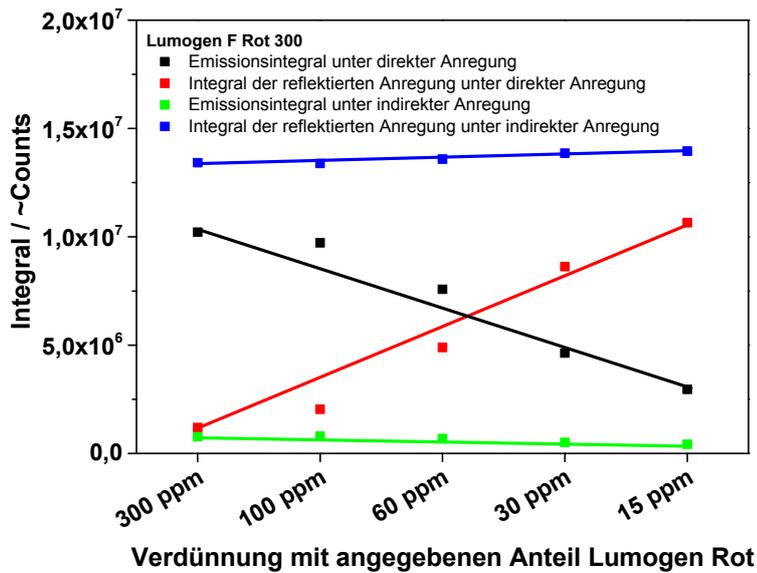


Abbildung 6.3-24: Integrale der Emission und dem reflektierten Anregungsstrahl der Lumogen F Rot 300 Leuchtstoffproben unter direkter und indirekter Anregung

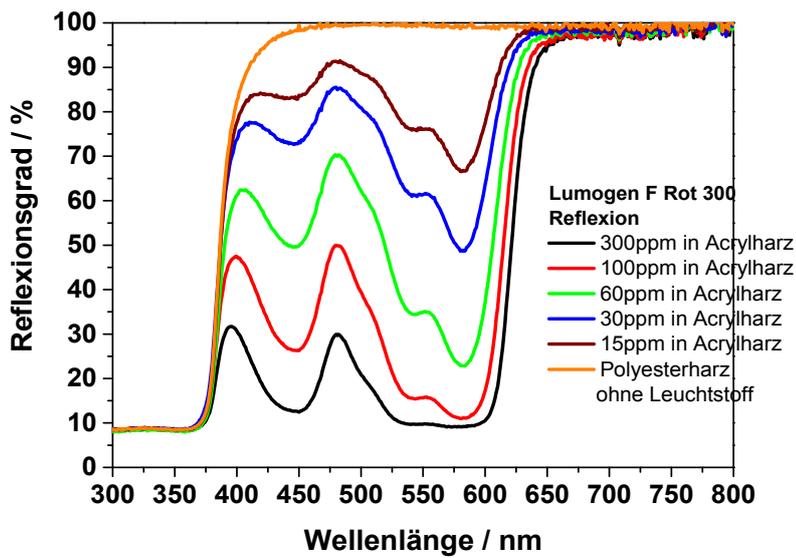


Abbildung 6.3-25: Reflexionsspektren der Lumogen F Rot 300 Leuchtstoffproben

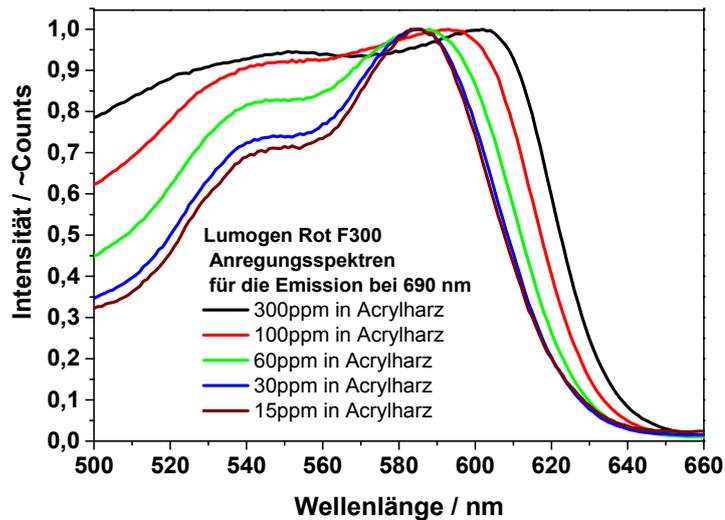


Abbildung 6.3-26: Anregungsspektrum der Lumogen F Rot 300 Leuchtstoffprobe für die Emission bei 660 nm

Um die QE der Leuchtstoffverdünnungsreihen mit den Abklingzeiten vergleichen zu können, wurden von den einzelnen Proben die Photolumineszenzabklingzeit ($1/e$) bestimmt und über die Konzentration aufgetragen (Abbildung 6.3-27 bis Abbildung 6.3-29).

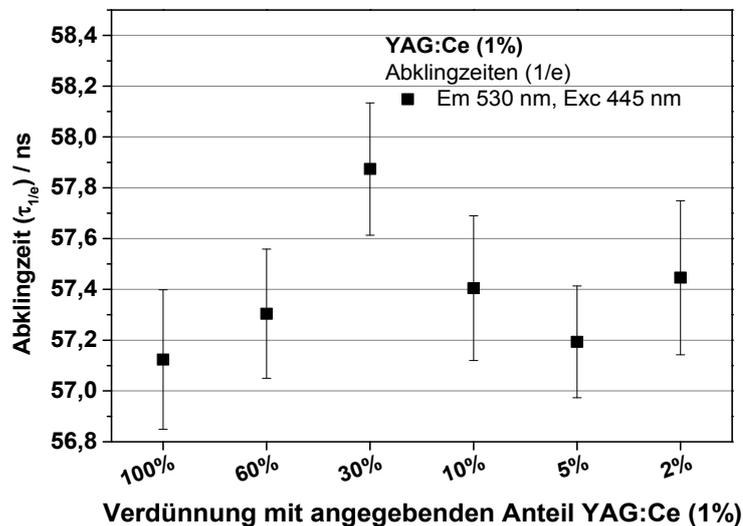


Abbildung 6.3-27: Abklingzeiten der Leuchtstoffprobe YAG:Ce (1%) und den Leuchtstoffverdünnungen für die Emission bei 530 nm unter 445 nm Anregung

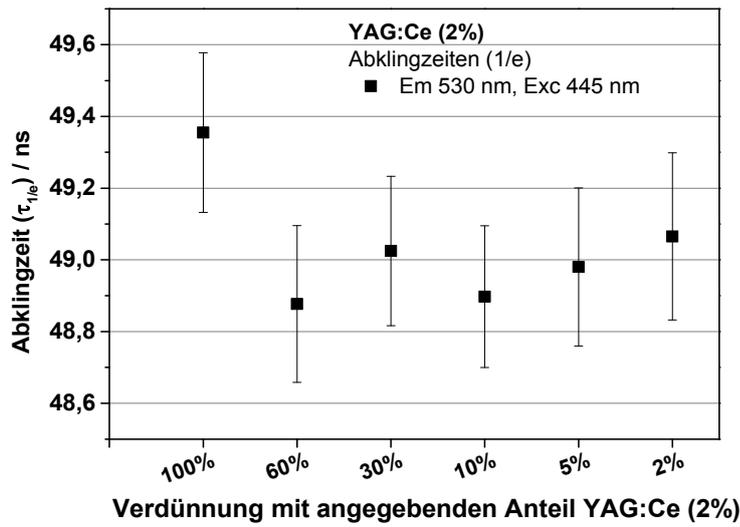


Abbildung 6.3-28: Abklingzeiten der Leuchtstoffprobe YAG:Ce (2%) und den Leuchtstoffverdünnungen für die Emission bei 530 nm unter 445 nm Anregung

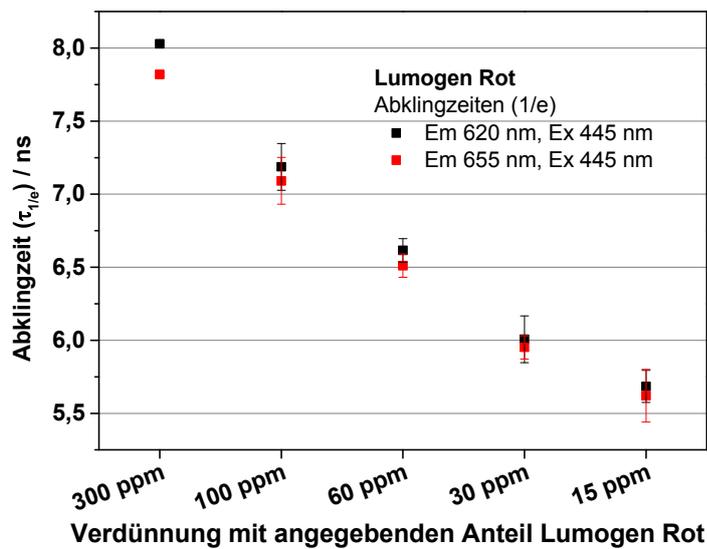


Abbildung 6.3-29: Abklingzeiten der Lumogen F Rot 300 Verdünnungsreihe die Emissionen 620 und 655 nm unter 445 nm Anregung

7 Berechnung der Quanteneffizienz

Zur praktischen Berechnung der Lumineszenz-Quanteneffizienz wurden, wie schon oben beschrieben, die aufgenommenen Emissionsspektren unter 450 nm Anregung (Leuchtstoffproben in direkter und indirekter Anregung und Weißstandard) in zwei Teile geteilt, den Teil mit dem reflektierten Anregungsstrahl und dem mit der Emission des Leuchtstoffes. Beide Teile wurden unabhängig voneinander integriert. Diese Integrale sind damit proportional zu den Photonen, die aus der U-Kugel ausgekoppelt werden. Hierbei ist darauf zu achten, dass die Emissionsspektren photonenproportional aufgenommen sind, d.h. die Zählrate auf der Ordinate in Anzahl Photonen und nicht in Energie der Photonen gemessen wird.

Weiterhin wurden die Reflexionsspektren und die Anregungsspektren der Leuchtstoffproben aufgenommen. Die Anregungsspektren werden für die nach Gleichung 5.2.8-7 und Gleichung 5.2.8-8 berechneten relativen Quanteneffizienten benötigt. Da wie im Kapitel zur „Einbeziehung der Anregungswellenlängenabhängigkeit auf die Quanteneffizienz“ beschrieben wird, eigentlich die Lichtausbeutespektren für diese Berechnung genutzt werden, diese aber aufwendiger zu messen sind, musste sichergestellt werden, dass sich das Anregungsspektrum für verschiedenen Emissionswellenlängen nicht unterscheidet. Aus den so aufgenommenen Spektren können dann die verschiedenen Quanteneffizienzen und Parameter berechnet werden. Als Vergleichswert sind in folgenden Tabellen die U-Kugel-Quanteneffizienzen nach Yuichiro Kawamura (Gleichung 5.2.3-17) berechnet. Hierbei wird das Emissionsintegral durch das Absorptionsintegral geteilt. Zudem sind jeweils die berechneten Reabsorptionsfaktoren (a) und die Faktoren der direkten Absorption (A) in den Tabellen aufgeführt. Diese beiden Faktoren werden nach den Gleichung 5.2.4-7 und Gleichung 5.2.5-1 berechnet. Schließlich sind die Quanteneffizienzen nach Gleichung 5.2.8-12 mit den drei in dieser Arbeit beschriebenen Einflussfaktoren aufgelistet.

7.1 Yttrium-Aluminium-Granat dotiert mit 1% Cer

Dadurch, dass sich die Anregungsspektren und Emissionsspektren der Verdünnungsreihe nur in den Intensitäten und nicht in der Form unterscheiden, ist der

Term rel. QE(Em) / rel. QE(Exc) innerhalb der Verdünnungsreihe konstant und hat nach Gleichung 5.2.8-9 den Zahlenwert 0,953.

Tabelle 7.1-1: Ergebnisse zur Quanteneffizienzberechnung der YAG:Ce (1%) Probe und deren Verdünnungen

Verdünnung mit angegebenen Anteil YAG:Ce (1%)	QE nach Yuichiro Kawamura unter 450 nm Anregung	Reabsorptionsfaktor (a)	Faktors der direkten Absorption (A)	QE nach Gleichung 5.2.8-12 unter 450 nm Anregung
100%	0,65	0,0461	0,659	0,75
60%	0,69	0,0250	0,549	0,74
30%	0,70	0,0165	0,422	0,74
10%	0,72	0,0097	0,290	0,74
5%	0,74	0,00505	0,217	0,75
2%	0,83	9,33E-4	0,128	0,76

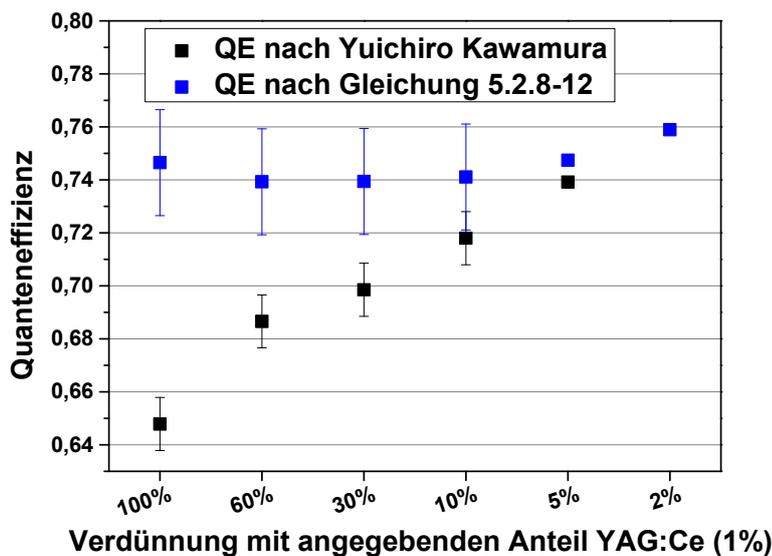


Abbildung 7.1-1: Vergleich der Ergebnisse der U-Kugel-Quanteneffizienzen nach Yuichiro Kawamura und der nach Gleichung 5.2.8-12 der YAG:Ce (1%) Probe und deren Verdünnungen unter 450 nm Anregung

7.2 Yttrium-Aluminium-Granat dotiert mit 2% Cer

Wie bei der 1%-igen Cerdotierung, ist auch bei der 2%-igen Probe der Wert für den Quotienten aus den Quanteneffizienzen des Anregungsstrahls und des reabsorbierten

Emission über die Verdünnungsreihe konstant. Der Wert für den nach Gleichung 5.2.8-9 berechneten Term $\text{rel. QE(Em)} / \text{rel. QE(Exc)}$ lautet 0,830.

Tabelle 7.2-1: Ergebnisse zur Quanteneffizienzberechnung der YAG:Ce (2%) Probe und deren Verdünnungen

Verdünnung mit angegebenen Anteil YAG:Ce (2%)	QE nach Yuichiro Kawamura unter 450 nm Anregung	Reabsorptionsfaktor (a)	Faktors der direkten Absorption (A)	QE nach Gleichung 5.2.8-12 unter 450 nm Anregung
100%	0,48	0,0697	0,784	0,53
60%	0,47	0,0697	0,726	0,52
30%	0,48	0,0629	0,695	0,53
10%	0,49	0,0560	0,592	0,53
5%	0,48	0,0420	0,410	0,52
2%	0,51	0,0288	0,191	0,53

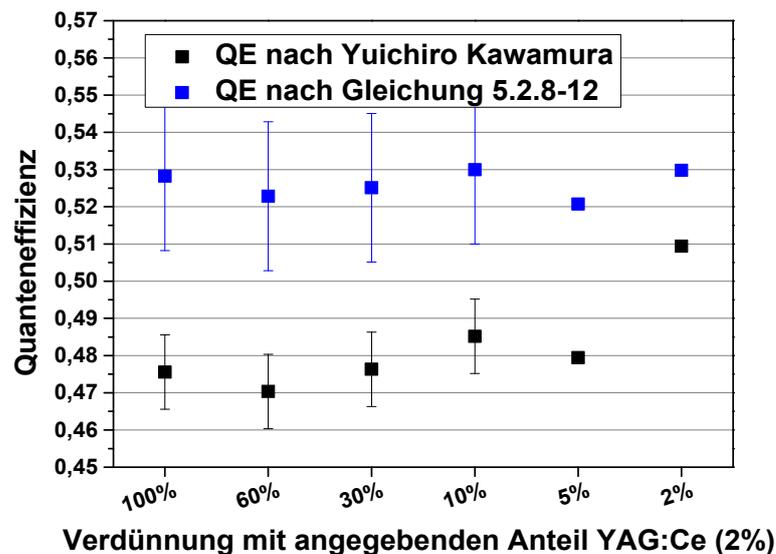


Abbildung 7.2-1: Vergleich der Ergebnisse der U-Kugel-Quanteneffizienzen nach Yuichiro Kawamura und der nach Gleichung 5.2.8-12 der YAG:Ce (2%) Probe und deren Verdünnungen unter 450 nm Anregung

Ein Vergleich der Daten aus Tabelle 7.1-1 und Tabelle 7.2-1 offenbart eine Erhöhung der QE nach Yuichiro Kawamura mit zunehmender Verdünnung. Das bestätigt die theoretische Beschreibung, nach welcher der Einfluss der Reabsorption und der indirekten Anregung mit zunehmender Verdünnung des Leuchtstoffes absinkt. Dies

ist auch deutlich an Abbildung 7.1-1 und Abbildung 7.2-1 zu erkennen, in denen der Unterschied zwischen der Kawamura-Methode zur Berechnung der U-Kugel-Quanteneffizienz nach Gleichung 5.2.3-17 (Yuichiro Kawamura) und der hier beschriebenen Berechnung nach Gleichung 5.2.8-12 vom unverdünnten Leuchtstoff hin zu der verdünntesten Probe abnimmt. Die Quanteneffizienzen nach Gleichung 5.2.3-17 steigen mit steigender Verdünnung für YAG:Ce (1%) von 65% auf 83% und für YAG:Ce (2%) von 48% auf 51%. Die Quanteneffizienzen nach Gleichung 5.2.8-12 hingegen bleibt für YAG:Ce (1%) innerhalb des Fehlers konstant bei 74% bis 76% und für YAG:Ce (2%) bei 52% bis 53%.

7.3 Lumogen F Rot 300 in Polyesterharz

Um die hier beschriebene Berechnung der Quanteneffizienz mit einem anderen Typus und Morphologie von Leuchtstoff zu verifizieren, wurde eine Konzentrationsreihe von in Polyesterharz gelöstem Lumogen F Rot 300 optisch charakterisiert und an dieser Stelle ausgewertet.

Im Vergleich zu den YAG:Ce Proben ist in der folgenden Tabelle 7.3-1, in der die Ergebnisse zu der Lumogen F Rot 300 Verdünnungsreihe aufgeführt sind, das Verhältnis der relativen Quanteneffizienz als zusätzliche Spalte eingefügt. Die Lumogen F Rot 300 Proben haben je nach Verdünnung unterschiedliche Anregungsspektren (siehe Abbildung 6.3-26) und daher auch jeweils unterschiedliche relative Quanteneffizienzen. Zusätzlich fällt bei den Lumogenproben auf, dass der Term zur relativen Quanteneffizienz zwischen der Anregungswellenlänge und der reabsorbierten Emission in der Verdünnungsreihe größer 1 ist. Das bedeutet, dass der Leuchtstoff effizienter mit der eigenen Emissionswellenlänge als mit der hier verwendeten Anregungswellenlänge von 530 nm zur Photolumineszenz angeregt werden kann.

Tabelle 7.3-1: Ergebnisse zur Quanteneffizienzberechnung der Lumogen F Rot 300 Verdünnungsreihe

Verdünnung mit dem angegebenen Anteil an Lumogen Rot	QE nach Yuichiro Kawamura unter 530 nm Anregung	Reabsorptionsfaktor (a)	Faktor der direkten Absorption (A)	QE nach Gleichung 5.2.8-12 unter 530 nm Anregung	rel.QE(Em)/rel.QE(Exc)
300 ppm	0,77	0,120	0,911	0,80	1,0018
100 ppm	0,78	0,121	0,848	0,81	1,0289
60 ppm	0,79	0,110	0,640	0,82	1,0687
30 ppm	0,79	0,0865	0,378	0,81	1,1079
15 ppm	0,77	0,0653	0,237	0,81	1,1707

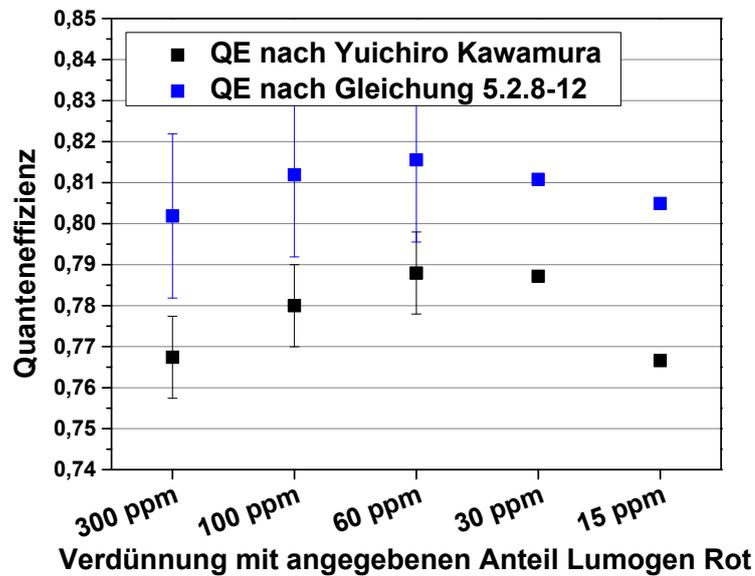


Abbildung 7.3-1: Vergleich der Ergebnisse der U-Kugel-Quanteneffizienz nach Yuichiro Kawamura und der nach Gleichung 5.2.8-12 der Lumogen F Rot 300 Verdünnungsreihe unter 530 nm Anregung

Die Standardabweichungen dieser Messresultate hängen offensichtlich von den zu Grunde liegenden Messungen ab. In dieser Arbeit soll es in erster Linie um die Messmethodik gehen, daher sind die einzelnen Messungen nicht ausreichend oft wiederholt worden, so dass keine Standardabweichung für jede Quanteneffizienz individuell angegeben werden kann. Die Standardabweichung der Zwischenergebnisse und den in Form von Fehlerbalken in den Diagrammen angegebenen Standardabweichung der Quanteneffizienzen ergeben sich aus der

Fehlerfortpflanzung der einzelnen Messungen gemäß der Berechnungsformel. Hierbei ist sowohl auf die Empfindlichkeit als auch auf das Signal- zu Rauschverhältnis des Spektrometers bzw. der jeweiligen Messung zu achten. Für die Ergebnisse der U-Kugel-Quanteneffizienz nach Gleichung 5.2.3-17 (Yuichiro Kawamura) in dieser Arbeit kann für die unverdünnten Leuchtstoffproben und die ersten drei Verdünnungen eine Präzision von etwa einem Prozentpunkt angenommen werden. Dieser Wert kommt aus Wiederholungsmessungen an internen Standardleuchtstoffen an diesem Spektrometer, dieser Emissionsintensität und dem hier verwendeten Wellenlängenbereich zustande. Da die weiteren, für die Quanteneffizienzberechnung nach Gleichung 5.2.8-12, notwendigen Spektren (Anregungs- und Reflexionsspektrum) mit einer höheren Präzision gemessen werden, verschlechtert sich die Präzision dieser Quanteneffizienzwerte in dieser Arbeit nur geringfügig. Nach der Fehlerfortpflanzungsrechnung zu der Gleichung 5.2.8-12, mit den absoluten Fehlern der Quanteneffizienz nach Gleichung 5.2.3-17 von einem Prozentpunkt, 0,3 Prozentpunkten für die relative QE ($\text{rel. QE}_{\text{Em}} / \text{rel. QE}_{\text{Exc}}$) und 0,2 Prozentpunkten für den Re-Absorptionsfaktor der eigene Emission (a) kommt ein gesamter Fehler von etwa 2,0 Prozentpunkten heraus. Die Berechnungen zur Fehlerfortpflanzung sind im Anhang dieser Arbeit beigelegt.

8 Diskussion

8.1 Diskussion zur Quanteneffizienz der Verdünnungsreihen

Bei den QE-Werten nach Yuichiro Kawamura der Verdünnungsreihen der YAG:Ce Leuchtstoffproben ist ein Trend zu höheren QE bei stärkerer Verdünnung des Leuchtstoffes zu erkennen. Dieses Verhalten ist auf eine geringere Reabsorption des reflektierten Anregungsstrahls und der Emission durch die verdünnten Proben zurück zu führen. Dadurch nähern sich die QE-Werte nach Yuichiro Kawamura mit stärkerer Verdünnung dem QE-Wert nach Gleichung 5.2.8-12, aus dem diese Reabsorptionsvorgänge heraus gerechnet werden, an. Die QE nach Gleichung 5.2.8-12 ist, innerhalb des Fehlers (2%-Punkte), für beide YAG:Ce-Verdünnungsreihen konstant. Dieser Befund zeigt, dass der Einfluss durch die Reabsorption wie gewünscht heraus gerechnet worden ist.

Der Mittelwert der Quanteneffizienz nach Gleichung 5.2.8-12 der Leuchtstoffverdünnungsreihe von YAG:Ce (1%) beträgt 75% und der Mittelwert der Abklingzeit dieser Probenreihe beträgt 57,4 ns. Alle erhaltenen Werte sind in Tabelle 8.1-1 zusammen getragen.

Tabelle 8.1-1: Quanteneffizienz und Abklingzeit der YAG:Ce (1%) Probe und deren Verdünnungen

Verdünnung mit angegebenen Anteil YAG:Ce (1%)	QE nach Gleichung 5.2.8-12 unter 450 nm Anregung (EQE)	Abklingzeit (τ) unter 445 nm Anregung für die 530 nm Emission
100%	0,75	57,1 ns
60%	0,74	57,3 ns
30%	0,74	57,9 ns
10%	0,74	57,4 ns
5%	0,75	57,2 ns
2%	0,76	57,4 ns
Mittelwert	0,75	57,4 ns

Wird mit Hilfe von Gleichung 5.2.2-1, der Verknüpfung von interner und externer Quanteneffizienz, in Gleichung 5.2.3-3, der Definition der internen Quanteneffizienz,

die interne durch die externe Quanteneffizienz ersetzt, erhalten wir Gleichung 5.2.9-1.

Gleichung 5.2.9-1

$$\frac{\tau_r}{\eta_{\text{Transfer}} * \eta_{\text{Auskopplung}}} = \frac{\tau}{\Phi_E}$$

Durch das Einsetzen der gemessenen Abklingzeit (τ) und der in der U-Kugel gemessenen und nach Gleichung 5.2.8-12 berechneten EQE berechnet sich der Wert für den in Gleichung 5.2.9-1 angegebene Term der idealen Abklingzeit der Fluoreszenz (τ_r) dividiert durch die Wirkungsgrade des Transfers zum Aktivator und der Auskopplung aus dem Leuchtstoffpartikel der Photonen. Wird dieser Wert von verschiedenen Proben des gleichen Leuchtstoffs verglichen, so hat man ein Maß um diese Wirkungsgrade zu optimieren. Der Zahlenwert für diesen Term sinkt mit steigenden Wirkungsgraden des Transfers zum Aktivator und der Auskoppelung der Photonen und nähert sich der idealen Abklingzeit der Fluoreszenz (τ_r).

Für YAG:Ce (1%) ergibt sich:

$$\frac{\tau_r}{\eta_{\text{Transfer}} * \eta_{\text{Auskopplung}}} = 76,5 \text{ ns}$$

Wird die gleiche Rechnung auch für die 2%-ige YAG:Ce Probe durchgeführt, so ergibt sich:

$$\frac{\tau_r}{\eta_{\text{Transfer}} * \eta_{\text{Auskopplung}}} = 92,5 \text{ ns}$$

Tabelle 8.1-2: Quanteneffizienz und Abklingzeit der YAG:Ce (2%) Probe und deren Verdünnungen

Verdünnung mit angegebenen Anteil YAG:Ce (2%)	QE nach Gleichung 5.2.8-12 unter 450 nm Anregung (EQE)	Abklingzeit (τ) unter 445 nm Anregung und 530 nm Emission
100%	0,53	49,4 ns
60%	0,52	48,9 ns
30%	0,53	49,0 ns
10%	0,53	48,9 ns
5%	0,52	49,0 ns
2%	0,53	49,1 ns
Mittelwert	0,53	49,0 ns

Zum Vergleich wurde eine YAG:Ce Probe von Philips (Produktcode U819) herangezogen, von der nach Gleichung 5.2.8-12 unter 450 nm Anregung eine EQE von 94% und eine Abklingzeit von 65,5 ns ermittelt wurde, was zu einem $\tau/(\eta_{\text{Transfer}} * \eta_{\text{Auskopplung}})$ von 69,7 ns führt.

Bei der Verdünnungsreihe des Lumogen F Rot 300 ist für die Werte der Quanteneffizienz kein eindeutiger Trend zu erkennen. Zudem sind auch die Abklingzeiten nicht konstant über die Verdünnung, wie es bei den YAG:Ce-Reihen der Fall ist. Dieser Befund legt die Vermutung nahe, dass beim Verdünnen des Lumogen F Rot 300, der Leuchtstoff selbst durch die Verdünnung verändert wird. Bei den YAG:Ce-Verdünnungsreihen wurde der kristalline Leuchtstoff mit einem Weißstandard verdünnt. Dadurch verändert sich die Ce^{3+} -Konzentration im Leuchtstoffpartikel selbst und damit auch nicht die Wechselwirkung innerhalb des Partikels. Bei der Lumogen F Rot 300 Verdünnungsreihe liegt der Sachverhalt ganz anders. Hier wird die Konzentration der optischen Zentren in dem Polyesterharz verändert und damit auch die Wechselwirkungen zwischen diesen innerhalb der Probenscheibe. Diesen Einfluss der Leuchtstoffkonzentration auf die Photolumineszenz ist nicht nur an Hand der Abklingzeiten zu erkennen, sondern auch in den Anregungsspektren (Abbildung 6.3-26) der Lumogen F Rot 300 Verdünnungsreihe sichtbar. Während sich bei der Verdünnung der YAG:Ce Leuchtstoffproben die Form der Anregungsspektren signifikant nicht verändert, wird bei den Anregungsspektren der Lumogen F Rot 300 Verdünnungsreihe eine deutlich

spektrale Änderung beobachtet. So verschiebt sich das Maximum der Anregung mit steigender Lumogenkonzentration in den längerwelligen Spektralbereich und somit wird auch die Anregung im kürzerwelligen Bereich zwischen 500 nm und 580 nm verstärkt.

Gleichung 5.2.8-12 soll die Einflüsse der Reabsorption des von der Probe reflektierten Anregungsstrahls und der Emission bei der QE-Messung in der U-Kugel herausrechnen. Dies ist durchaus gelungen, was vor allem an den konstanten QE-Werten der YAG:Ce-Verdünnungsreihen zu erkennen ist. Die praktische Anwendbarkeit der Gleichung 5.2.8-12 ist damit auch verifiziert. Der größere Aufwand für diese QE-Berechnung im Vergleich zur QE nach Yuichiro Kawamura soll hier aber nicht unterschlagen werden. Für die QE-Bestimmung nach Yuichiro Kawamura werden zwei Emissionsscans, einer von der Probe und ein zweiter von dem Weißstandard, aufgenommen. Für die zusätzlichen Daten, die für die QE-Berechnung nach Gleichung 5.2.8-12 erforderlich sind, müssen weiterhin das Anregungsspektrum, das Reflexionsspektrum und im optimalen Fall auch noch mal das reine Emissionsspektrum der Probe aufgenommen werden. Für den Vergleich der externen Quanteneffizienz einer Probenreihe gleicher Leuchtstoffe ist die Methode nach Yuichiro Kawamura (Gleichung 5.2.3-17) durch seinen geringeren Mess- und Auswerteaufwand gut geeignet. Die erweiterte Quanteneffizienzbestimmung, welche in dieser Arbeit hergeleitet wurde (Gleichung 5.2.8-12), ist für Vergleichsmessungen an unterschiedlichen Spektrometern, verschiedenen Probenhaltern und/oder Probengeometrien sinnvoll. Auch für Aktivatorkonzentrationsreihen und Operator unabhängige Messwerte ist die hier vorgestellte Methode gut geeignet.

8.2 Bestimmung der QE von fünf Standard LED-Leuchtstoffen

Für die Konversion von blauem Licht, wie es von (In,Ga)N LEDs emittiert wird, in grünes, gelbes oder rotes Licht gibt es fünf weit verbreitete Leuchtstoffe. Diese erzeugen, in der richtigen Mischung als Konverterschicht auf dem LED-Chip mit dem blauen LED-Licht, die gewünschte Farbtemperatur und Farbqualität einer weißen LED. Von diesen fünf Leuchtstoffen wurde im Rahmen dieser Arbeit die externe Quanteneffizienz bestimmt.

Bei diesen Leuchtstoffen handelt es sich um $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (U819 von Philips), $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (GLG-526 von Merck), $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}$ (BR11J-072 von Mitsubishi), $(\text{Ba},\text{Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$ (SGA-524 von Merck) und $(\text{Sr},\text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_{7,73}\text{O}_{0,4}:\text{Eu}$ (NGA620110 von Merck).

Tabelle 8.2-1: Quanteneffizienz und Abklingzeit von ausgewählten Standard LED-Leuchtstoffen

Leuchtstoff	QE nach Yuichiro Kawamura	Reabsorptionsfaktor (a)	Faktors der direkten Absorption (A)	QE nach Gleichung 5.2.8-12 unter 450 nm Anregung	Abklingzeit unter 445 nm Anregung
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$	0,88	0,084	0,870	0,94	65,5 ns
$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$	0,96	0,057	0,787	0,99	57,4 ns
$\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}$	0,86	0,120	0,796	0,90	804,6 ns
$(\text{Ba},\text{Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$	0,88	0,071	0,847	0,93	755,0 ns
$(\text{Sr},\text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_{7,73}\text{O}_{0,4}:\text{Eu}$	0,82	0,094	0,848	0,88	1226,1 ns

Die Emissions-, Anregungs- und Reflexionsspektren sowie die Abklingkurven sind in den Abbildung 8.2-1 bis Abbildung 8.2-5 dargestellt.

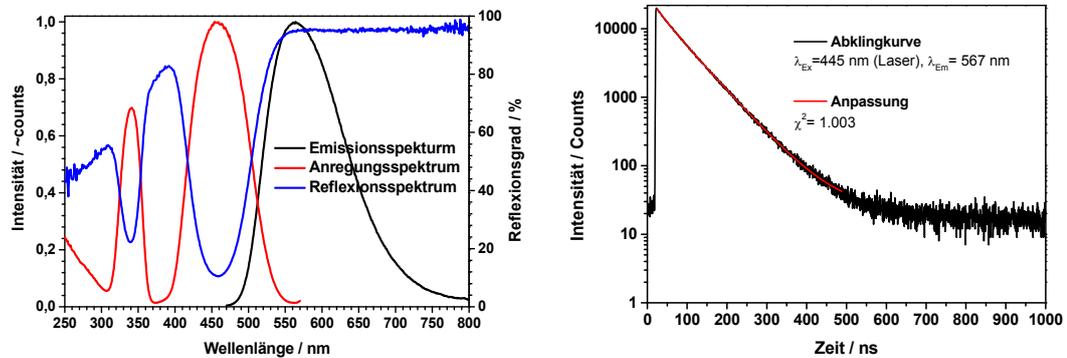


Abbildung 8.2-1: Emissions-, Anregungs- und Reflexionsspektrum (links) und Abklingkurve (rechts) von $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$

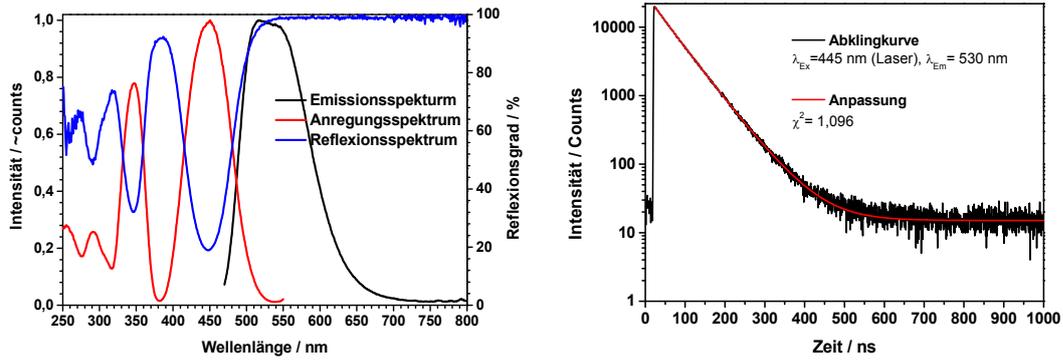


Abbildung 8.2-2: Emissions-, Anregungs- und Reflexionsspektrum (links) und Abklingkurve (rechts) von $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$

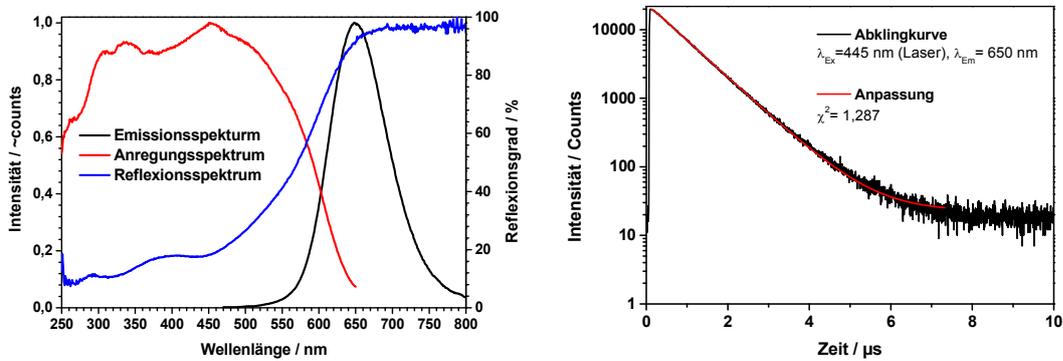


Abbildung 8.2-3: Emissions-, Anregungs- und Reflexionsspektrum (links) und Abklingkurve (rechts) von $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}$

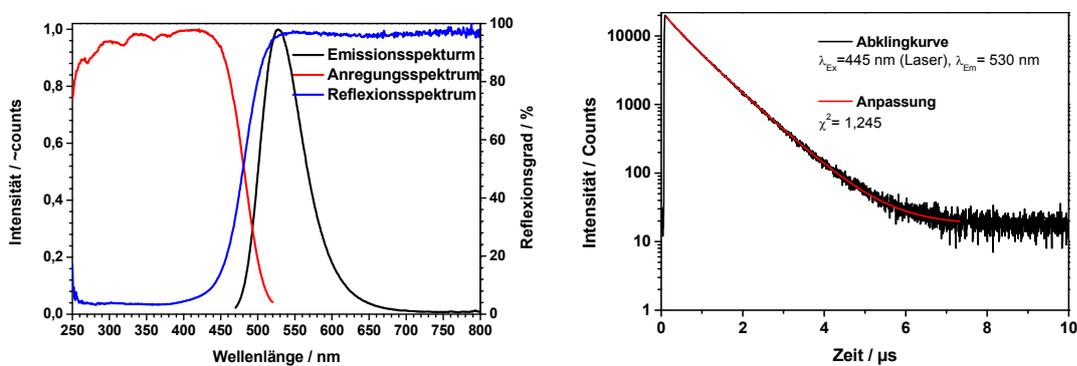


Abbildung 8.2-4: Emissions-, Anregungs- und Reflexionsspektrum (links) und Abklingkurve (rechts) von $(\text{Ba,Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$

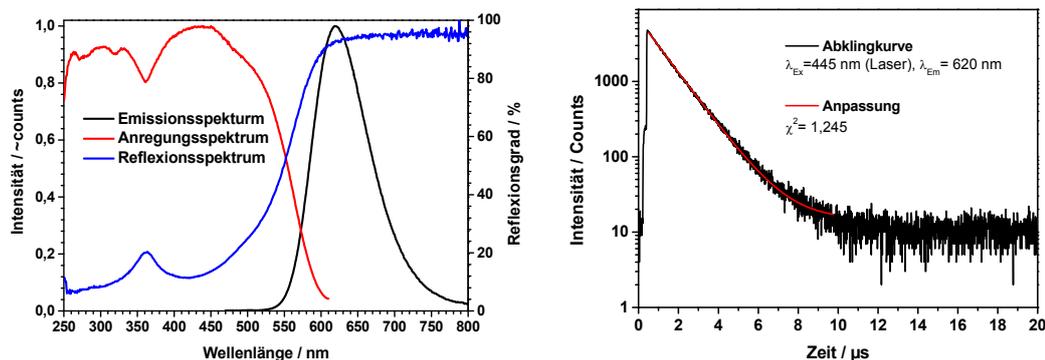


Abbildung 8.2-5: Emissions-,Anregungs- und Reflexionsspektrum (links) und Abklingkurve (rechts) von $(\text{Sr,Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_{7,73}\text{O}_{0,4}:\text{Eu}$

Die berechnete Näherung der idealen Abklingzeit (τ_0) des strahlenden Übergangs nach Gleichung 5.2.9-1 ($\tau_0 / (\eta_{\text{Transfer}} * \eta_{\text{Auskopplung}})$) ist in der folgenden Tabelle für die fünf LED-Leuchtstoffproben aufgelistet.

Tabelle 8.2-2: Quanteneffizienz, Abklingzeit und τ_0 -Näherung von Standard-LED-Leuchtstoffen

Leuchtstoff	QE nach Gleichung 5.2.8-12 unter 450 nm Anregung	Abklingzeit bei 445 nm Anregung [ns]	$\tau_r / (\eta_{\text{Transfer}} * \eta_{\text{Auskopplung}})$ nach Gleichung 5.2.9-1 [ns]
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$	0,94	65,5	70
$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$	0,99	57,4	58
$\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}$	0,90	804,6	894
$(\text{Ba,Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$	0,93	755,0	812
$(\text{Sr,Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_{7,73}\text{O}_{0,4}:\text{Eu}$	0,88	1226,1	1393

Bei der Gegenüberstellung der erhaltenen Quanteneffizienzen mit entsprechenden Literaturwerten fällt auf, dass die experimentell ermittelten Werte in die Spannen der Literaturwerte gut passen. Einzige Ausnahme ist die Quanteneffizienz von $(\text{Ba,Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$, bei der die Literaturwerte geringer sind als die hier berechneten Werte. Dies kann daran liegen, dass die Synthesen der Proben gemäß der Literatur

möglicherweise nicht so weit optimiert sind, wie die Synthese der kommerziell erhaltenen Probe, welche hier als Vergleich herangezogen wurden. In Tabelle 8.2-3 sind die Literaturwerte der U-Kugel-Quanteneffizienz und die hier gemessenen Werte dargestellt.

Tabelle 8.2-3: Gegenüberstellung der gemessenen Quanteneffizienz und Literaturwerten

Leuchtstoff	QE nach Yuichiro Kawamura	QE nach Gleichung 5.2.8-12 unter 450 nm Anregung	Literaturwert der U-Kugel-QE	Literatur
$Y_3Al_5O_{12}:Ce$	0,88	0,94	0,81 – 0,93	Gor15, Sme11, Bir12
$Lu_3Al_5O_{12}:Ce$	0,96	0,99	0,55 – 0,84	Bla04, Bir12
$CaAlSiN_3:Eu$	0,86	0,90	0,80 – 0,91	Sme11
$(Ba,Sr)_2SiO_4:Eu$	0,88	0,93	0,75 – 0,79	Gor15, Do00
$(Sr,Ca)_2Si_5N_{7,73}O_{0,4}:Eu$	0,82	0,88	0,80 - 0,89	Gor15, Sme11

9 Resümee und Ausblick

In dieser Arbeit wird ausgegangen von, in der Literatur bekannten, Messvorschriften und Gleichungen zur Berücksichtigung von Reabsorptionseffekten bei der Quanteneffizienzmessung in Integrationskugeln. Die beiden Reabsorptionseffekte, d.h. die Absorption der von der Probe reflektierten Anregungsstrahlung sowie die Reabsorption der eigenen Emissionsstrahlung, werden hier zusammengefügt und sinnvoll erweitert. Das Ergebnis dieser Bemühung ist die Gleichung 5.2.8-12, mit deren Hilfe und den dazugehörigen Messungen die Reabsorptionseffekte aus der Berechnung der QE herausgerechnet werden. Hierbei wird auch berücksichtigt, dass die reabsorbierte Emission mit einer anderen QE zur Emission führt als die primäre Anregungswellenlänge.

Gleichung 5.2.8-12

$$\phi = \frac{\frac{I_{\text{direkt+indirekt}}^E - I_{\text{indirekt}}^E \cdot (1-A)}{I_{\text{Weißstandard}}^R \cdot A}}{1 - a + a \cdot \frac{I_{\text{direkt+indirekt}}^E - I_{\text{indirekt}}^E \cdot (1-A)}{I_{\text{Weißstandard}}^R \cdot A} \cdot \frac{\text{rel.}\phi_{Em}}{\text{rel.}\phi_{Exc}}}$$

Da die Stärke der Reabsorptionen von Messparametern, wie Integrationskugelaufbau, -größe, Probengröße und -anordnung, abhängt, beeinflussen diese das Messergebnis der QE-Messung. So werden diese Messergebnisse an unterschiedlichen Geräten, in unterschiedlichen Integrationskugeln oder mit unterschiedlichen Probenträgern nicht vergleichbar. Wird dieses Phänomen der Reabsorption mit Hilfe der hier vorgestellten Messtechnik aus dem Messergebnis herausgerechnet, so werden die verschiedenen Messungen vergleichbar.

Dieses wurde durch QE-Messungen an Verdünnungsreihen diverser Leuchtstoffe getestet. Hierbei wurde der pulverförmige Leuchtstoff mit einem weißen Pulver gemischt um die QE des Leuchtstoffs konstant zu halten, gleichzeitig aber das Ausmaß der Reabsorption zu verändern. Die Messergebnisse zeigen, nach der hier neu hergeleiteten Gleichung, wie gewünscht eine konstante QE innerhalb einer

Verdünnungsreihe, wobei mit der herkömmlichen U-Kugel-Methode nach Gleichung 5.2.3-17 eine Zunahme der QE mit steigender Verdünnung erfasst wird.

Des Weiteren wurde dieser Vergleich auch mit einer Verdünnungsreihe von Lumogen F Rot 300 in Polyesterharz durchgeführt. Hierbei beeinflusst die Verdünnung aber sehr stark die QE des Leuchtstoffs, bei hohen Konzentrationen wechselwirken die Leuchtstoffmoleküle untereinander und es kommt zu einer Konzentrationslöschung, bei sehr geringen Leuchtstoffkonzentrationen hat die leichte Verunreinigung in der Kunststoffmatrix einen immer größeren Einfluss auf die gemessene QE. Somit kommt es in der Lumogen F Rot 300 Verdünnungsreihe zu keiner konstanten QE. Der Einfluss der Reabsorptionseffekte ist dennoch zu erkennen.

Perspektivisch sollte nun eine Kontaktaufnahme mit namhaften Spektrometerherstellern erfolgen, um zu diskutieren, inwieweit diese neuen Erkenntnisse in die Algorithmen zur Bestimmung der QE in zukünftigen Photolumineszenzspektrometern berücksichtigt werden können.

10 Fehlerfortpflanzung und Indizierung der Pulver-Röntgendiffraktogramme

10.1 Fehlerfortpflanzung

Zur Abschätzung des Fehlers für die Gleichung 5.2.8-12 wurde eine Fehlerfortpflanzung mit folgenden grundlegenden Annahmen berechnet. Für die Quanteneffizienz nach Gleichung 5.2.6-8 wurde bei einer QE von 70% eine Standardabweichung von 1,0%-Punkte gemessen, für den Re-Absorptionsfaktor der eigene Emission (a) wurde eine Standardabweichung von 0,002 gemessen und für das Verhältnis der relativen QE ($\text{rel. } Q_{Em}/\text{rel. } Q_{Exc}$) wurde eine Standardabweichung von 0,003 gemessen.

Gleichung 5.2.8-12

$$\phi = \frac{\frac{I_{\text{direkt+indirekt}}^E - I_{\text{indirekt}}^E \cdot (1-A)}{I_{\text{Weißstandard}}^R \cdot A}}{1 - a + a * \frac{I_{\text{direkt+indirekt}}^E - I_{\text{indirekt}}^E \cdot (1-A)}{I_{\text{Weißstandard}}^R \cdot A} * \frac{\text{rel. } \phi_{Em}}{\text{rel. } \phi_{Exc}}}$$

Ohne die Berücksichtigung der teilweisen Aufhebung der Fehler würde der Fehler folgendermaßen berechnet werden. Der relative Fehler des Zählers wird mit dem relativen Fehler des Nenners addiert, wie in Gleichung 7.6-1 dargestellt.

Gleichung 7.6-1

$$\frac{\Delta\phi}{\phi} = \frac{\Delta \frac{I_{\text{direkt+indirekt}}^E - I_{\text{indirekt}}^E \cdot (1-A)}{I_{\text{Weißstandard}}^R \cdot A}}{\frac{I_{\text{direkt+indirekt}}^E - I_{\text{indirekt}}^E \cdot (1-A)}{I_{\text{Weißstandard}}^R \cdot A}} + \frac{\Delta \left(1 - a + a * \frac{I_{\text{direkt+indirekt}}^E - I_{\text{indirekt}}^E \cdot (1-A)}{I_{\text{Weißstandard}}^R \cdot A} * \frac{\text{rel. } \phi_{Em}}{\text{rel. } \phi_{Exc}} \right)}{1 - a + a * \frac{I_{\text{direkt+indirekt}}^E - I_{\text{indirekt}}^E \cdot (1-A)}{I_{\text{Weißstandard}}^R \cdot A} * \frac{\text{rel. } \phi_{Em}}{\text{rel. } \phi_{Exc}}}$$

Da die Gleichung 5.2.6-8 in der Gleichung 5.2.8-12 als Term oberhalb und unterhalb des Bruches auftaucht und zum Ergebnis gegenläufigen Einfluss haben, heben sich die Fehler teilweise auf. Der relative Fehler des Nenners wird unter Berücksichtigung der teilweisen Aufhebung des Fehlers um den in Term 7.6-2 berechneten Faktor gemindert.

Gleichung 7.6-2

$$\frac{a * \frac{I_{\text{direkt+indirekt}}^E - I_{\text{indirekt}}^E * (1-A)}{I_{\text{Weißstandard}}^R * A} * \frac{\text{rel.}\phi_{Em}}{\text{rel.}\phi_{Exc}}}{1 - a + a * \frac{I_{\text{direkt+indirekt}}^E - I_{\text{indirekt}}^E * (1-A)}{I_{\text{Weißstandard}}^R * A} * \frac{\text{rel.}\phi_{Em}}{\text{rel.}\phi_{Exc}}}$$

Die erweiterte Fehlerfortpflanzung in Gleichung beinhaltet diese teilweise Aufhebung des Fehlers.

Gleichung 7.6-3

$$\frac{\Delta\phi}{\phi} = \frac{\Delta \frac{I_{\text{direkt+indirekt}}^E - I_{\text{indirekt}}^E * (1-A)}{I_{\text{Weißstandard}}^R * A}}{\frac{I_{\text{direkt+indirekt}}^E - I_{\text{indirekt}}^E * (1-A)}{I_{\text{Weißstandard}}^R * A}} + \frac{\Delta \left(1 - a + a * \frac{I_{\text{direkt+indirekt}}^E - I_{\text{indirekt}}^E * (1-A)}{I_{\text{Weißstandard}}^R * A} * \frac{\text{rel.}\phi_{Em}}{\text{rel.}\phi_{Exc}} \right)}{1 - a + a * \frac{I_{\text{direkt+indirekt}}^E - I_{\text{indirekt}}^E * (1-A)}{I_{\text{Weißstandard}}^R * A} * \frac{\text{rel.}\phi_{Em}}{\text{rel.}\phi_{Exc}}} * \frac{1 - a - a * \frac{I_{\text{direkt+indirekt}}^E - I_{\text{indirekt}}^E * (1-A)}{I_{\text{Weißstandard}}^R * A} * \frac{\text{rel.}\phi_{Em}}{\text{rel.}\phi_{Exc}}}{1 - a + a * \frac{I_{\text{direkt+indirekt}}^E - I_{\text{indirekt}}^E * (1-A)}{I_{\text{Weißstandard}}^R * A} * \frac{\text{rel.}\phi_{Em}}{\text{rel.}\phi_{Exc}}}$$

Der Fehler des Nenners aus Gleichung 5.2.8-12, der bisher nicht berechnet wurde, wird jetzt durch Addition der absoluten Fehler bei Additionen und Subtraktionen und der Addition von relativen Fehlern bei Multiplikationen und Divisionen in Gleichung berechnet.

Gleichung 7.6-4

$$\Delta \left(1 - a + a * \frac{I_{direkt+indirekt}^E - I_{indirekt}^E * (1 - A)}{I_{Weißstandard}^R * A} * \frac{rel. \phi_{Em}}{rel. \phi_{Exc}} \right) =$$

$$\Delta a + \left(\frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta \frac{I_{direkt+indirekt}^E - I_{indirekt}^E * (1 - A)}{I_{Weißstandard}^R * A}}{\frac{I_{direkt+indirekt}^E - I_{indirekt}^E * (1 - A)}{I_{Weißstandard}^R * A}} + \frac{\Delta \frac{rel. \phi_{Em}}{rel. \phi_{Exc}}}{\frac{rel. \phi_{Em}}{rel. \phi_{Exc}}} \right) * a$$

$$* \frac{I_{direkt+indirekt}^E - I_{indirekt}^E * (1 - A)}{I_{Weißstandard}^R * A} * \frac{rel. \phi_{Em}}{rel. \phi_{Exc}}$$

Aus Gleichung können gute Abschätzungen für die Standardabweichung der Quanteneffizienz aus Gleichung 5.2.8-12 vorgenommen werden. In Tabelle 10.1-1 sind einige Standardabweichungen für Variationen der einzelnen Einflussgrößen aufgetragen. Aus dieser Tabelle ist zu entnehmen, dass für die meisten Leuchtstoffe die Standardabweichung ca. 2% beträgt.

Tabelle 10.1-1: Berechnete Standardabweichungen für verschiedene Messparameter der Leuchtstoffe

Quanteneffizienz	Absorptionsfaktor der eigenen Emission (a)	relative QE (Em/Exc)	Standardabweichung der berechneten QE
60%	0,20	0,90	2,1%
70%	0,20	0,90	1,9%
80%	0,20	0,90	1,7%
90%	0,20	0,90	1,5%
70%	0,30	0,90	1,9%
70%	0,10	0,90	1,8%
70%	0,05	0,90	1,8%
70%	0,20	0,70	1,8%
70%	0,20	0,50	1,8%
70%	0,20	1,50	1,9%
20%	0,70	0,40	6,0%

10.2 Indizierung der Pulver-Röntgendiffraktogramme

Wie im Kapitel 6.2 „Charakterisierung“ beschrieben, wurden die YAG:Ce Proben und die undotierten YAG Probe mit Hilfe der Pulver-Röntgendiffraktometrie vermessen, mit einer YAG-Referenz aus der Literatur verglichen und dann die Gitterparameter berechnet. Die Berechnung der Gitterparameter basiert auf der Lage der Röntgenreflexe und diese werden wiederum durch Anpassung des aufgenommenen Röntgendiffraktogramms ermittelt. Die Anpassung des Diffraktogramms und die anschließende Berechnung der Gitterparameter wurden mit Hilfe von WinX^{pow} von Stoe durchgeführt, wobei sich folgende Protokolle ergaben:

Probe: YAG:Ce (1%)

Vorgaben

Wellenlänge: 0,1540598 nm

Anzahl ausgewerteter Reflexe: 30

2 Theta Fenster: 0,050 °

2 Theta Nullposition: 0,0000 (verfeinerbar)

Symmetrie: Cubic I

Raumgruppe: I a -3 d (Nr. 230)

Anfängliche Gitterparameter:

Kantenlänge a: 1,20000 nm

Anpassung

Verfeinerte Gitterparameter:

Kantenlänge a: 1,20093(6) nm

Zellvolumen: 1,73200(15) nm³

Anzahl der einzeln indizierten Reflexe: 30

Anzahl der nicht indizierten Reflexe: 0

2 Theta Nullposition: -0,016(3) °

2 Theta Fenster: 0,0200 °

Tabelle 10.2-1: Röntgenreflexindizierung von YAG:Ce (1%)

N	2 Theta [gem.]	H	K	L	2Theta [ber.]	gem. – ber.	Intensität	d [gem.]	d [ber.]
1	18,066	2	1	1	18,079	-0,0132	31,7	4,9063	4,9028
2	20,907	2	2	0	20,905	0,0023	8,4	4,2455	4,2459
3	27,775	3	2	1	27,773	0,0021	18,3	3,2094	3,2096
4	29,728	4	0	0	29,733	-0,0052	25,2	3,0028	3,0023
5	33,337	4	2	0	33,339	-0,0026	100	2,6856	2,6854
6	36,632	4	2	2	36,629	0,0028	18,6	2,4512	2,4514
7	38,178	4	3	1	38,181	-0,0028	5,2	2,3554	2,3552
8	41,138	5	2	1	41,136	0,0022	22,1	2,1925	2,1926
9	42,55	4	4	0	42,55	0,0002	4,9	2,1229	2,123
10	46,586	6	1	1	46,582	0,0045	23,9	1,948	1,9482
11	51,57	6	3	1	51,575	-0,0048	2	1,7708	1,7707
12	52,772	4	4	4	52,769	0,0036	16,4	1,7333	1,7334
13	55,107	6	4	0	55,102	0,0055	29,6	1,6652	1,6654
14	56,249	7	2	1	56,243	0,006	7,4	1,6341	1,6343
15	57,371	6	4	2	57,37	0,0004	25,3	1,6048	1,6048
16	60,683	6	5	1	60,67	0,0129	3,7	1,5249	1,5252
17	61,746	8	0	0	61,746	0	10	1,5012	1,5012
18	64,916	6	5	3	64,912	0,0045	0,8	1,4353	1,4354
19	65,936	6	6	0	65,949	-0,0128	1	1,4155	1,4153
20	70,015	8	4	0	70,018	-0,0024	5,7	1,3427	1,3427
21	72,019	8	4	2	72,012	0,0071	15,1	1,3102	1,3103
22	73,003	9	2	1	73,001	0,0019	1,8	1,295	1,295
23	73,982	6	6	4	73,984	-0,0023	4,1	1,2802	1,2802
24	76,908	9	3	2	76,907	0,001	1,7	1,2386	1,2387
25	78,852	9	4	1	78,836	0,016	0,9	1,2129	1,2131
26	81,693	10	2	0	81,706	-0,0134	2,4	1,1778	1,1776
27	84,55	10	3	1	84,556	-0,0062	2,9	1,1451	1,145
28	87,389	10	4	0	87,392	-0,0034	13,9	1,1151	1,115
29	88,343	9	6	1	88,336	0,0072	1,8	1,1055	1,1055
30	89,268	10	4	2	89,279	-0,0111	5,9	1,0964	1,0963

Durchschnittliche Abweichung (2 Theta) = 0,005 °

Maximale Abweichung (2 Theta) = 0,016 ° (Reflex Nr. 25) = 3,0 * Durchschnitt

Merit-Zahl F(30) = 127,3 (0,005, 44)

Durbin-Watson Korrelation = 2,263 (nicht signifikant)

Probe: YAG:Ce (2%)

Vorgaben

Wellenlänge: 0,1540598 nm

Anzahl ausgewerteter Reflexe: 30

2 Theta Fenster: 0,050 °

2 Theta Nullposition: 0,0000 (verfeinerbar)

Symmetrie: Cubic I

Raumgruppe: I a -3 d (Nr. 230)

Anfängliche Gitterparameter:

Kantenlänge a: 1,20000 nm

Anpassung

Verfeinerte Gitterparameter:

Kantenlänge a: 1,20151(6) nm

Zellvolumen: 1,73454(15) nm³

Anzahl der einzeln indizierten Reflexe: 30

Anzahl der nicht indizierten Reflexe: 0

2 Theta Nullposition: 0,069(4) °

2 Theta Fenster: 0,0200 °

Tabelle 10.2-2: Röntgenreflexindizierung von YAG:Ce (2%)

N	2 Theta [gem.]	H	K	L	2Theta [ber.]	gem. – ber.	Intensität	d [gem.]	d [ber.]
1	18,053	2	1	1	18,07	-0,0174	31,9	4,9099	4,9052
2	20,889	2	2	0	20,895	-0,0059	8,3	4,2492	4,248
3	27,759	3	2	1	27,759	0,0002	18,7	3,2112	3,2112
4	29,714	4	0	0	29,718	-0,0039	25,5	3,0042	3,0038
5	33,316	4	2	0	33,322	-0,0067	100	2,6872	2,6867
6	36,614	4	2	2	36,61	0,0033	19	2,4524	2,4526
7	38,163	4	3	1	38,162	0,0009	5,3	2,3563	2,3564
8	41,119	5	2	1	41,115	0,0041	23	2,1934	2,1937
9	42,543	4	4	0	42,528	0,015	4,7	2,1233	2,124
10	46,557	6	1	1	46,558	-0,0002	25	1,9491	1,9491
11	51,552	6	3	1	51,548	0,0047	2,2	1,7714	1,7715
12	52,745	4	4	4	52,741	0,0041	16,7	1,7341	1,7342
13	55,076	6	4	0	55,072	0,0031	30,3	1,6661	1,6662
14	56,221	7	2	1	56,214	0,0076	7,5	1,6348	1,6351
15	57,339	6	4	2	57,34	-0,001	26,6	1,6056	1,6056
16	60,644	6	5	1	60,637	0,0068	3,9	1,5258	1,5259
17	61,716	8	0	0	61,713	0,0033	10	1,5018	1,5019
18	65,918	6	6	0	65,912	0,0051	0,8	1,4159	1,416
19	69,977	8	4	0	69,979	-0,0012	5,7	1,3434	1,3433
20	71,98	8	4	2	71,972	0,0079	15,4	1,3108	1,311
21	72,95	9	2	1	72,96	-0,0099	2	1,2958	1,2956
22	73,937	6	6	4	73,942	-0,0053	3,9	1,2809	1,2808
23	74,916	8	5	1	74,92	-0,0039	0,4	1,2666	1,2665
24	76,858	9	3	2	76,863	-0,005	2	1,2393	1,2393
25	80,72	10	1	1	80,705	0,0154	0,5	1,1895	1,1897
26	81,656	10	2	0	81,658	-0,0019	2,6	1,1782	1,1782
27	84,505	10	3	1	84,505	-0,0004	3	1,1456	1,1456
28	87,329	10	4	0	87,338	-0,0099	14,6	1,1157	1,1156
29	88,283	9	6	1	88,281	0,0018	2	1,1061	1,1061
30	89,213	10	4	2	89,223	-0,0107	6,1	1,0969	1,0968

Durchschnittliche Abweichung (2 Theta) = 0,006 °

Maximale Abweichung (2 Theta) = 0,017 ° (Reflex Nr. 1) = 3,1 * Durchschnitt

Merit-Zahl F(30) = 120,0 (0,006, 45)

Durbin-Watson Korrelation = 1,934 (nicht signifikant)

Probe: YAG

Vorgaben

Wellenlänge: 0,1540598 nm

Anzahl ausgewerteter Reflexe: 28

2 Theta Fenster: 0,080 °

2 Theta Nullposition: 0,0000 (verfeinerbar)

Symmetrie: Cubic I

Raumgruppe: I a -3 d (Nr. 230)

Anfängliche Gitterparameter:

Kantenlänge a: 1,20000 nm

Anpassung

Verfeinerte Gitterparameter:

Kantenlänge a: 1,20071(6) nm

Zellvolumen: 1,73107(14) nm³

Anzahl der einzeln indizierten Reflexe: 27

Anzahl der nicht indizierten Reflexe: 1

2 Theta Nullposition: -0,056(3) °

2 Theta Fenster: 0,0200 °

Tabelle 10.2-3: Röntgenreflexindizierung von YAG

N	2 Theta [gem.]	H	K	L	2Theta [ber.]	gem. – ber.	Intensität	d [gem.]	d [ber.]
1	18,082	2	1	1	18,082	0	30,3	4,9019	4,9019
2	20,919	2	2	0	20,909	0,0103	7,8	4,2431	4,2452
3	27,781	3	2	1	27,778	0,0031	18,4	3,2087	3,209
4	29,73	4	0	0	29,739	-0,0082	25,4	3,0026	3,0018
5	33,338	4	2	0	33,345	-0,0074	100	2,6854	2,6849
6	36,637	4	2	2	36,636	0,001	19	2,4509	2,4509
7	38,185	4	3	1	38,188	-0,003	5,2	2,355	2,3548
8	41,143	5	2	1	41,144	-0,001	21,9	2,1922	2,1922
9	42,558	4	4	0	42,558	0,0006	4,9	2,1225	2,1226
10	46,588	6	1	1	46,591	-0,002	23,5	1,9479	1,9478
11	51,593	6	3	1	51,585	0,0081	2,3	1,7701	1,7704
12	52,779	4	4	4	52,779	0,0002	16,7	1,7331	1,7331
13	55,114	6	4	0	55,112	0,0019	30,2	1,665	1,6651
14	56,255	7	2	1	56,254	0,0008	6,8	1,6339	1,634
15	57,375	6	4	2	57,381	-0,006	25,7	1,6047	1,6045
16	60,68	6	5	1	60,682	-0,0016	3,3	1,5249	1,5249
17	61,754	8	0	0	61,758	-0,004	9,6	1,501	1,5009
18	70,032	8	4	0	70,032	-0,0007	5,7	1,3424	1,3424
19	72,035	8	4	2	72,027	0,0074	14,9	1,31	1,3101
20	73,024	9	2	1	73,016	0,0083	1,9	1,2946	1,2948
21	73,995	6	6	4	74	-0,0046	3,8	1,28	1,28
22	76,924	9	3	2	76,924	0,0007	1,8	1,2384	1,2384
23	81,722	10	2	0	81,724	-0,0023	2,3	1,1774	1,1774
24	84,569	10	3	1	84,575	-0,0056	2,7	1,1449	1,1448
25	86,862	not indexed			-	-	0,3	1,1205	-
26	87,411	10	4	0	87,412	-0,0011	14,2	1,1148	1,1148
27	88,374	9	6	1	88,356	0,0188	1,9	1,1052	1,1053
28	89,285	10	4	2	89,299	-0,0139	6,2	1,0962	1,0961

Durchschnittliche Abweichung (2 Theta) = 0,005 °

Maximale Abweichung (2 Theta) = 0,019 ° (Reflex Nr. 27) = 4,1 * Durchschnitt

Merit-Zahl F(30) = 135,0 (0,005, 44)

Durbin-Watson Korrelation = 2,323 (nicht signifikant)

11 Tabellenverzeichnis

Tabelle 6.1-1: Einwaagen zur Synthese der YAG:Ce Leuchtstoffproben.....	52
Tabelle 7.1-1: Ergebnisse zur Quanteneffizienzberechnung der YAG:Ce (1%) Probe und deren Verdünnungen.....	80
Tabelle 7.2-1: Ergebnisse zur Quanteneffizienzberechnung der YAG:Ce (2%) Probe und deren Verdünnungen.....	81
Tabelle 7.3-1: Ergebnisse zur Quanteneffizienzberechnung der Lumogen F Rot 300 Verdünnungsreihe.....	83
Tabelle 8.1-1: Quanteneffizienz und Abklingzeit der YAG:Ce (1%) Probe und deren Verdünnungen.....	85
Tabelle 8.1-2: Quanteneffizienz und Abklingzeit der YAG:Ce (2%) Probe und deren Verdünnungen.....	87
Tabelle 8.2-1: Quanteneffizienz und Abklingzeit von ausgewählten Standard LED-Leuchtstoffen	89
Tabelle 8.2-2: Quanteneffizienz, Abklingzeit und τ_0 -Näherung von Standard-LED-Leuchtstoffen	91
Tabelle 8.2-3: Gegenüberstellung der gemessenen Quanteneffizienz und Literaturwerten.....	92
Tabelle 9.1-1: Berechnete Standardabweichungen für verschiedene Messparameter der Leuchtstoffe	97
Tabelle 9.2-1: Röntgenreflexindizierung von YAG:Ce (1%).....	99
Tabelle 9.2-2: Röntgenreflexindizierung von YAG:Ce (2%).....	101
Tabelle 9.2-3: Röntgenreflexindizierung von YAG	103

12 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 5.1-1: Emissionsspektrum einer weißen LED aufgeteilt in den blauen Anteil der (In,Ga)N-Diode und dem gelben breitbandigen Teil der YAG:Ce-Emission.....	13
Abbildung 5.1-2: Jablonski-Diagramm mit Anregung (1), strahlungslose Relaxation zur Bandkante (2) und Emission (3) von Ce^{3+} im YAG:Ce.....	14
Abbildung 5.2-1: Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit einer streuenden Probe	16
Abbildung 5.2-2: Schematische Darstellung der Lumineszenzprozesse in einem Leuchtstoff	17
Abbildung 5.2-3: Energiediagramm zur schematischen Darstellung der Lumineszenzprozesse in einem anorganischen Leuchtstoff	18
Abbildung 5.2-4: Jablonski-Diagramm mit Anregung, strahlender (k_r) und strahlungsloser (k_{nr}) Relaxation in das Grundniveau	21
Abbildung 5.2-5: Schematischer Aufbau einer Quanteneffizienzmessung mittels Kalorimetrie	24
Abbildung 5.2-6: Skizzierter Aufbau einer Quanteneffizienzmessung mittels Aktinometer	25
Abbildung 5.2-7: Skizze zur Messgeometrie bei der QE-Messung mittels eines Referenzleuchtstoffes.....	28
Abbildung 5.2-8: Emissionsspektren von YAG:Ce (gelb) und $BaSO_4$ (blau) unter 450 nm Anregung, mit dem reflektierten Teil des Anregungsstrahls und der Emission des Leuchtstoffs	30
Abbildung 5.2-9: Skizze der Strahlencharakteristik bei einer Emissionsmessung in einer U-Kugel (links) und die Anregungs-, Emissions- und Reflexionsspektren des Beispielleuchtstoffs YAG:Ce (rechts)	32
Abbildung 5.2-10: Einfluss der Reabsorption der Emission in einer U-Kugel auf das Emissionsspektrum von YAG:Ce	33
Abbildung 5.2-11: Probenträger mit zunehmenden Flächenanteil YAG:Ce an der Gesamtoberfläche (Leuchtstoffkreisdurchmesser von links: 0, 4, 10 und 18 mm) ...	34
Abbildung 5.2-12: Vergleich der Emissionsspektren mit und ohne Absorption des reflektierten Anregungsstrahls (R: reflektierte Anregung, E: Emission)	38
Abbildung 5.2-13: Skizze der Geometrie zur U-Kugel-Emissionsmessung (a) des Weißstandards, (b) der Probe mit indirekter und (c) direkter + indirekter Anregung (oben), Emissionsspektren dieser Messungen in den drei Geometrien und das zu berechnende Spektrum (grün) der nur direkt angeregten Probe (unten).....	39
Abbildung 5.2-14: Emissions-, Anregungs-, Reflexionsspektrum eines Beispielleuchtstoffs und das Emissionsspektrum eines Weißstandards mit dem reflektierten Anregungsstrahl bei 450 nm.....	45

Abbildung 6.1-1: Fotografische Aufnahmen wichtiger Stellen in der YAG:Ce Synthese	53
Abbildung 6.1-2: Lumogen F Rot 300 Verdünnungsreihe in Polyesterharz unter 365 nm Anregung	54
Abbildung 6.2-1: Pulver Röntgendiffraktogramme der YAG:Ce Konzentrationsreihe gegen $Y_3Al_5O_{12}$ Referenzdiffraktogramm	55
Abbildung 6.2-2: Anpassung des Röntgendiffraktogramms vom YAG:Ce (1%)	56
Abbildung 6.2-3: Anpassung des Röntgendiffraktogramms vom YAG:Ce (2%)	57
Abbildung 6.2-4: Anpassung des Röntgendiffraktogramms vom undotierten YAG	57
Abbildung 6.2-5: Elementarzelle vom YAG mit herausgestellter Koordination des Yttriums und Aluminiums	58
Abbildung 6.2-6: Partikelgrößenmessung der YAG:Ce (1%) Pulverprobe.....	59
Abbildung 6.2-7: Partikelgrößenmessung der YAG:Ce (2%) Pulverprobe.....	59
Abbildung 6.2-8: Partikelgrößenmessung der undotierten YAG Pulverprobe.....	60
Abbildung 6.3-1: YAG:Ce (1%) Verdünnungsreihe mit abnehmender Leuchtstoffkonzentration von links nach rechts (obere Reihe unter Tageslicht, untere Reihe unter 365 nm Anregung).....	61
Abbildung 6.3-2: YAG:Ce (2%) Verdünnungsreihe mit abnehmender Leuchtstoffkonzentration von links nach rechts (obere Reihe unter Tageslicht, untere Reihe unter 365 nm Anregung).....	61
Abbildung 6.3-3: Emissionsspektren unter direkter und indirekter Anregung, Anregungs-, Reflexionsspektrum eines Beispielleuchtstoffs und das Emissionsspektrum eines Weißstandards mit dem reflektierten Anregungsstrahl bei 450 nm	62
Abbildung 6.3-4: Foto der unteren Hälfte der aus Spectralon gefertigten U-Kugel..	63
Abbildung 6.3-5: Messdaten der Leuchtstoffprobe YAG:Ce (1%) unverdünnt.....	64
Abbildung 6.3-6: Emissionsspektren mit der Emission und dem reflektierten Anregungsstrahl der Leuchtstoffprobe YAG:Ce (1%) und den Leuchtstoffverdünnungen in direkter Anregung.....	65
Abbildung 6.3-7: Vergrößerung aus den Emissionsspektren mit der Emission und dem reflektierten Anregungsstrahl der Leuchtstoffprobe YAG:Ce (1%) und den Leuchtstoffverdünnungen in direkter Anregung.....	65
Abbildung 6.3-8: Emissionsspektren mit der Emission und dem reflektierten Anregungsstrahl der Leuchtstoffprobe YAG:Ce (1%) und den Leuchtstoffverdünnungen in indirekter Anregung.....	66
Abbildung 6.3-9: Vergrößerung aus den Emissionsspektren mit der Emission und dem reflektierten Anregungsstrahl der Leuchtstoffprobe YAG:Ce (1%) und den Leuchtstoffverdünnungen in indirekter Anregung.....	66
Abbildung 6.3-10: Integrale der Emission und dem reflektierten Anregungsstrahl der Leuchtstoffprobe YAG:Ce (1%) und den Leuchtstoffverdünnungen unter direkter und indirekter Anregung	67
Abbildung 6.3-11: Reflexionsspektren der Leuchtstoffprobe YAG:Ce (1%), den Leuchtstoffverdünnungen und der undotierten YAG Probe	68

Abbildung 6.3-12: Anregungsspektren der Leuchtstoffprobe YAG:Ce (1%) für die Emission bei 560 nm.....	69
Abbildung 6.3-13: Emissionsspektren mit der Emission und dem reflektierten Anregungsstrahl der Leuchtstoffprobe YAG:Ce (2%) und den Leuchtstoffverdünnungen in direkter Anregung.....	70
Abbildung 6.3-14: Vergrößerung aus den Emissionsspektren mit der Emission und dem reflektierten Anregungsstrahl der Leuchtstoffprobe YAG:Ce (2%) und den Leuchtstoffverdünnungen in direkter Anregung.....	70
Abbildung 6.3-15: Emissionsspektren mit der Emission und dem reflektierten Anregungsstrahl der Leuchtstoffprobe YAG:Ce (2%) und den Leuchtstoffverdünnungen in indirekter Anregung.....	71
Abbildung 6.3-16: Vergrößerung aus den Emissionsspektren mit der Emission und dem reflektierten Anregungsstrahl der Leuchtstoffprobe YAG:Ce (2%) und den Leuchtstoffverdünnungen in indirekter Anregung.....	71
Abbildung 6.3-17: Integrale der Emission und dem reflektierten Anregungsstrahl der Leuchtstoffprobe YAG:Ce (2%) und den Leuchtstoffverdünnungen unter direkter und indirekter Anregung	72
Abbildung 6.3-18: Reflexionsspektren der Leuchtstoffprobe YAG:Ce (2%), den Leuchtstoffverdünnungen und der undotierten YAG Probe	73
Abbildung 6.3-19: Anregungsspektren der Leuchtstoffprobe YAG:Ce (2%) für die Emission bei 560 nm.....	73
Abbildung 6.3-20: Emissionsspektren mit der Emission und dem reflektierten Anregungsstrahl der Lumogen F Rot 300 Leuchtstoffprobe in direkter Anregung...	74
Abbildung 6.3-21: Vergrößerung aus den Emissionsspektren mit der Emission und dem reflektierten Anregungsstrahl der Lumogen F Rot 300 Leuchtstoffprobe in direkter Anregung	74
Abbildung 6.3-22: Emissionsspektren mit der Emission und dem reflektierten Anregungsstrahl der Lumogen F Rot 300 Leuchtstoffprobe in indirekter Anregung	75
Abbildung 6.3-23: Vergrößerung aus den Emissionsspektren mit der Emission und dem reflektierten Anregungsstrahl der Lumogen F Rot 300 Leuchtstoffprobe in indirekter Anregung	75
Abbildung 6.3-24: Integrale der Emission und dem reflektierten Anregungsstrahl der Lumogen F Rot 300 Leuchtstoffproben unter direkter und indirekter Anregung.....	76
Abbildung 6.3-25: Reflexionsspektren der Lumogen F Rot 300 Leuchtstoffproben	76
Abbildung 6.3-26: Anregungsspektrum der Lumogen F Rot 300 Leuchtstoffprobe für die Emission bei 660 nm	77
Abbildung 6.3-27: Abklingzeiten der Leuchtstoffprobe YAG:Ce (1%) und den Leuchtstoffverdünnungen für die Emission bei 530 nm unter 445 nm Anregung.....	77
Abbildung 6.3-28: Abklingzeiten der Leuchtstoffprobe YAG:Ce (2%) und den Leuchtstoffverdünnungen für die Emission bei 530 nm unter 445 nm Anregung.....	78
Abbildung 6.3-29: Abklingzeiten der Lumogen F Rot 300 Verdünnungsreihe die Emissionen 620 und 655 nm unter 445 nm Anregung.....	78

Abbildung 7.1-1: Vergleich der Ergebnisse der U-Kugel-Quanteneffizienzen nach Yuichiro Kawamura und der nach Gleichung 5.2.8-12 der YAG:Ce (1%) Probe und deren Verdünnungen unter 450 nm Anregung.....	80
Abbildung 7.2-1: Vergleich der Ergebnisse der U-Kugel-Quanteneffizienzen nach Yuichiro Kawamura und der nach Gleichung 5.2.8-12 der YAG:Ce (2%) Probe und deren Verdünnungen unter 450 nm Anregung.....	81
Abbildung 7.3-1: Vergleich der Ergebnisse der U-Kugel-Quanteneffizienz nach Yuichiro Kawamura und der nach Gleichung 5.2.8-12 der Lumogen F Rot 300 Verdünnungsreihe unter 530 nm Anregung.....	83
Abbildung 8.2-1: Emissions-, Anregungs- und Reflexionsspektrum (links) und Abklingkurve (rechts) von $Y_3Al_5O_{12}:Ce$	89
Abbildung 8.2-2: Emissions-, Anregungs- und Reflexionsspektrum (links) und Abklingkurve (rechts) von $Lu_3Al_5O_{12}:Ce$	90
Abbildung 8.2-3: Emissions-,Anregungs- und Reflexionsspektrum (links) und Abklingkurve (rechts) von $CaAlSiN_3:Eu$	90
Abbildung 8.2-4: Emissions-,Anregungs- und Reflexionsspektrum (links) und Abklingkurve (rechts) von $(Ba,Sr)_2SiO_4:Eu$	90
Abbildung 8.2-5: Emissions-,Anregungs- und Reflexionsspektrum (links) und Abklingkurve (rechts) von $(Sr,Ca)_2Si_5N_{7,73}O_{0,4}:Eu$	91

13 Abkürzungs- & Symbolverzeichnis

13.1 Abkürzungsverzeichnis

Akt.	quantifizierbare Spezies in der Aktinometerlösung
ber.	berechnet
EQE	externe Quanteneffizienz
gem.	gemessen
IQE	interne Quanteneffizienz
LED	Leuchtdiode (Licht-emittierende Diode)
phen	1,10-Phenanthrolin
PMT	Photoelektronenvervielfacher (photomultiplier tube)

QE	Quanteneffizienz
S/W	Schwarz/Weiß
TRIS	Tris(hydroxymethyl)-aminomethan
UK	U-Kugel oder Ulbricht-Kugel (Integrationskugel)
UV	Ultraviolett
VIS	sichtbarer Bereich der elektromagnetischen Strahlung
YAG	Yttrium-Aluminium-Granat ($Y_3Al_5O_{12}$)

13.2 Symbolverzeichnis

A	Absorption oder Absorptionsfaktor
a	Reabsorption der Emission
c	Lichtgeschwindigkeit
E	Emission oder Energie
H	Wärmemenge
I	Intensität
h	Planck'sches Wirkungsquantum
k_{ges}	gesamte Relaxationskonstante
k_{nr}	Relaxationskonstante nichtstrahlender Übergänge
k_r	Relaxationskonstante strahlender Übergänge
LO	Lichtausbeute (Light Output)
n	Anzahl oder Brechungsindex
n_A	absorbierte Photonenanzahl
n_E	emittierte Photonenanzahl
R	Reflexion
R_λ	Reflexionsgrad bei der Wellenlänge λ
η	Wirkungsgrad

$\eta_{\text{Auskopplung}}$	Wirkungsgrad der Auskopplung des vom optischen Zentrum emittierten Photons aus dem Leuchtstoff
η_{Transfer}	Wirkungsgrad es Energietransfers von der Absorption zum optischen Zentrum
λ	Wellenlänge
μ	Absorptionsfaktor durch indirekte Anregung
ν	Wellenzahl
ν_{em}	Wellenzahl der Emission
ν_{ex}	Wellenzahl der Anregung
τ_{ges}	gesamte Abklingzeit
τ_r	Abklingzeit es strahlenden Übergangs
φ	Quanteneffizienz
φ_E	externe Quanteneffizienz
φ_I	interne Quanteneffizienz

14 Literaturverzeichnis

- [Ahn07] T.-S. Ahn, „Self-absorption correction for solid-state photoluminescence quantum yields”, *Rev. Sci. Instrum.* 78, 86105, 2007
- [Bir12] A. Birkel, K. A. Denault, N. C. George, C. E. Doll, B. Héry, A. A. Mikhailovsky, C. S. Birkel, B.-C. Hong, R. Seshadri, “Rapid Microwave Preparation of Highly Efficient Ce³⁺-Substituted Garnet Phosphors for Solid State White Lighting”, *Chem. Mater.*, 24, 1198–1204, 2012
- [Bla94] G. Blasse, B.C. Grabmaier „Luminescent Materials“, Springer-Verlag, Berlin, 1994
- [Bla04] K. Blazek, A. Krasnikov, K. Nejezchleb, M. Nikl, T. Savikhina, S. Zazubovich, “Luminescence and defects creation in Ce³⁺-doped Lu₃Al₅O₁₂ crystals” *Phys. Status Solidi B*, 241, 5, 1134–1140, 2004
- [Bru49] I. Brüser, „Die absolute Energieausbeute von Leuchtstoffen bei Anregung mit alpha-Teilchen, gamma-Quanten und weichen Röntgenstrahlen“, *Z. Naturforsch. A*, 4, 204, 1949
- [Buf11] M. Bufe, „Schalten der elektrischen Leitfähigkeit in Mikroemulsionen durch Photoisomerisierung von Solubilisaten“, Dissertation Technischen Universität Dresden, 2011
- [Cas88] K.G. Casey, E.L. Quitevis, “Effect of Solvent Polarity on Nonradiative Processes in Xanthene Dyes: Rhodamine B in Normal Alcohols”, *J. Phys. Chem.*, 92, 6590-6594, 1988
- [Che10] L. Chen, C.-C. Lin, C.-W. Yeh, R.-S. Liu, “Light Converting Inorganic Phosphors for White Light-Emitting Diodes”, *Materials*, 3, 2172-2195, 2010
- [Dem71] J.N. Demas, G.A. Crosby, “The Measurement of Photoluminescence Quantum Yields”, *J. Chem. Phys.*, 75, 991-1024, 1971
- [Dem76] J.N. Demas, B.H. Blumenthal, “On the actinometric Measurement of absolute Luminescence Quantum Yields”, *J. Res. NBS A Phys. Ch.*, 80A, 3, 1976

- [Dem81] J.N. Demas, W.D. Bowman, E.F. Zalewski, R.A. Velapoldi, "Determination of the Quantum Yield of the Ferrioxalate Actinometer with Electrically Calibrated Radiometers", *J. Phys. Chem.*, 85, 2766, 1981
- [Dha95] S. Dhama, A.J. De Mello, G. Rumbles, S.M. Bishop, D. Phillips, A. Beeby, "Phthalocyanine Fluorescence at High Concentration – Dimers or Reabsorption Effect?", *Photochemistry and Photobiology*, 61, 341-346, 1995
- [Do00] Y.R. Do, J.W. Bae, "Application of photoluminescence phosphors to a phosphor-liquid crystal display", *J. Appl. Phys.*, 88, 8, 2000
- [Eur11] Europäische Kommission "Lighting the Future", Green Paper, Brüssel, 2011.
- [Fer99] S. Fery-Forgues, D. Lavabre, "Are Fluorescence Quantum Yields So Tricky to Measure? A Demonstration Using Familiar Stationery Products", *J. Chem. Educ.*, 76, 1999
- [FHM15] Fachhochschule Münster, "YAG:Ce Synthesis by a fuel", <https://www.youtube.com/watch?v=CcwhDqshtNo>, 19. Mai 2015
- [For08] O. Forster, „Analysis 1. Differential- und Integralrechnung einer Veränderlichen“, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 2008
- [Fuk09] Y. Fukuda, K. Ishida, I. Mitsuishi, S. Nunoue, „Luminescence Properties of Eu²⁺-Doped Green-Emitting Sr-Sialon Phosphor and Its Application to White Light-Emitting Diodes”, *Appl. Phys. Express*, 2, 012401, 2009
- [Gau03] G. Gauglitz, T. Vo-Dinh, "Handbook of Spectroscopy", 2, Wiley-VCH, Weinheim, 2003
- [Gor15] P. Gorrotxategi, M. Consonni, A. Gasse, "Optical efficiency characterization of LED phosphors using a double integrating sphere system" *Journal of Solid State Lighting*, 2, 1, 2015
- [Gre95] N.C. Greenham, I.D.W. Samuel, G.R. Hayes, R.T. Phillips, Y.A.R.R. Kessener, S.C. Moratti, A.B. Holmes, R.H. Friend, "Measurement of absolute photoluminescence quantum efficiencies in conjugated polymers", *Chemical Physics Letters*, 241, 89-96, 1995
- [Ham83] S. Hamal, F. Hirayama, "Actinometric Determination of Absolute Fluorescence Quantum Yields", *J. Phys. Chem.*, 87, 83-89, 1983
- [Hit10] "Measuring Quantum Yields of Powder Samples" Application Note, Hitachi High Technologies America, Inc., 2010

- [Jaa16] P. Jaanson, F. Manoocheri, E. Ikonen, “Goniometrical measurements of fluorescence quantum efficiency”, *Meas. Sci. Technol.*, 27, 2016
- [Kat08] A. Katelnikovas, T. Jüstel, D. Uhlich, J.-E. Jørgensen, S. Sakirzanovas, A. Kareiva, „Characterization of Cerium-Doped Yttrium Aluminium Garnet Nanopowders Synthesized via Sol-Gel Process”, *Chemical Engineering Communications*, 195, 7, 758-769, 2008
- [Kat12] A. Katelnikovas, “Synthesis and Characterization of Luminescent Materials for Solid State Light Sources”, Dissertation University Vilnius, Litauen, 2012
- [Kaw04] Y. Kawamura „Simple Accurate System for Measuring Absolute Photoluminescence Quantum Efficiency in Organic Solid-State Thin Films”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 43, 11A, 2004
- [Kin88] J.J. Kingsley, K.C. Patil, “A novel combustion process for the synthesis of fine particle alpha-alumina and related oxide materials”, *Mater. Lett.*, 6, 427, 1988
- [Lak06] J. R. Lakowicz, “Principles of Fluorescence Spectroscopy”, Third Edition, Springer-Verlag, Berlin, 2006
- [Lel05] A. Leleckaite, A. Kareiva, H. Bettentrup, T. Jüstel, H.-J. Meyer, “Sol-Gel Preparation and Characterization of Codoped Yttrium Aluminium Garnet Powders”, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 631, 2987-2993, 2005
- [Luc14] T.A. Germer, J.C. Zwinkels, B.K. Tsai, “Experimental Methods in the Physical Sciences”, 46, Elsevier, 2014
- [Mat99] H. Mattoussi, H. Murata, C.D. Merritt, Y. Iizumi, J. Kido, Z.H. Kafafi, “Photoluminescence quantum yield of pure and molecularly doped organic solid films”, *J. Appl. Phys.*, Vol. 86, No. 5, 1999
- [Mel97] J.C. de Mello, “An Improved Experimental Determination of External Photoluminescence Quantum Efficiency”, *Adv. Mater.* 9, 230–232, 1997
- [Nak00] S. Nakamura, S.F. Chichibu, “Nitride Semiconductor Blue Lasers and Light Emitting Diodes”, CRC Press, Hoboken, 2000
- [Nak99] A. Nakatsuka, A. Yoshiasa, T. Yamanaka, “Cation distribution and crystal chemistry of $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$ ($0 \leq x \leq 5$) garnet solid solutions”, *Acta Crystallogr B.*, 55, 266-272, 1999

- [PISA11] T. Jüstel “Phosphor Information and Spectra Access (PISA) – YAG:Ce”, FH Münster, URL: https://www.fh-muenster.de/fb1/downloads/personal/juestel/juestel/Phosphor_Information_Leaflet_L-G1-04-Ce_Y3Al5O12-Ce_.pdf, September 2016
- [Osa13] Y. Osawa “A study of quantum efficiency measurement for phosphor solutions” *Journal of Ceramic Processing Research*, 14, 1, 39, 2013
- [Pru09] C. Prunkl, „Untersuchung der Fluoreszenz- und Elektronentransfereigenschaften von Phenanthridinium-Derivaten in DNA“, Dissertation, Universität Regensburg, Regensburg, 2009
- [Ram88] A.J. Ramponi, J.A. Caird, “Fluorescence quantum efficiency and optical heating efficiency in laser crystals and glasses by laser calorimetry”, *J. App. Phys.*, 63, 5476, 1988
- [Ren02] A. Renwantz, „Elektrochemische Oxidation sprengstoffspezifischer Nitroaromaten“, Dissertation Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, 2002
- [Ron08] C.R. Ronda, “Luminescence: From theory to applications”, Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
- [Ron98] C.R. Ronda, T. Jüstel, H. Nikol, “Rare earth phosphors: fundamentals and applications”, *J. Alloy. Compd.*, 275–277, 669–676, 1998
- [San12] Y. Sang, D. Yu, M. Avdeev, H. Qin, J. Wang, H. Liu, Y. Lv, “Yttrium aluminum garnet Nanoparticles with low antisite Defects studied with neutron and X-ray diffraction”, *J. Solid State Chem.*, 192, 366-370, 2012
- [Sha08] K. Al-Shamery „Spektroskopie und Strukturaufklärung molekularer Verbindungen“, Carl v. Ossietzky Universität Oldenburg, 2008
- [Sme11] P. F. Smet, A. B. Parmentier, D. Poelman, “Selecting Conversion Phosphors for White Light-Emitting Diodes”, *J. Electrochem. Soc.*, 158 (6), R37-R54, 2011
- [Vil16] Y. Villanueva, W. Steenbergen, “Measuring Fluorescence Quantum Yield Using a Tube”, *Sensors & Transducers*, 197, 46-51, 2016
- [Wan11] D.-Y. Wang, C.-H. Huang, Y.-C. Wu, T.-M. Chen, “BaZrSi₃O₉:Eu²⁺ - a cyan-emitting phosphor with high quantum efficiency for white light-emitting diodes”, *J. Mater. Chem.*, 21, 10818-10822, 2011

- [Wil83] Alun T. Rhys Williams, Stephen A. Winfield, "Relative Fluorescence Quantum Yields Using a Computer-controlled Luminescence Spectrometer", *Analyst*, 108, 1067-1071, 1983
- [Wri74] M.S. Wrighton, D.S. Ginley, D. L. Morse, "A Technique for the Determination of Absolute Emission Quantum Yields of Powdered Samples", *J. Phys. Chem.*, 78, 2229 – 2233, 1974
- [Yen07] W.M. Yen „Fundamentals of Phosphors“, CRC Press, 2007
- [Zep78] R.G. Zepp, "Quantum Yields for Reaction of Pollutants in Dilute Aqueous Solution", *Environ. Sci. Technol.*, 12, 327, 1978

15 Tabellarischer Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: David Enseling

Anschrift: Pattkamp 3
48351 Everswinkel

Telefon: 02551/962258

E-Mail: david.enseling@fh-muenster.de

Geburtsdaten: 06.06.1984 in Münster

Familienstand: Verheiratet, ein Kind

Ehefrau: Nicole Enseling,
Gesundheits- und Kinderkrankenpflegerin



Schulbildung

1990 – 1995 Grundschule Everswinkel

1995 – 2001 Hauptschule Everswinkel

2001 – 2004 Adolf-Kolping / Hans-Böckler Schule Münster, CTA-Ausbildung

2004 – 2008 Diplomstudium „Chemieingenieurwesen“
Vertiefungsrichtung „Materialwissenschaften“

2008 – 2010 Masterstudium „Chemieingenieurwesen“
Spezialisierungsrichtung „Angewandte Chemie“

2010 – heute Promotionsverfahren an der Eberhard Karls Universität Tübingen
Prof. Dr. H.-Jürgen Meyer
Abteilung für Festkörperchemie und theoretische Anorganische Chemie
Institut für Anorganische Chemie

Abschlüsse

- 2004 Staatlich geprüfter Chemisch-Technischer Assistent
in Verbindung mit der Fachhochschulreife
- 2008 Diplom-Ingenieur Chemieingenieurwesen (FH)
- 2010 Master of Science Chemical Engineering

Berufserfahrung

- 1999 Humana-Milchunion eG, Everswinkel
Chemielaborant (Praktikum)
- 2003 Rottendorf Pharma GmbH, Ennigerloh
Chemisch-technischer-Assistent (Praktikum)
- 2006 - 2007 Schott AG, Mainz
Praxissemester
Thema: Charakterisierung von Leuchtstoffen und Leuchtstoffschichten zur Entwicklung von Standards für die Fluoreszenzspektroskopie und Konvertermaterial für weiße LEDs.
- 2008 Merck KGaA, Darmstadt
Diplomarbeit
Thema: Untersuchung an Glassubstraten für Effektpigmente
- 2009 - 2010 FH Münster, Labor für Materialwissenschaften
Masterarbeit
Thema: Synthese und Charakterisierung von neuen UV-Leuchtstoffen
- Jan. 2009–Apr. 10 Wissenschaftliche Hilfskraft in der AG Prof. Thomas Jüstel an der FH Münster

Apr. 2010 - heute Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der AG Prof. Thomas Jüstel
an der FH Münster

2011 bis 2014 LED Materials, Merck KGaA

Synthese und spektroskopische Charakterisierung von
anorganischen Leuchtstoffen

Weitere berufliche Erfahrungen

Praxis Seit März 2009: Lehrbeauftragter am FB Chemieingenieurwesen der FH
Münster

Von Jan. 2011 bis Jun. 2014 im Merck-Lab der Firma Merck KGaA als
wissenschaftlicher Mitarbeiter verantwortlich für Infrastruktur und
Spektroskopie

Projektarbeiten: Synthese von $\text{LiEuMo}_2\text{O}_8$ und Verarbeitung zu einer
transluzenten Keramik (Prof. Dr. T. Jüstel)

Elektrochemische Reduktion von Indigo im Labormaßstab
(Prof. Dr. A. Weiper-Idelmann)

Synthese von Pr^{3+} dotierten Aluminatleuchtstoffen (Prof. Dr. T.
Jüstel)

Sonstige Kenntnisse

Ausbildung der Ausbilder (AdA)

Softwarekenntnisse: Windows 2000 / XP / 7, MS Office, Microcal Origin

Nachhilfelehrer für Mathematik (Sekundarstufe 1 & 2)

Führerschein der Klasse BE

Strahlenschutzlehrgang und Strahlenschutzbeauftragter für umschlossene radioaktive
Stoffe (S2.3) seit 2011

16 Publikationsliste

16.1 Peer-Reviewed Publikationen

2016

A ligand substituted tungsten iodide cluster: luminescence vs. singlet oxygen production, L. Riehl, A. Seyboldt, M. Ströbele, **D. Enseling**, T. Jüstel, M. Westberg, P.R. Ogilby, H.-J. Meyer, Dalton Trans., 45, 2016

Room temperature red emitting carbodiimide compound $\text{Ca}(\text{CN}_2):\text{Mn}^{2+}$, M. Kubus, C. Castro, **D. Enseling**, T. Jüstel, Opt. Mater. 59, 126, 2016

Characterization of $\text{A}_x[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ as Key Compounds for ligand substituted $\text{A}_2[\text{W}_6\text{I}_8\text{L}_6]$ Cluster, T. Hummel, M. Ströbele, D. Schmid, **D. Enseling**, T. Jüstel, H.-J. Meyer, Eur. J. Inorg. Chem, 2016

Europium - enabled luminescent single crystal and bulk YAG and YGG for optical imaging, R. Skaudžius, **D. Enseling**, M. Skapas, A. Selskis, E. Pomjakushina, T. Jüstel, A. Kareiva, C. Rüegg, Opt. Materials 60, 2016

$\text{Eu}_2(\text{CN}_2)_3$ and $\text{KEu}[\text{Si}(\text{CN}_2)_4]$: Missing Members of the Rare Earth Carbodiimide and Tetracyanamidosilicate Series, D. Dutczak, M. Ströbele, **D. Enseling**, T. Jüstel, H.-J. Meyer, Eur. J. Inorg. Chem 25, 4011, 2016

Defect-Related Luminescence in Nitridoborate Nitride, $\text{Mg}_3\text{Ga}(\text{BN}_2)\text{N}_2$, D. Dutczak, K. M. Wurst, M. Ströbele, **D. Enseling**, T. Jüstel and H.-J. Meyer, Eur. J. Inorg. Chem., 6, 861-866, 2016

2015

The Orthoperiodates of Calcium, Strontium and Barium, T. Hummel, F. Salk, M. Ströbele, **D. Enseling**, T. Jüstel, H.-J. Meyer, Eur. J. Inorg. Chem., 6, 977-981, 2015

Synthesis and Photoluminescence Properties of the Red-Emitting Phosphor $\text{Mg}_3(\text{BN}_2)\text{N}$ Doped with Eu^{2+} , J. Schölch, T. Dierkes, **D. Enseling**, M. Ströbele, T. Jüstel, H.-J. Meyer, Z. Anorg. Allg. Chem., 641, 803-808, 2015

Luminescence Matching with the Sensitivity Curve of the Human Eye: Optical Ceramics $\text{Mg}_{8-x}\text{M}_x(\text{BN}_2)_2\text{N}_4$ with $\text{M} = \text{Al}$ ($x = 2$) and $\text{M} = \text{Si}$ ($x = 1$), M. Ströbele, K. Dolabdjian, **D. Enseling**, D. Dutczak, B. Mihailova, T. Jüstel, H.-J. Meyer, Eur. J. Inorg. Chem., 10, 1716-1725, 2015

$\text{KYW}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{3+}$ – A Closer Look on its Photoluminescence and Structure, S. Schwung, **D. Enseling**, V. Wesemann, D. Rytz, B. Heying, U. Ch. Rodewald, B. Gerke, O. Niehaus, R. Pöttgen, T. Jüstel, J. Luminescence, 159, 251-257, 2015

Synthesis, Structure and Luminescence of Rare Earth Cyanurates $\text{ARE}_2\text{Cl}(\text{O}_3\text{C}_3\text{N}_3)_2$, M. Kalmutzki, M. Ströbele, **D. Enseling**, T. Jüstel, H.-J. Meyer, Eur. J. Inorg. Chem., 19, 134-140, 2015

Structural and Luminescence Studies of the New Nitride $\text{CaMg}_2\text{AlN}_3$, M. Kubus, K. Levin, S. Kroeker, **D. Enseling**, T. Jüstel and H.-J. Meyer, Dalton Trans., 44, 2819-2826. 2015

Synthesis of New Structurally Related Cyanamide Compounds $\text{LiM}(\text{CN}_2)_2$ where M is Al^{3+} , In^{3+} or Yb^{3+} , M. Kubus, R. Heinicke, M. Ströbele, **D. Enseling**, T. Jüstel, H.-J. Meyer, Mater. Res. Bull., 62, 37-41, 2015

2014

Luminescence properties of Sm³⁺-doped alkaline earth ortho-stannates

A. Stanulis, A. Katelnikovas, **D. Enseling**, D. Dutczak, S. Šakirzanovas, M. Van Bael, A. Hardy, A. Kareiva, T. Jüstel, *J. Opt. Mat.*, 36, 1146-1152, 2014

Powder Reflection Spectroscopy in the Vacuum UV Range, D. Enseling, B.

Herden, A. Katelnikovas, S. Möller, H. Winkler, R. Petry, H.-J. Meyer, T. Jüstel, *J. Appl. Spectrosc.*, 81, 341-346, 2014

Dependence of the ⁵D₀→⁷F₄ transitions of Eu³⁺ on the local environment in

phosphates and garnets, R. Skaudzius, A. Katelnikovas, D. Enseling, A. Kareiva, T. Jüstel, *J. Luminescence*, 147, 290-294, 2014

2013

A Luminescent Material: La₃Cl(CN₂)O₃ Doped with Eu³⁺ or Tb³⁺ Ions, M. Kubus,

D. Enseling, T. Jüstel, H.-J. Meyer, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3195-3199, 2013

Solid State Complex Chemistry: Formation, Structure, and Properties of

Homoleptic Tetracyanamidogermanates RbRE[Ge(CN₂)₄] (RE = La, Pr, Nd,

Gd), M. Kalmutzki, D. Enseling, J. E. C. Wren, S. Kroeker, V. V. Terskikh, T. Jüstel,

H.-J. Meyer, *Inorg. Chem.*, 52, 12372–12382, 2013

Synthesis and optical properties of yellow emitting garnet phosphors for pcLEDs,

A. Katelnikovas, S. Sakirzanovas, D. Dutczak, J. Plewa, D. Enseling, H. Winkler, A.

Kareiva, T. Jüstel, *J. Luminescence*, 136, 17-25, 2013

Synthesis and luminescent properties of red-emitting phosphors: ZnSiF₆·6H₂O

and ZnGeF₆·6H₂O doped with Mn⁴⁺, M. Kubus, D. Enseling, T. Jüstel, H.-J. Meyer,

***J. Luminescence*, 137, 88-88, 2013**

2012

Synthesis and optical properties of $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{La}_3(\text{MoO}_4)_8:\text{Eu}^{3+}$ powders and ceramics for pcLEDs, A. Katelnikovas, J. Plewa, S. Sakirzanovas, D. Dutczak, **D. Enseling**, F. Baur, H. Winkler, A. Kareiva, T. Jüstel, J. Mater. Chem., 22, 22126-22134, 2012

Synthesis and optical properties of green emitting garnet phosphors for phosphor-converted light emitting diodes

A. Katelnikovas, J. Plewa, D. Dutczak, S. Möller, **D. Enseling**, H. Winkler, A. Kareiva, T. Jüstel, J. Opt. Mat. 34 1195-1201, 2012

2007

Fluorescence reference materials used for optical and biophotonic applications,

A. Engel, C. Otterman, J. Klahn, D. Enseling, T. Korb, U. Resch-Genger, K. Hoffmann, S. Schweizer, J. Selling, U. Kynast, F. Koberling, V. Rupertus, Proc. SPIE, 662815, 2007

Reference based optical characterization of glass-ceramic converter for high power white LEDs, A. Engel, M. Letz, T. Zachau, E. Pawlowski, K. Seneschal-Merz, T. Korb, D. Enseling, B. Hoppe, U. Peuchert, J.S. Hayden, Proc. SPIE, 64860Y-1, 2007

2006

Glass based fluorescence reference materials used for optical and biophotonic applications, A. Engel, C. Ottermann, U. Resch-Genger, K. Hoffmann, S. Schweizer, J. Selling, J.-M. Spaeth, V. Rupertus, Proc. SPIE, 619110-1, 2006

16.2 Konferenzbeiträge

Korrelation zwischen der Photolumineszenz-Quanteneffizienz und der in einer Ulbricht-Kugel gemessenen Quanteneffizienz, D. Enseling, F. Schröder, T. Jüstel, AOFA 2016

Correlation between Internal and External Quantum Yield of Micro-scale Luminescent Materials, D. Enseling, H.-J. Meyer, T. Jüstel, ISLS 2014

On the Influence of Sample Preparation on the Re-Absorption in Absolute Quantum, R. Brüninghoff, D. Enseling, T. Jüstel, ISLS 2014

High Temperature Thermal Quenching Measurements On the "Big Five" of Phosphor Safari, D. Enseling, H.-Jürgen Meyer, T. Jüstel, Phosphor Safari 2012

Vacuum Ultraviolet Reflection Spectroscopy, D. Enseling, H.-J. Meyer, T. Jüstel PGS 2012

Fluorescence reference materials used for optical and biophotonic applications, A. Engel, C. Otterman, J. Klahn, D. Enseling, T. Korb, U. Resch-Genger, K. Hoffmann, S. Schweizer, J. Selling, U. Kynast, F. Koberling, V. Rupertus, Proc. SPIE 6628, Diagnostic Optical Spectroscopy in Biomedicine IV, 2007

Reference-based optical characterization of glass-ceramic converter for high-power white LEDs, A. Engel, M. Letz, T. Zachau, E. Pawlowski, K. Seneschal-Merz, T. Korb, D. Enseling, B. Hoppe, U. Peuchert, J. S. Hayden, Proc. SPIE 6486, Light-Emitting Diodes: Research, Manufacturing, and Applications XI, 2007

16.3 Patentanmeldungen

Red Emitting Phosphor for Plasma Displays and Gas Discharge Lamps, T. Jüstel, H. Bettentrup, **D. Enseling**, B. Herden, G. Greuel, , EP2751222, US20140333203, WO2013088300A1