

Materialcharakterisierung

Inhalt

- 1. Methoden zur Materialcharakterisierung**
- 2. Physikalische Grundlagen**
- 3. Experimenteller Aufbau**
- 4. Methoden der optischen Materialcharakterisierung**
 - 4.1 Absorptionsspektroskopie**
 - 4.2 Lumineszenzspektroskopie**
 - 4.3 Reflexionsspektroskopie**

Zu meiner Person

Dr. Florian Baur (Jahrgang 1979)

Promotion WWU Münster 2017

“Rotemittierende Leuchtstoffe mit hohem Lumenäquivalent als Konverter in warmweißen leuchtstoffkonvertierten Leuchtdioden”

Kooperation mit Merck KGaA, Darmstadt

Leuchtstoffe für Full-Phosphor-Conversion LED

Kontakt:

florian.baur@fh-muenster.de

02551-9 62599

Raum M5



Literaturhinweise

- **B. Schröder, J. Rudolph, VCH, Physikalische Methoden in der Chemie, VCH, 1985**
- **M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, VCH, 1987**
- **H. Naumer, W. Heller, Untersuchungsmethoden in der Chemie, Georg Thieme Verlag, 1990**
- **E.A.V. Ebsworth, D.R.H. Ranklin, S. Cradock, Structural Methods in Inorganic Chemistry, Blackwell Scientific Publications, 1991**
- **W. Schmidt, Optische Spektroskopie, VCH, 1993**
- **J.B. Lambert, S. Gronert, H.F. Shurvell, D.A. Lightner, Spektroskopie – Strukturaufklärung in der organischen Chemie, Pearson, 2012**

1. Methoden zur Materialcharakterisierung

Chemische Zusammensetzung

Elementaranalyse	Haupt- und Nebenkomponenten
Röntgenfluoreszenzanalyse	Haupt- und Nebenkomponenten
Atomabsorptionspektroskopie	Spurenelemente, Dotierungen
Pulverdiffraktometrie	Phasenzusammensetzung
Infrarotspektroskopie	Nachweis funktioneller Gruppen
Ramanspektroskopie	Nachweis funktioneller Gruppen
Differentialthermoanalyse	Phasenumwandlungen, Kristallwasser

Morphologische Charakterisierung (Mikro- und Nanostruktur)

Lichtstreuung (Laserstreuung)	Teilchengrößenverteilung
Optische Mikroskopie	Teilchenmorphologie
Rasterelektronenmikroskopie	Teilchenmorphologie, Oberflächenfeinstruktur
Transmissionselektronenmikr.	Kristallinität, Textur
BET-Isotherme	Spezifische Oberfläche

1. Methoden zur Materialcharakterisierung

Strukturelle Charakterisierung

Pulverdiffraktometrie

Phasenidentität, Kristallsystem, Raumgruppe

Röntgenstrukturanalyse

Raumgruppe, Atomkoordinaten

EXAFS

Chemische Umgebung von Schweratomen

NMR-Spektroskopie

Molekülaufbau

Infrarotspektroskopie

Molekülidentität

Ramanspektroskopie

Anordnung funktioneller Gruppen

Resonanz-Ramanspektroskopie

Anordnung funktioneller Gruppen

Anordnung funktioneller Gruppen

Oberflächencharakterisierung

Electrosonic Amplitude (ESA)

Oberflächenladung, Isoelektrischer Punkt

Massenspektroskopie (MS)

Adsorption organischer Moleküle an Oberflächen

Röntgenphotoelektronen-

Oberflächenzusammensetzung

Spektroskopie (ESCA/XPS)

1. Methoden zur Materialcharakterisierung

Bestimmung physikalischer Eigenschaften

Elektronische Eigenschaften

Absorptionsspektroskopie

ESR-Spektroskopie

Mößbauerspektroskopie

Ultraviolettphotoelektronen-
Spektroskopie (UPS)

Elektronischer Grundzustand

Oxidationszustand, elektronischer Grundzustand

Oxidationszustand, Koordinationsgeometrie

Bandstruktur

Optische Eigenschaften

Absorptionsspektroskopie

Reflexionsspektroskopie

Lumineszenzspektroskopie

Absorptionskoeffizient, elektron. Grundzustand

Bandlücke, Farbpunkt

Anregungs-, Emissionsspektrum, Farbpunkt

Quantenausbeute, Lumenäquivalent

Magnetische Eigenschaften

Suszeptibilitätsmessung

NMR-Spektroskopie

Dia-, Para-, Ferro-, Ferri-, Antiferromagnetismus

Elektronischer Grundzustand

2. Physikalische Grundlagen

2.1 Klassifizierung der optischen Spektroskopie

2.2 Das elektromagnetische Spektrum

2.3 Zeitskala physikalischer Vorgänge

2.4 Wechselwirkung von Licht und Materie

Arten der elektromagnetischen WW

Elektronische Zustände in Atomen

Elektronische Zustände in Festkörpern

Reflexion

Absorption

Brechung

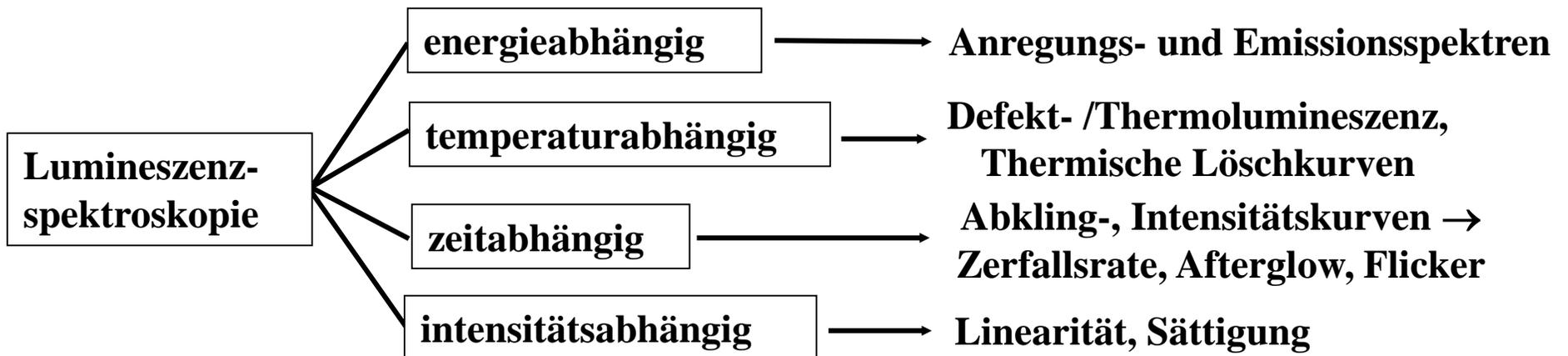
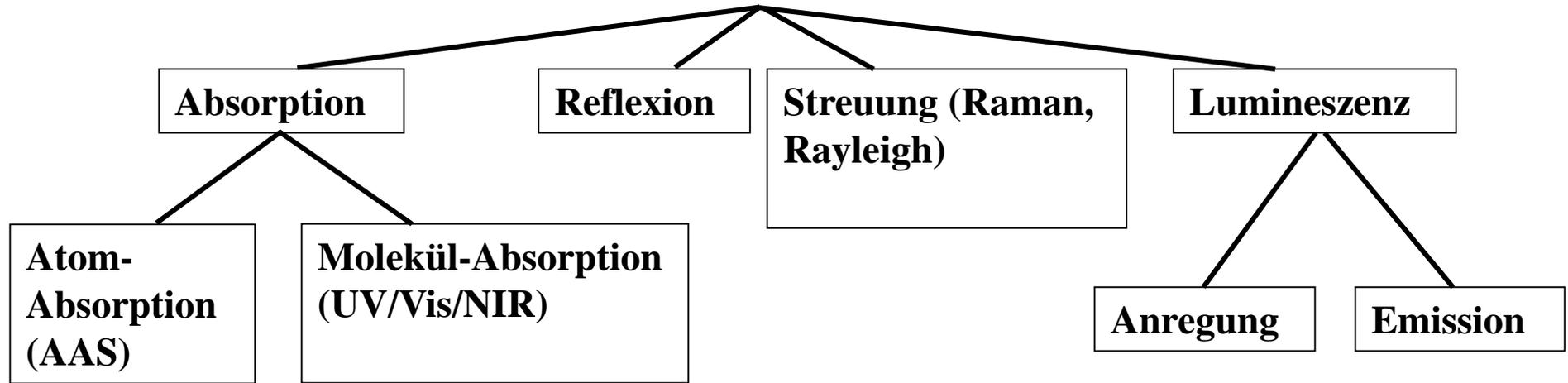
Lumineszenz

2.5 Radiometrische Strahlungsgrößen

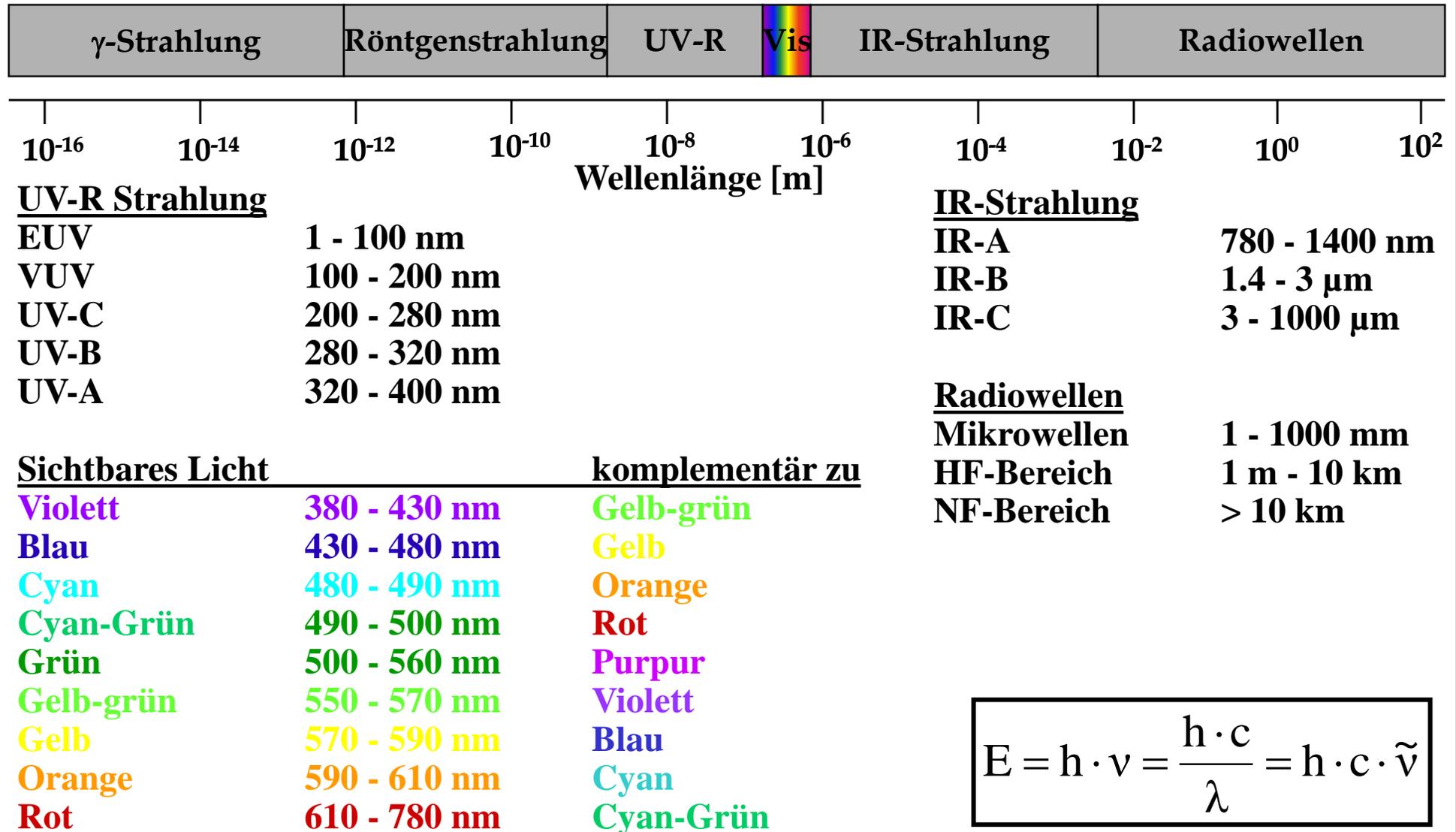
2.6 Photometrische Lichtgrößen

2.1 Klassifizierung der optischen Spektroskopie

Optische Spektroskopie



2.2 Das elektromagnetische Spektrum



$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} = h \cdot c \cdot \tilde{\nu}$$

2.2 Das elektromagnetische Spektrum

Energie von Photonen

$$E = h\nu \quad h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$$

$$E = hc/\lambda \quad c = 2.9979 \cdot 10^8 \text{ m/s}$$

$$E = N_A hc/\lambda = 119226 / \lambda \text{ kJmol}^{-1}$$

Die Energie ist somit proportional zur reziproken Länge, der sogenannten Wellenzahl $\tilde{\nu}$

Mit $\tilde{\nu} = 1/\lambda$

$$E = h \cdot c \cdot \tilde{\nu}$$

$$= 1.240 \cdot 10^{-4} \cdot \tilde{\nu} \text{ [eV]}$$

$$= 1240/\lambda \text{ [eV]}$$

bzw. $1 \text{ eV} \sim 8065 \text{ cm}^{-1}$

Größen proportional zur Energie E

1. Frequenz ν [Hz]
2. Wellenzahl $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]

Wellenlänge λ	Frequenz ν	Wellenzahl $\tilde{\nu}$	Energie E
10^{-16} m	$3 \cdot 10^{24} \text{ Hz}$	$1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-1}$	12.4 GeV
10^{-14} m	$3 \cdot 10^{22} \text{ Hz}$	$1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-1}$	124 MeV
$10^{-12} \text{ m (1 pm)}$	$3 \cdot 10^{20} \text{ Hz}$	$1 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-1}$	1.24 MeV
10^{-10} m	$3 \cdot 10^{18} \text{ Hz}$	$1 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$	12.4 keV
10^{-8} m	$3 \cdot 10^{16} \text{ Hz}$	$1 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$	124 eV
$10^{-6} \text{ m (1 } \mu\text{m)}$	300 THz	$1 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$	1.24 eV
10^{-4} m	3 THz	100 cm^{-1}	12.4 meV
10^{-2} m	30 GHz	1 cm^{-1}	0.124 meV
10^0 m (1 m)	300 MHz	0.01 cm^{-1}	1.24 μeV
10^2 m	3 MHz	$1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	12.4 neV

2.3 Zeitskala physikalischer Vorgänge

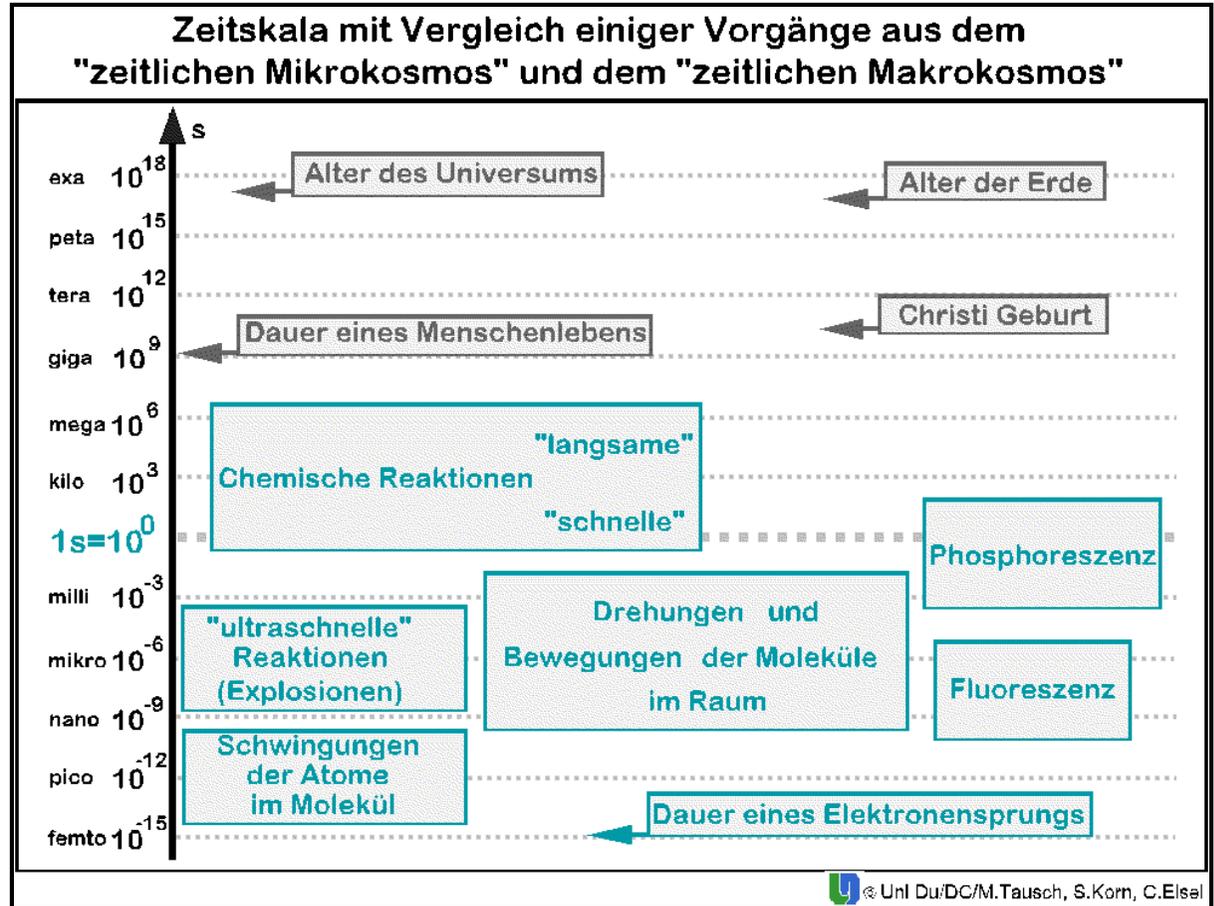
Chem. Reaktionen < Molekülrotation < Molekülschwingung < Elektronenbewegung

Franck-Condon Prinzip

Da die Kerne so viel schwerer als die Elektronen sind, wird der elektronische Übergang so schnell vollzogen, dass die Kerne keine Zeit haben, darauf zu reagieren (Born-Oppenheimer-Näherung)

Separation von Elektronen- und Kernbewegung

Das Elektron geht kontinuierlich von einem stationären Zustand in den anderen über.



2.4 Wechselwirkung von Licht mit Materie

Arten der elektromagnetischen Wechselwirkung

Strahlungsart	Wechselwirkung mit	Physikalischer Prozess
γ-Strahlung	Atomkernen	Anregung von Kernzuständen
Röntgen	inneren Elektronen	Anregung/Beugung
UV/Vis	Valenzelektronen	Anregung von elektronischen Zuständen
Infrarot	Molekülen	Schwingungsanregung (Phononen)
Mikrowellen	Molekülen, Elektronen	Spinumkehr, Rotationsanregung
Radiowellen	Kernspin	Spinumkehr

Makroskopische Erscheinungen = Absorption, Brechung, Emission, Reflexion, Transmission

Energieerhaltungssatz: $A + R + T = 1$ bzw. $E + R + T = 1$

Kirchhoff'sches Gesetz: $A(\lambda) = E(\lambda)$ (Kirchhoff 1859)

2.4 Wechselwirkung von Licht und Materie

Elektronische Zustände in Mehrelektronenatomen

Atom	Elektronenkonfiguration	Grundzustand	1. angeregter Zustand
Na ⁰	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ¹	² S _{1/2}	² P _{3/2} , ² P _{1/2}
<i>(gelbe Na-Doppellinie bei 589.0 und 589.6 nm ⇒ Test der Spektrometerauflösung)</i>			
Cr ³⁺	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 3d ³	⁴ F	⁴ P
Ce ³⁺	[Xe]4f ¹	² F _{5/2} , ² F _{7/2}	² D
Eu ³⁺	[Xe]4f ⁶	⁷ F ₀	⁵ D ₀
Gd ³⁺	[Xe]4f ⁷	⁸ S _{7/2}	⁶ P _J

$$S = \sum s$$

$$L = |\sum \mathbf{l}|$$

$$J = L + S \dots |L - S|$$

Terme (Energieniv.)

$$^{2S+1}L_J$$

Auswahlregeln für elektrische Dipolübergänge

1. Spinauswahlregel $\Delta S = 0$
 2. Bahnmoment $\Delta l = +/-1, \Delta m_l = 0, +/-1$
 3. Laporte Auswahlregel $g \rightarrow u, u \rightarrow g$, aber nicht $g \rightarrow g, u \rightarrow u$
- Mit Russel-Saunders Kopplung: $\Delta L, \Delta J = 0, +/-1$, aber nicht $J = 0 \rightarrow J = 0$

2.4 Wechselwirkung von Licht mit Materie

Elektronische Übergänge in Mehrelektronenatomen

Typ		ϵ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]	Beispiel	Elektron von	nach
s-p Übergänge	$\Delta l = 1$	10^3 - 10^4	Na ⁰	3s	→ 3p
d-d Übergänge	$\Delta l = 0$	$< 10^2$	Cr ³⁺	3d	→ 3d
f-d Übergänge	$\Delta l = 1$	$10^4 - 10^5$	Ce ³⁺	4f	→ 5d
f-f Übergänge	$\Delta l = 0$	$< 10^2$	Eu ³⁺	4f	→ 4f
			Gd ³⁺	4f	→ 4f
			Tb ³⁺	4f	→ 4f

Bahndrehmomentverboten:

s-d $\Delta l = 2$

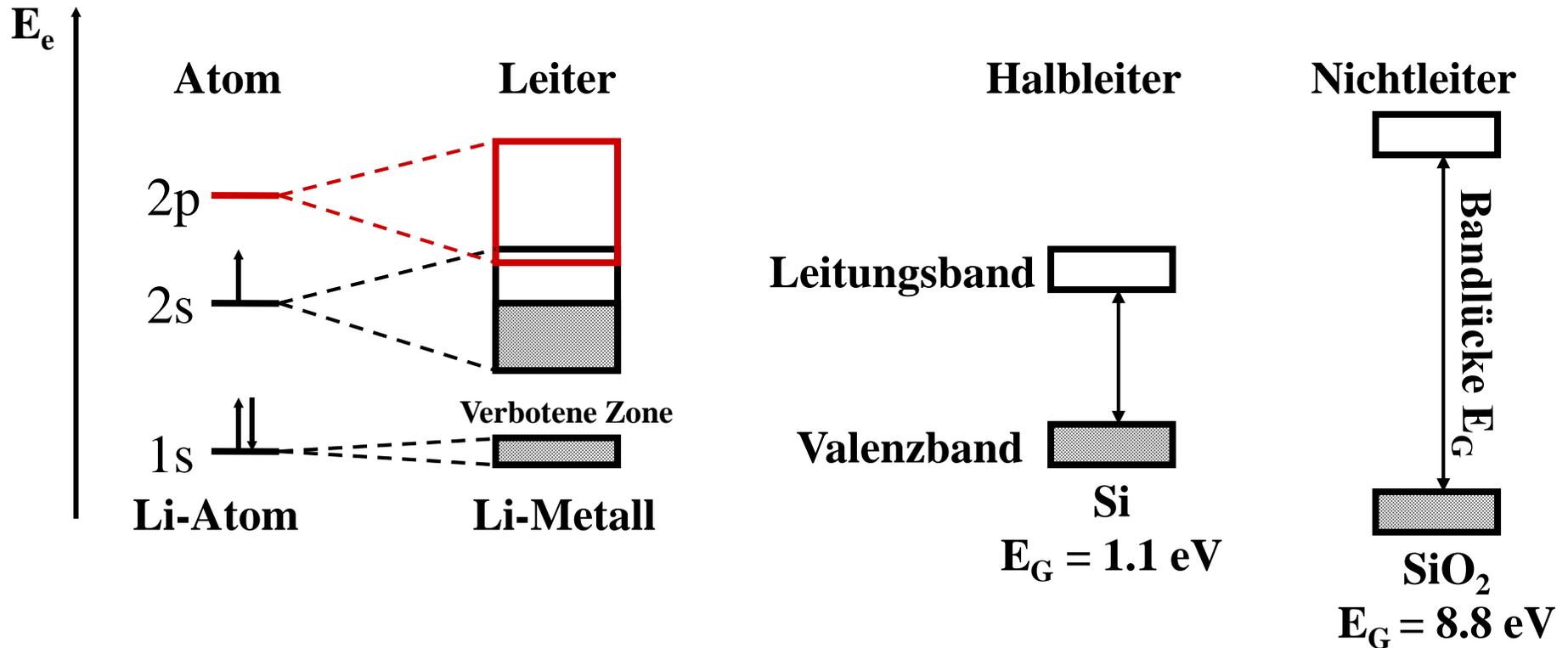
p-f $\Delta l = 2$

s-f $\Delta l = 3$ Paritätserlaubt

-Übergänge stark verboten!

2.4 Wechselwirkung von Licht mit Materie

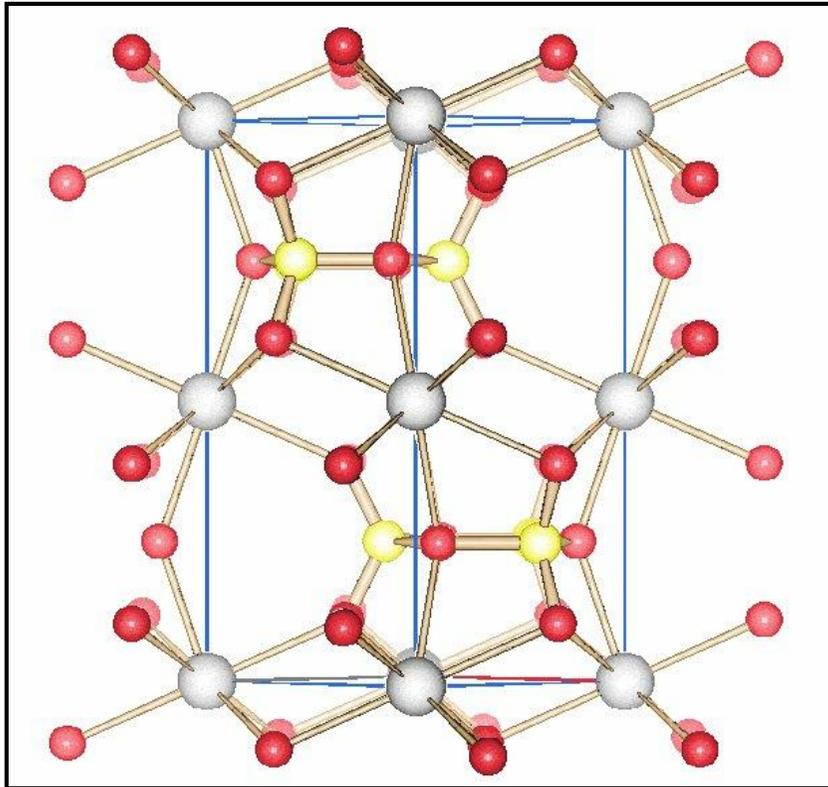
Elektronische Zustände im Festkörper (Metalle, Halbleiter, Keramiken)



Als Halbleiter werden Materialien bezeichnet, deren Leitfähigkeit durch strukturelle Defekte, Erwärmung oder durch Bestrahlung erhöht wird!

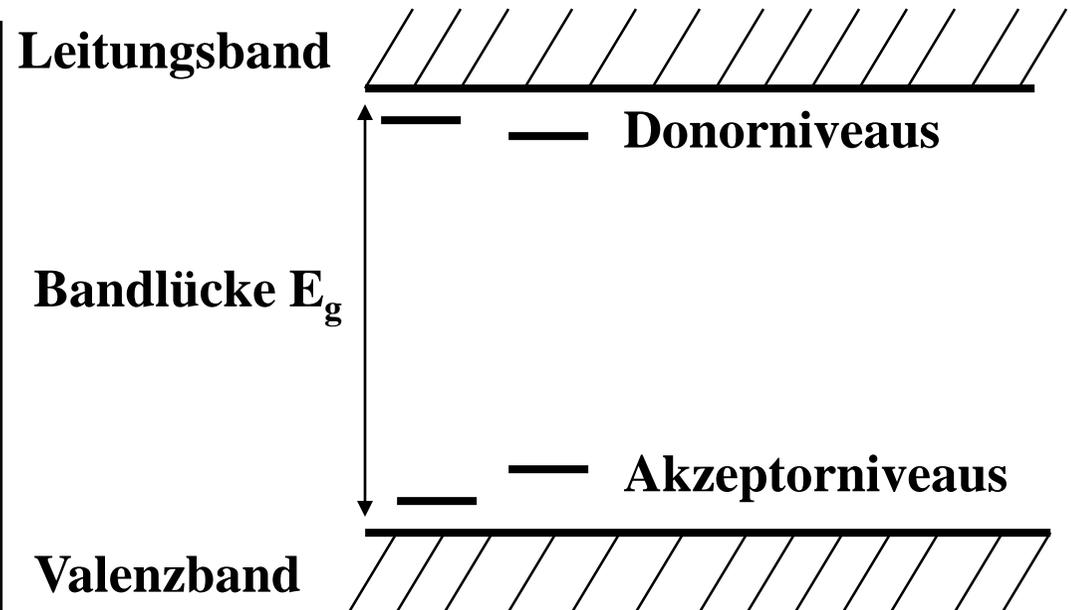
2.4 Wechselwirkung von Licht mit Materie

Elektronische Zustände im Festkörper



YBO₃ Vaterit

Bandlücke $E_g = 6.5$ eV



Absorption durch

- **Bandanregung: Valenzband-Leitungsband**
- **Defekte (Farbzentren) "blaues Eis"**
- **Übergänge zwischen Energieniveaus von Dotierungen und Verunreinigungen**

2.4 Wechselwirkung von Licht mit Materie

Elektronische Übergänge im Festkörper und Molekülen

Typ	ϵ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]	Beispiel	Elektron von nach
Bandübergänge	$10^5 - 10^6$	TiO ₂	O ²⁻ → Ti ⁴⁺ (VB → LB)
CT Übergänge	$10^4 - 10^6$	WO ₄ ²⁻	O ²⁻ → W ⁶⁺ „LMCT“
		Fe(CO) ₅	Fe ⁰ → CO „MLCT“
		KFe[Fe(CN) ₆]	Fe ²⁺ → Fe ³⁺ „MMCT“
		[(cp) ₂ Zr(biq)] ²⁺	cp ⁻ → biq „LLCT“
$\sigma \rightarrow \sigma^*$	$> 10^3$	CH ₄	HOMO → LUMO
$\pi \rightarrow \pi^*$	$10^4 - 10^6$	Butadien	HOMO → LUMO
$n \rightarrow \pi^*$	$10^1 - 10^2$	(CH ₃) ₂ C=O	HOMO → LUMO

Außerdem

- Anregung von Schwingungszuständen, d. h. Phononen im Festkörper bzw. Valenz- und Deformationsschwingungen im Molekül
- Anregung von Rotationszuständen (nur bei Molekülen)

2.4 Wechselwirkung von Licht mit Materie

Reflexion

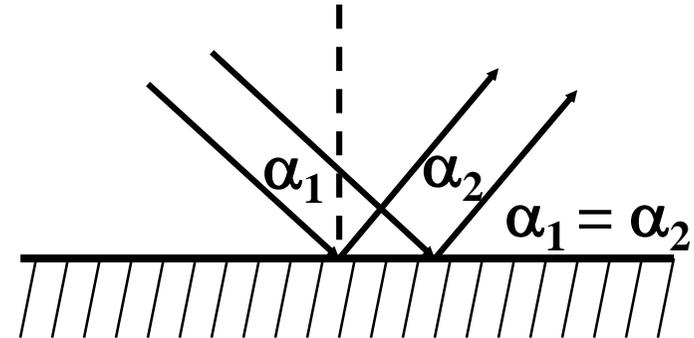
1. Reguläre (spekulare) Reflexion

Reflexion an einer polierten (glatten) Fläche

in eine Richtung

(spiegelnde Oberfläche)

Bsp.: Metall, Spiegel, ruhige Wasseroberfläche



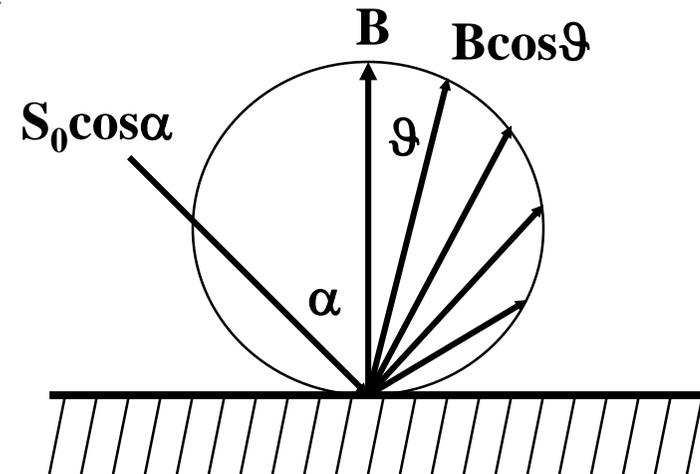
2. Nicht-reguläre (diffuse) Reflexion

Reflexion an einer nicht-polierten Fläche

In alle Richtungen des Halbraumes

(matte Oberfläche)

Bsp.: Papier, Pulver, weiße Wand

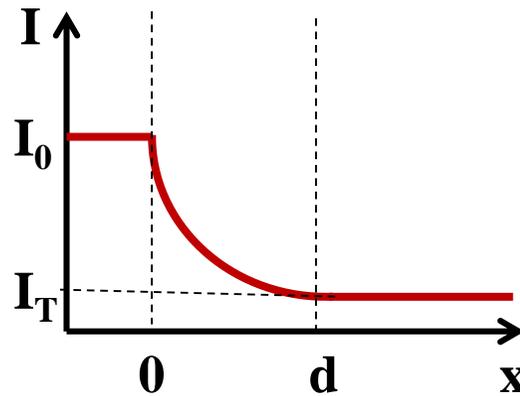
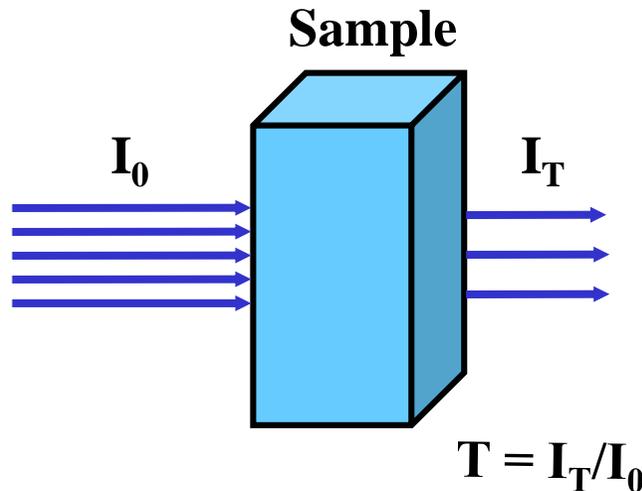


Winkelverteilung eines
Lambert'schen Strahler's

2.4 Wechselwirkung von Licht mit Materie

Absorption

Medium = Gas, Lösung, Festkörper



Lambert-Beer-Bouguer-Gesetz

$$I = I_0 \cdot \exp(-\epsilon \cdot c \cdot d)$$

$$\Rightarrow \ln(I/I_0) = -\epsilon \cdot c \cdot d$$

$$\text{Absorption: } A = \epsilon \cdot c \cdot d$$

$$\epsilon = \text{Absorptionskonstante [cm}^{-1}\text{]}$$

Effekt der absorbierten Energie

- Schwingungen (Phononen)
- Ladungsspeicherung
- Lumineszenz
- Ladungstrennung

Phänomen

- Wärme
- Farbzentren
- Lichtemission
- Strom

Anwendungsbereiche

- Bolometer
- Detektoren, Imaging Plate
- Leuchtstoffe, Laserkristalle
- Solarzellen

2.4 Wechselwirkung von Licht mit Materie

Quantitative Beschreibung der Absorption

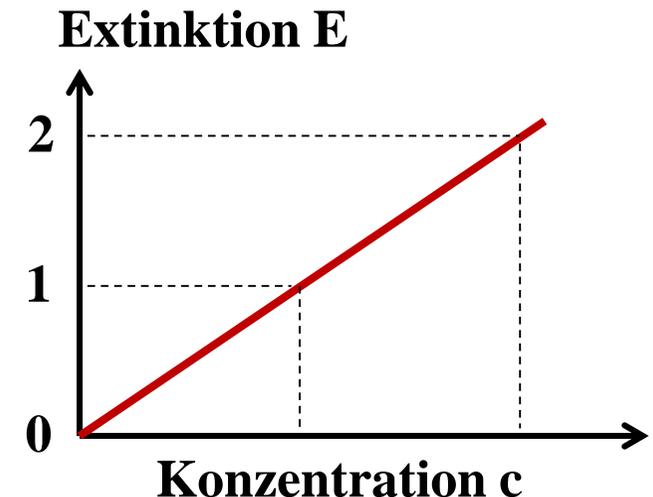
Energieerhaltung: $A + R + T = 1$ (100%)

Transmission(sgrad) $T = I_T/I_0 \leq 1$ (100%)

Absorption(sgrad) $A = 1 - T = 1 - I_T/I_0 \leq 1$ (100%)
(wenn $R = 0$)

Extinktion
 $E = -\lg(I_T/I_0) = \lg(I_0/I_T)$
 $E = \varepsilon \cdot c \cdot d$
 $\varepsilon =$ molarer Extinktionskoeffizient (Stoffkonstante, abhängig von λ)

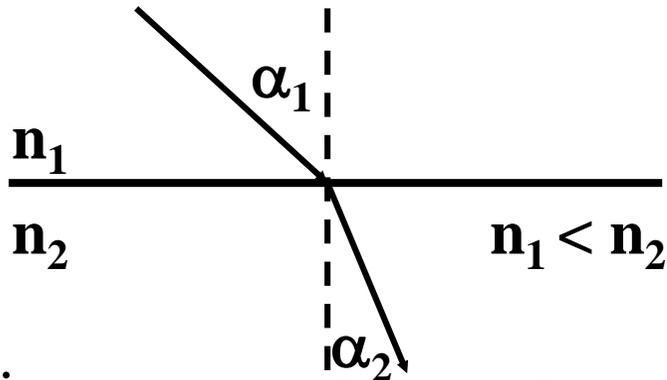
Interstellare Extinktion:
2 mag / kpc =
0.83 / 3260 ly
(durch Rayleigh Streuung,
wenn Teilchen klein gegen
die Wellenlänge)



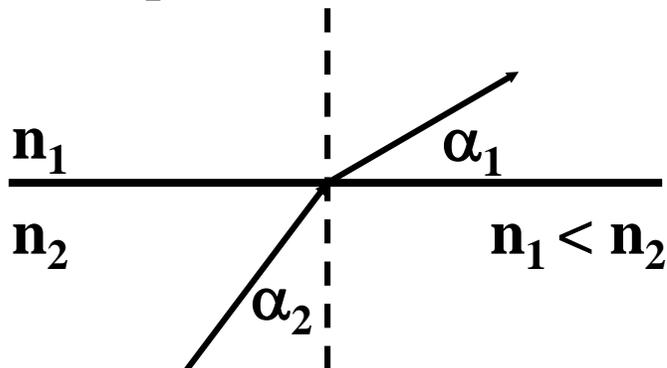
2.4 Wechselwirkung von Licht mit Materie

Brechung

Übergang von einem optisch dünneren in ein optisch dichteres Medium



Übergang von einem optisch dichteren in ein optisch dünneres Medium



$$n_1 \cdot \sin \alpha_1 = n_2 \cdot \sin \alpha_2 \text{ (Snellius-Gleichung)}$$

Totalreflexion tritt beim Übergang von einem optisch dichteren in ein optisch dünneres Medium auf, wenn der Grenzwinkel α_T überschritten wird

Grenzwinkel $\alpha_2 = \arcsin(n_1/n_2)$

Vakuum/Luft $\alpha_T = \arcsin(1/n)$

Prinzip der Lichtleitung in Glasfasern



2.4 Wechselwirkung von Licht mit Materie

Brechungsindizes einiger Stoffe bei 589.3 nm

<u>Substanz</u>	<u>Brechungsindex</u>
Vakuum	1.000
Luft	1.0003
Wasser	1.333
Ethanol	1.360
CCl ₄	1.460
Benzol	1.501
CS ₂	1.628
Eis	1.309
CaF ₂	1.434
Quarzglas	1.459
NaCl, α -Quarz	1.54
ZrSiO ₄ (Zirkon)	1.923
Diamant	2.417

Grenzwinkel für Totalreflexion

Vakuum/Luft

$$\alpha_T = \arcsin(1/n_{\text{Luft}})$$
$$= 88.6^\circ$$

(Luftflimmern, Fata Morgana)

Quarzglas/Luft

$$\alpha_T = \arcsin(n_{\text{Luft}}/n_{\text{Quarzglas}})$$
$$= 43.3^\circ$$

(Quarzglasfaser)

Diamant/Luft

$$\alpha_T = \arcsin(n_{\text{Luft}}/n_{\text{Diamant}})$$
$$= 24.5^\circ$$

(„Feuer“ von Diamanten, da n von der Wellenlänge abhängt)

2.4 Wechselwirkung von Licht mit Materie

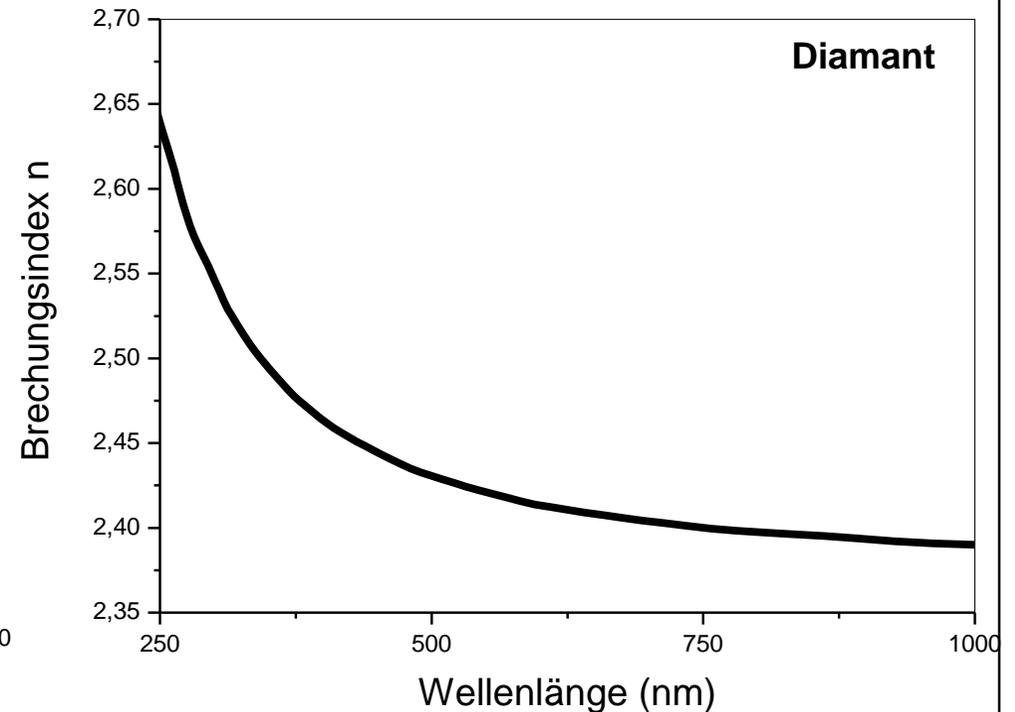
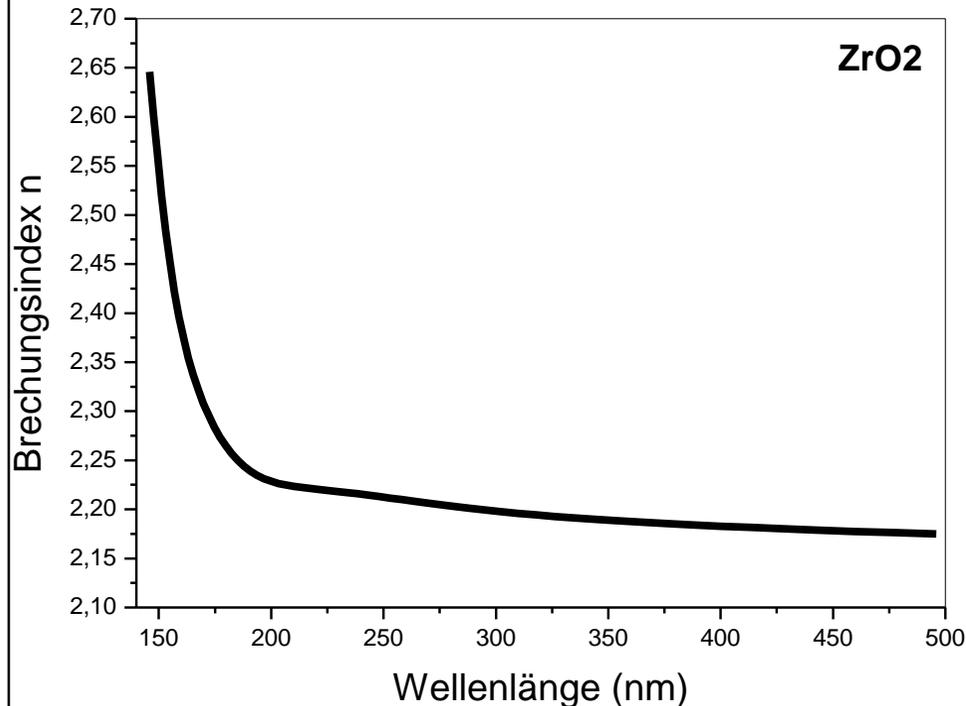
Brechungsindizes als Funktion der Wellenlänge (Dispersion)

→ Verursacht chromatische Aberration

schwache Dispersion

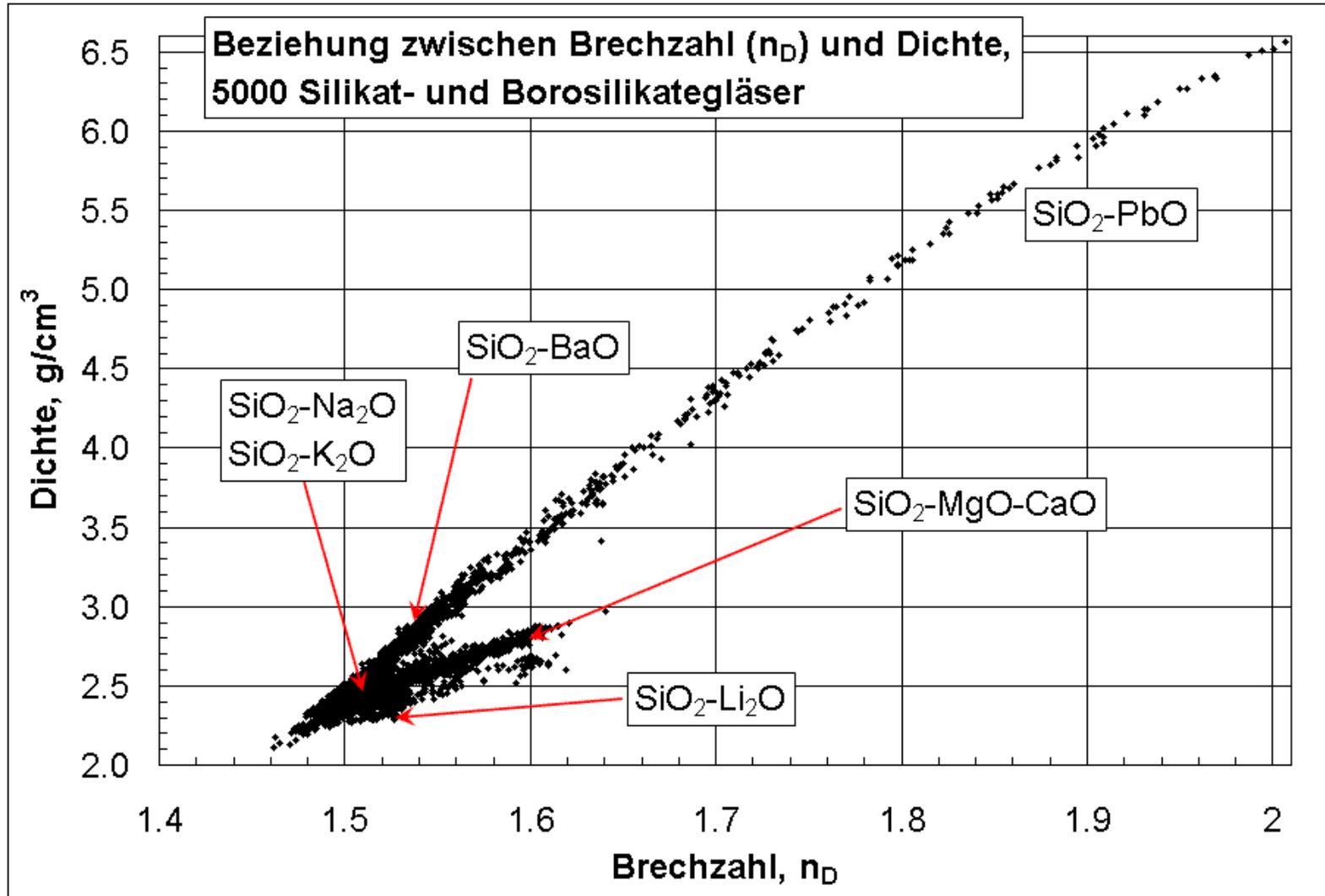
starke Dispersion

im sichtbaren Bereich



2.4 Wechselwirkung von Licht mit Materie

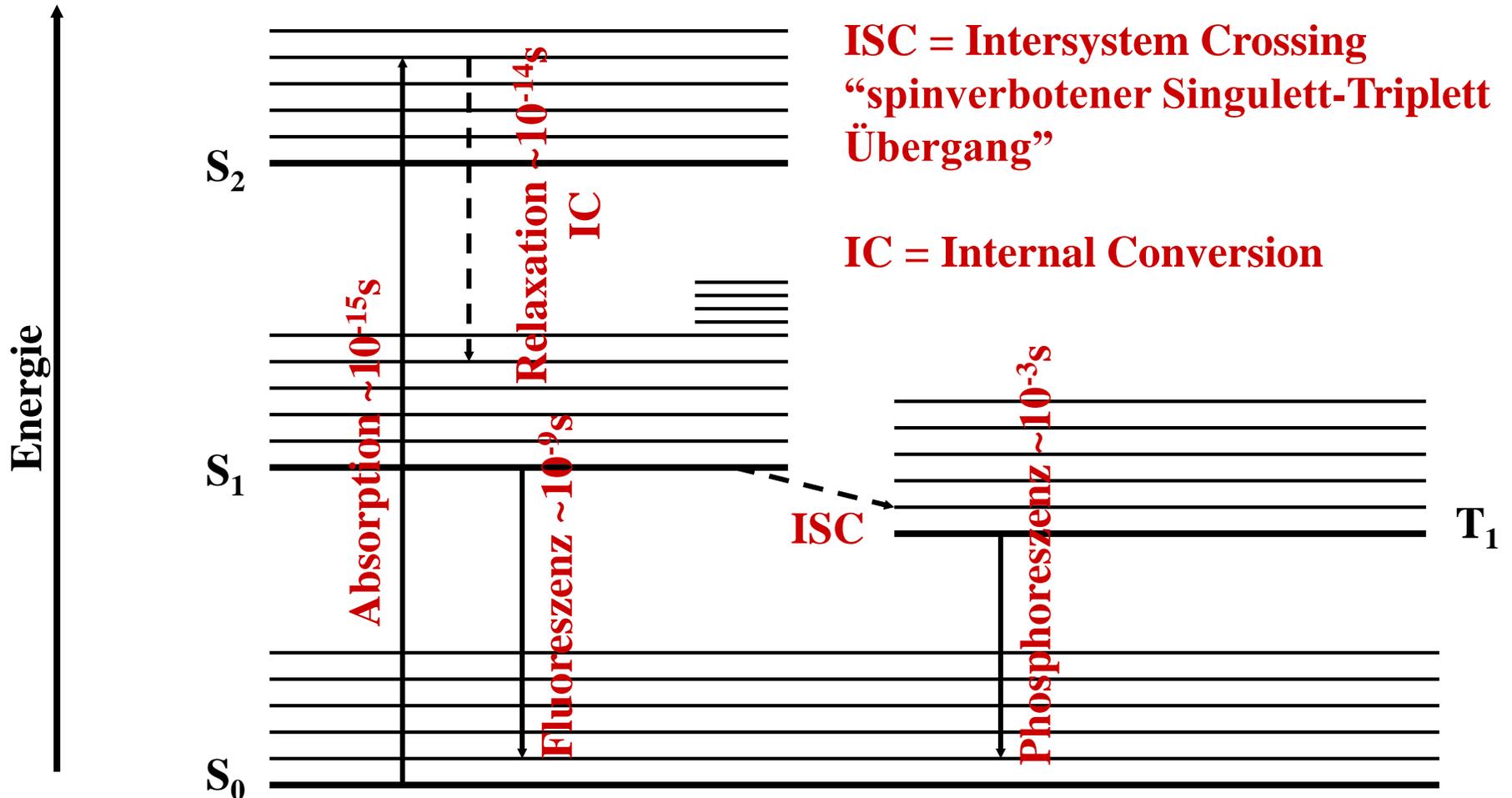
Brechungsindizes als Funktion der Dichte von Gläsern



2.4 Wechselwirkung von Licht mit Materie

Lumineszenz

Jablonski-Diagramm eines organischen Moleküls



2.5 Radiometrische Strahlungsgrößen

Messgrößen zur Beschreibung der Leistung (proportional zur Anzahl der ausgesendeten Photonen pro Zeiteinheit) = energetische Größen

Messgrößen (Empfängergrößen) am Detektor (Photomultiplier, Photodiode, Auge)

Intensität I = Photonenzahl/Fläche*Zeit $[N_{h\nu}/m^2s]$

((Radiant) intensity)

Bestrahlungsstärke E_e = Photonenzahl/Fläche*Zeit $[J/m^2s = W/m^2]$

(Irradiance)

⇒ **Diese Größen sind proportional zur Zählrate am Detektor** $[Counts/s]$

⇒ **Messtechnisch wird diese Größe mit einem PMT oder einer Photodiode erfasst (Integration über einen bestimmten Bereich, d.h. der Fenstergröße des Detektors)**

Bestrahlung (Dosis) = Photonenzahl/Fläche $[J/m^2]$

(Radiant exposure)

2.5 Radiometrische Strahlungsgrößen

Physikalische Größe	Symbol	Definition	Einheit
Strahlungsfluss (-leistung) (Radiant power/flux)	Φ_e	= dW/dt	[W] bzw. [J/s]
Spektraler Strahlungsfluss (Spectral radiant power/flux)	$\Phi_e(\lambda)$	= d Φ_e /d λ	[W/nm]
Spezifische Ausstrahlung bzw. Bestrahlungsstärke (Radiant emittance, irradiance)	E_e	= d Φ_e /dA [W/m ²]	
Spektrale Strahlungsdichte (Spectral irradiance)	L_e	= dD _e /d λ [W/m ² nm]	
Irradiance of the Earth:	$E_e = 1.368 \cdot 10^3 \text{ J/m}^2\text{s} = 1.368 \text{ kW/m}^2$ (= solar constant)		
Number of photons:	$E = h\nu = hc/\lambda$ and $h\nu_{550} = 4 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ $\Rightarrow 1 \text{ W} = 1 \text{ J/s} = 2.5 \cdot 10^{18} \text{ Photonen pro Sekunde}$ bei der Wellenlänge 550 nm $\Rightarrow 3.375 \cdot 10^{21} \text{ Photonen/m}^2$		

2.6 Photometrische Lichtgrößen

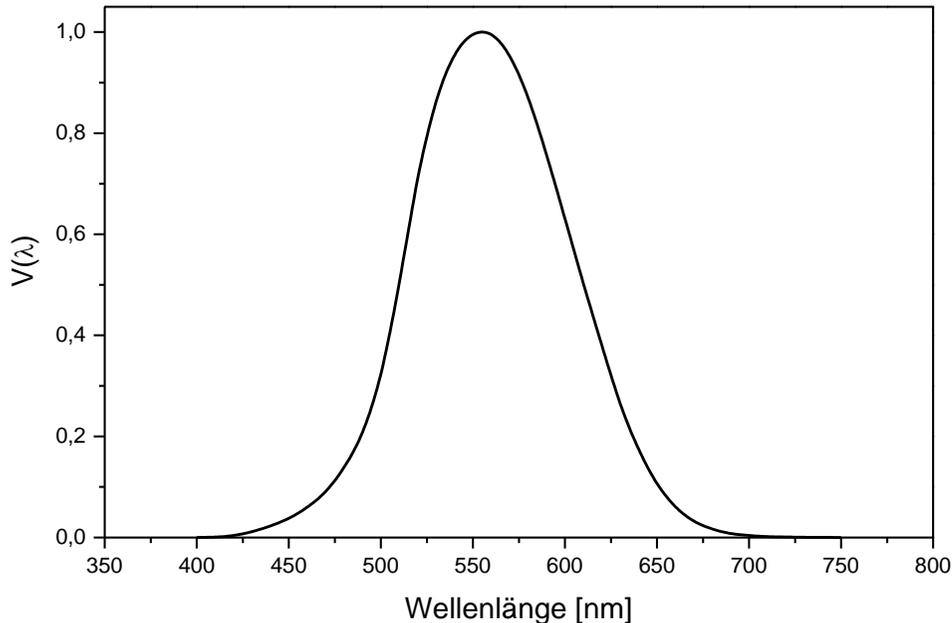
Messgrößen, welche die spektrale Empfindlichkeit des Beobachters berücksichtigen

Lichtstrom (**Luminous flux**) $\Phi_v = \Phi_e/M_0$ [lm]

$M_0 =$ Energetisches
Lichtäquivalent
 $= 0.00146$ W/lm (1/683 W/lm)

$K_{\max} = 683$ lm/W (bei 555 nm)

$K(\lambda) = K_{\max} V(\lambda)$



$$\Phi_v = K_{\max} \int_{380}^{780} V(\lambda) \Phi_e(\lambda) d\lambda$$

Lichtstärke $I_v = d\Phi_v/d\Omega$ [lm/sr = cd]

(**Luminous intensity**)

$\Omega =$ Raumwinkel [sr]

(Kugeloberfläche = $4\pi r^2 = 4\pi sr$)

Lichtquelle mit 1 cd (1 lm pro sr) emittiert also 4π lm isotrop in alle Raumrichtungen

2.6 Photometrische Lichtgrößen

Ableitung des energetischen Lichtäquivalents $M_0 = 0.00146 \text{ W/lm}$

Referenzlichtquelle ist die Kerze

$P \sim 40 \text{ W} = 40 \text{ J/s}$

(Kohlenwasserstoffe $\sim 40 \text{ kJ/g}$, d. h. 1 mg/s)

$\eta = 0.046\%$

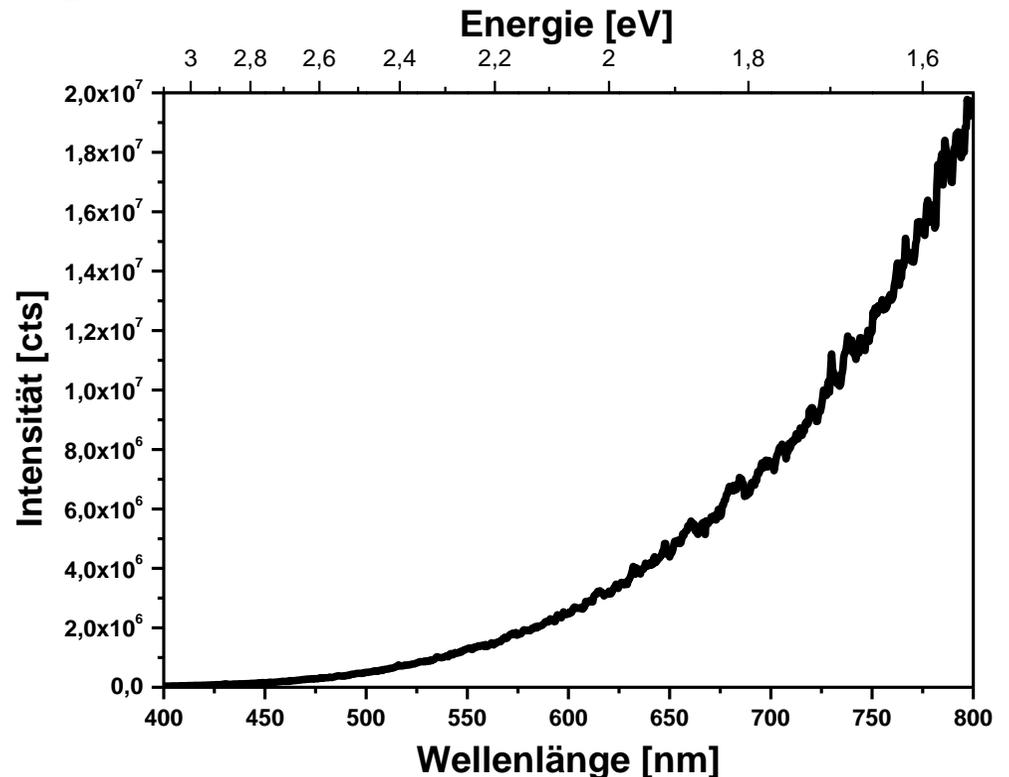
$I_v = 1 \text{ cd} \sim 12.566 \text{ lm}$

$\Rightarrow 0.31425 \text{ lm/W}$ bzw. 3.1828 W/lm

Effizienz $\eta = 0.00046$

$\Rightarrow 0.00146 \text{ W/lm}$ (q.e.d.)

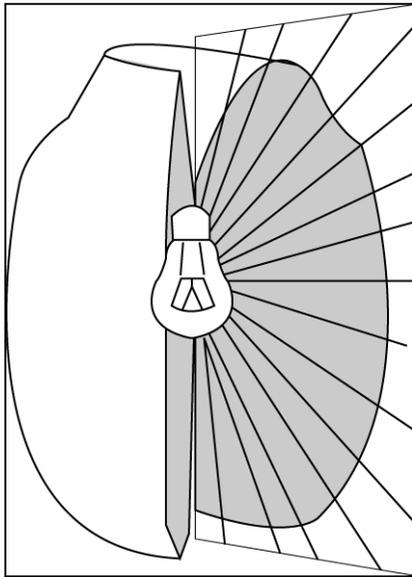
Emissionsspektrum eines Teelichts



2.6 Photometrische Lichtgrößen

Lichtstrom (Luminous flux) Gesamte von einer Lichtquelle in alle Raumrichtung abgegebene Strahlungsleistung, die mit der Augenempfindlichkeit bewertet wird [lm]. Sie wird messtechnisch mit einer Ulbricht-Kugel erfasst.

Lichtstärke (Luminous int.) Lichtstrom, der in einen Raumwinkel mit der Größe 1 Steradian abgestrahlt wird [cd]. Hierzu wird der Lichtstrom nur in einem bestimmten Raumwinkel erfasst, typischerweise im Bereich der maximalen Strahlintensität.



$$\text{Lichtstrom } \Phi_v = 683 \int_{380}^{780} V_{rel}(\lambda) \Phi_e(\lambda) d\lambda$$

2.6 Photometrische Lichtgrößen

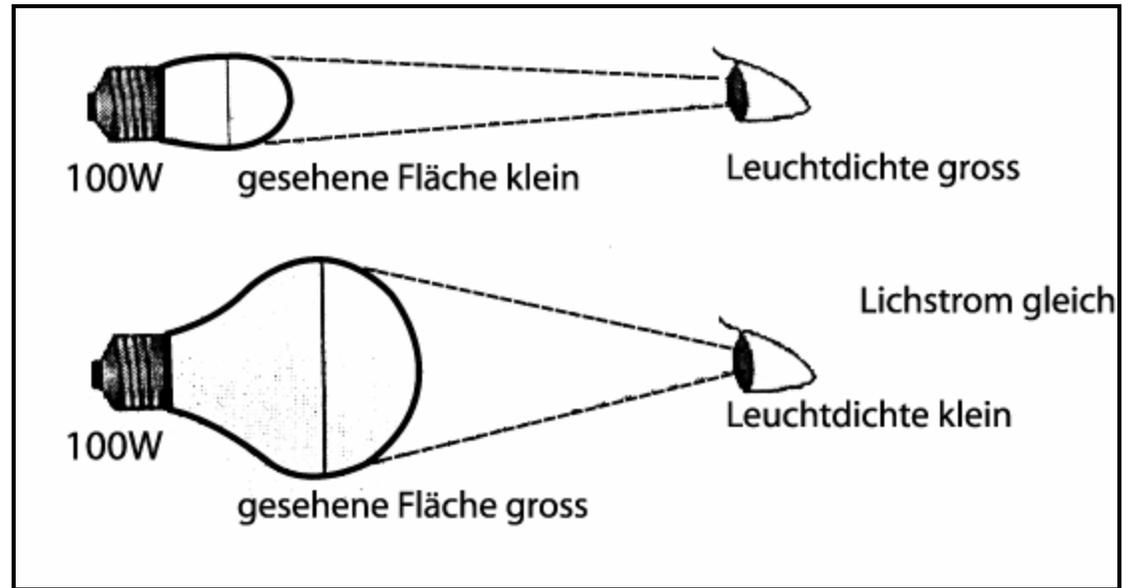
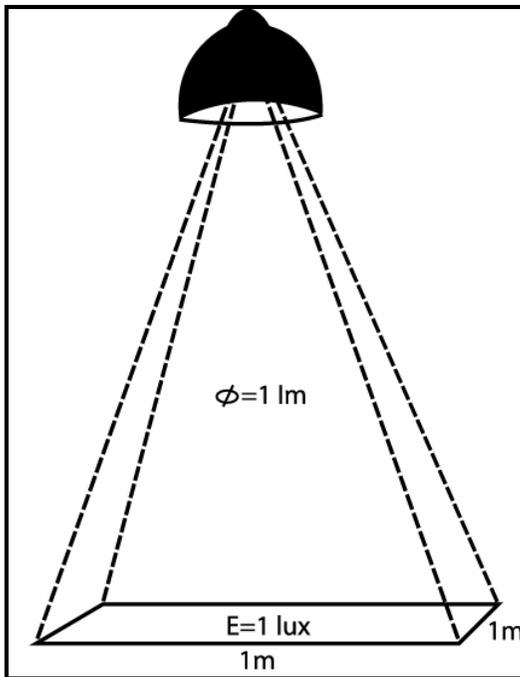
Beleuchtungsstärke
(**Illuminance**)

Verhältnis des auffallenden Lichtstroms zur
beleuchteten Fläche [$\text{lux} = \text{lm}/\text{m}^2$]

Sie wird messtechnisch mit einem Luxmeter bestimmt

Leuchtdichte
(**Luminance**)

Wahrgenommener Helligkeitseindruck einer Lichtquelle
[cd/m^2]. Sie wird mit einem ortsauflösenden Detektor
(**CCD-Kamera**) gemessen



2.6 Photometrische Lichtgrößen

Integrale Größen

Lichtstrom $\Phi_v = \Phi_e/M_0$ [lm]

Beleuchtungsstärke $E = d\Phi_v/dA$ [lux = lm/m²]

Raumwinkel bezogene Größen

(auf 1 sr)

Lichtstärke $I = d\Phi_v/d\Omega$ [cd]

Leuchtdichte $L = dI/dA \cos\gamma$
[cd/m²] = [nit] (Luminanz)

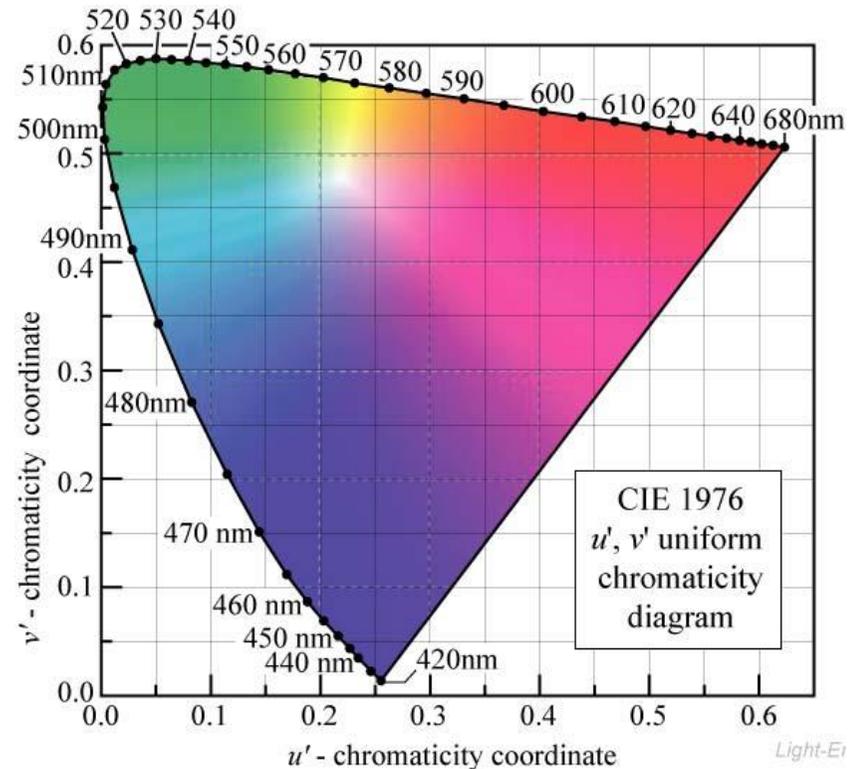
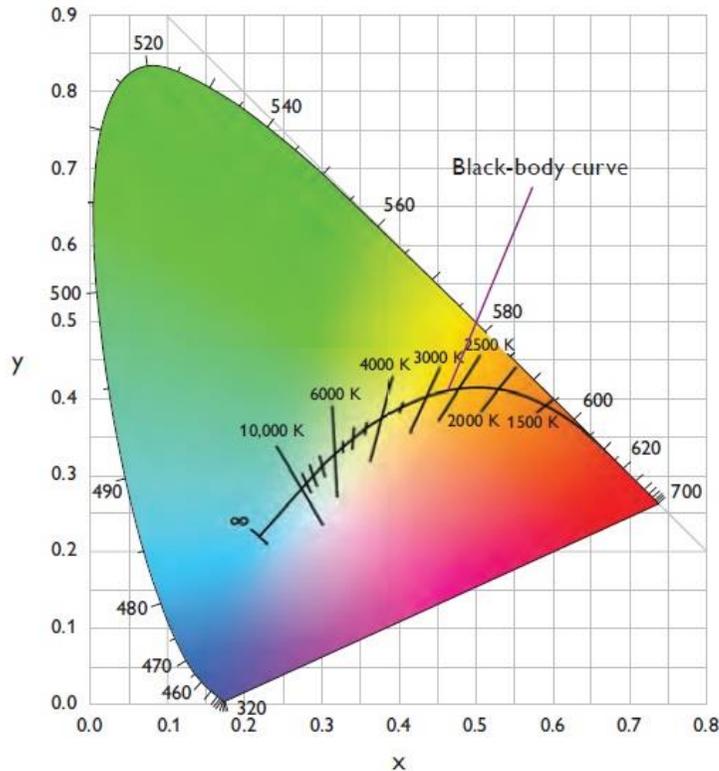
Lichtquelle	Leuchtdichte [cd/cm ²]
Sonne	150000
Entladungsbogen	20000 - 100000
Glühlampe (klar)	200 – 2000
Glühlampe (matt)	5 – 50
Leuchtstofflampe	0.4 – 1.4
Kerze	0.75
Blauer Himmel	0.3 – 0.5
Vollmond	0.25
Fernseher	0.05

2.6 Photometrische Lichtgrößen

Farbpunkt

Quantifiziert den Farbeindruck eines Emissionsspektrum (additive Farbmischung)

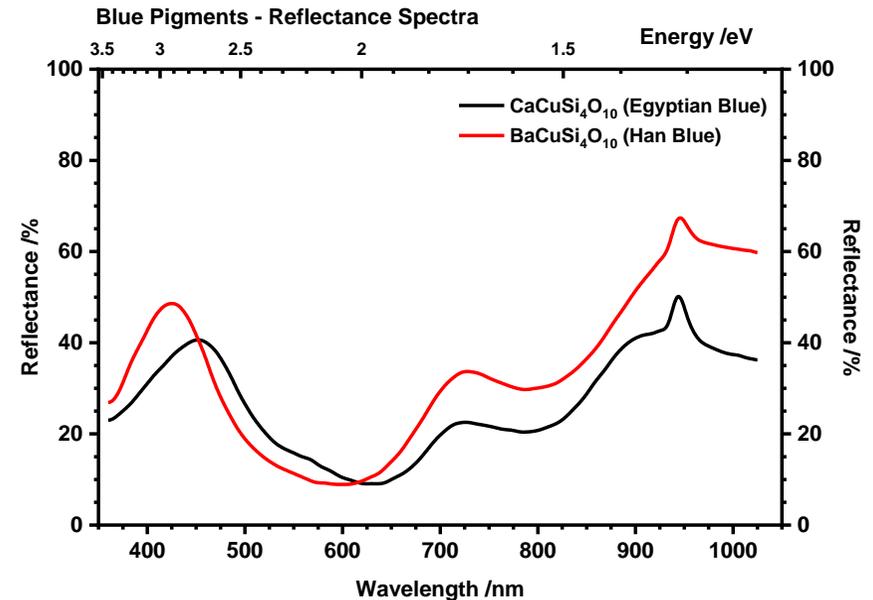
Es existieren verschiedene Systeme für die Darstellung des Farbpunkts, CIE1931, CIE1976, CIElab, ...



2.6 Photometrische Lichtgrößen

Körperfarbe

- **Der Farbeindruck, den ein Körper durch subtraktive Farbmischung hervorruft**
- **Er hängt sowohl von der Absorption des Stoffes als auch dem Spektrum der Lichtquelle ab**
- **Ein Standard ist die Messung nach D65, das dem Tageslichtspektrum entspricht**
- **Bei sehr effizienten Leuchtstoffen kann die Emission die Körperfarbe beeinflussen (Umwandlung von nicht sichtbarem UV in sichtbares Licht)**



**Foto Ho₂O₃ unter
Kunst- und Tageslicht**

3. Experimenteller Aufbau

3. Experimenteller Aufbau

3.1 Aufbau eines Spektrometers

3.2 Anregungsquellen

3.3 Dispersive Elemente

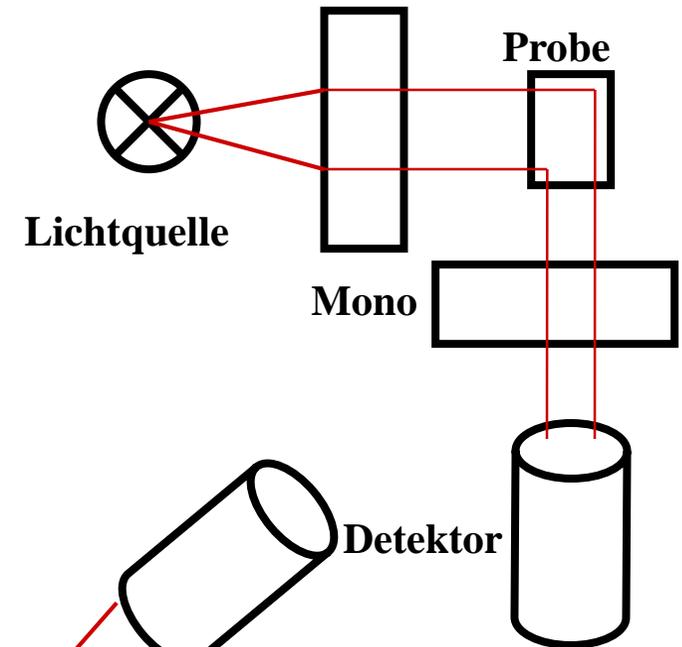
3.4 Detektoren

3.5 Probenkammer

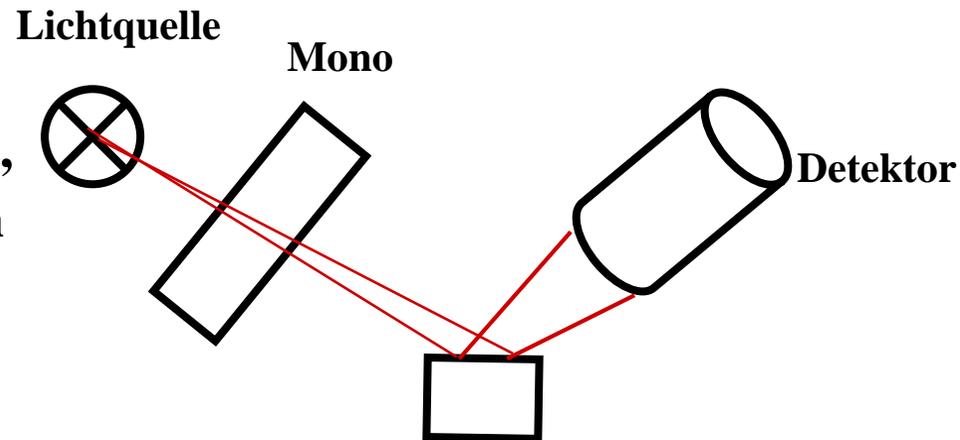
3.1 Aufbau eines Spektrometers

Prinzipielle Geometrien

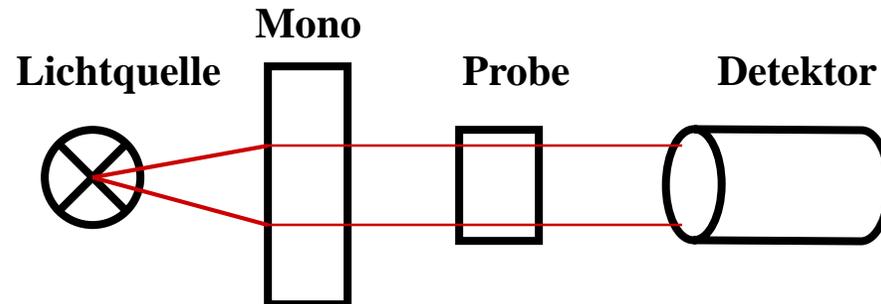
**Fluoreszenz, Phosphoreszenz
von Lösungen
(rechtwinklige Geometrie)**



**Reflexion, Streuung, Fluoreszenz,
Phosphoreszenz von Festkörpern
(rechtwinklige Geometrie)**



**Absorption, Transmission
von Lösungen, Gasen
(lineare Geometrie)**



3.2 Anregungsquellen

Typische Lichtquellen

- **Halogenlampen**
- **Gasentladungslampen**
 - **Xe-Mitteldrucklampen**
 - **Hg-Nieder/Mittel/Hochdrucklampen**
 - **H₂/D₂-Lampen**
- **Leuchtdioden**
- **Laser (nur bedingt für Anregungsspektren geeignet!)**
 - **Gaslaser (CO₂, N₂, Kr, Excimere: ArF*, XeF* etc.)**
 - **Festkörperlaser**
 - **Farbstofflaser**
 - **Laserdioden**
- **Röntgenröhren**
- **Elektronenkanone**
- **Synchrotrons**

3.2 Anregungsquellen

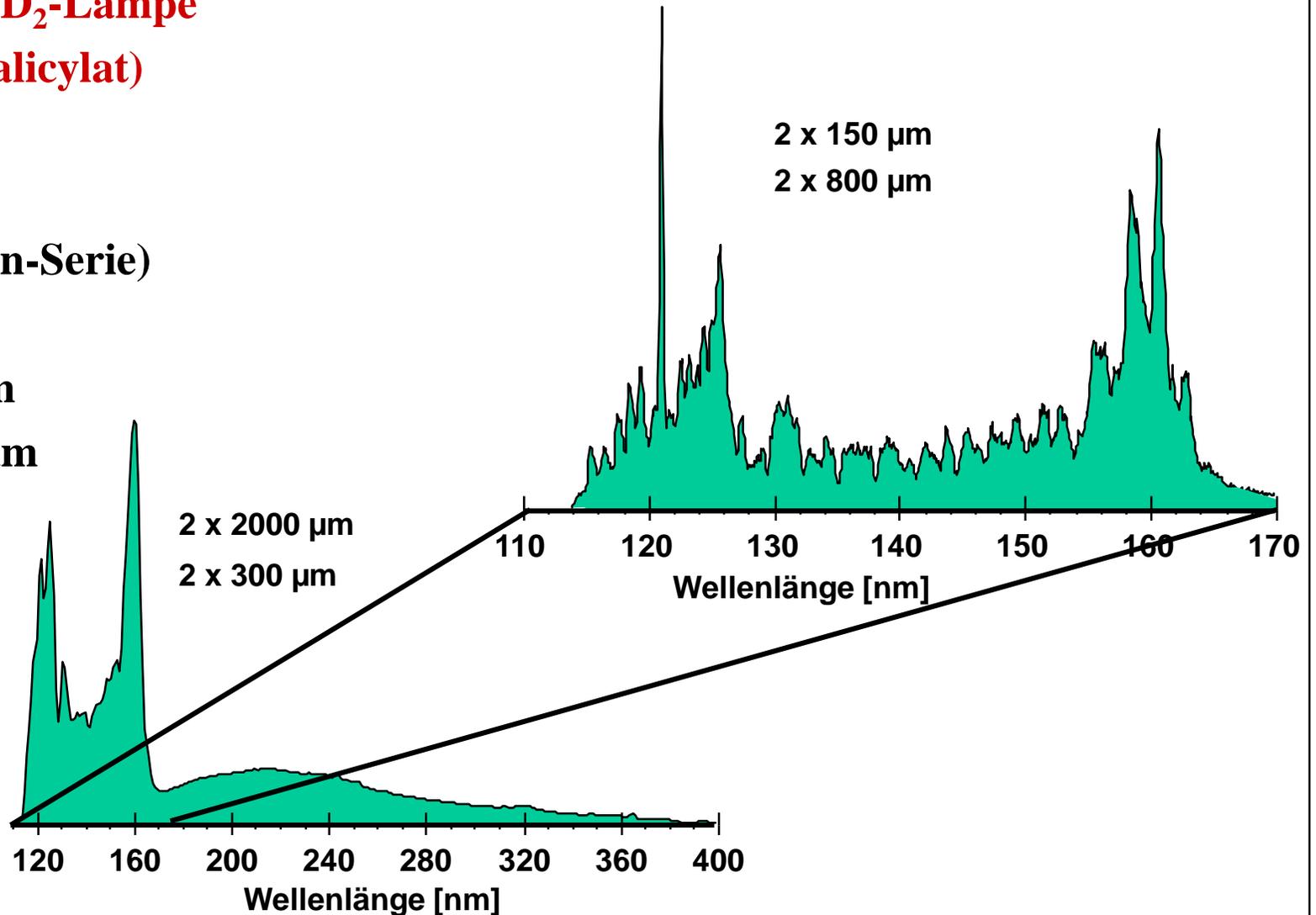
Spektrum einer D₂-Lampe (Standard Na-Salicylat)

110 – 170 nm

D-Linien (Lyman-Serie)

170 nm – 400 nm

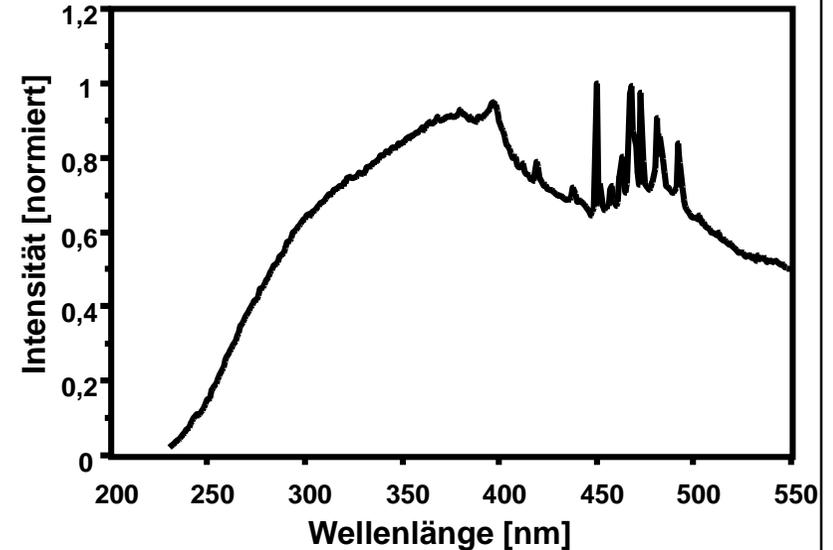
Quasi-Kontinuum



3.2 Anregungsquellen

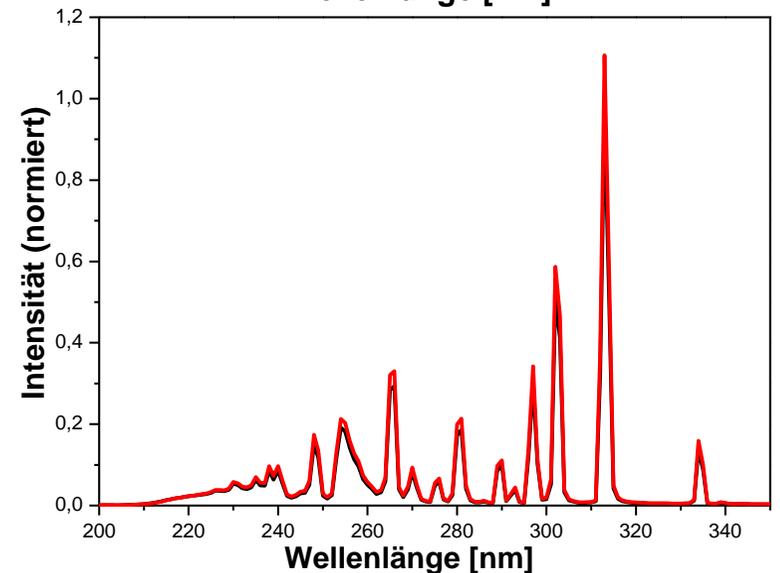
Spektrum einer Xe-Mitteldrucklampe

- 220 – 450 nm
Quasi-Kontinuum
- > 450 nm
Quasi-Kontinuum + Xe-Linien



Spektrum einer Hg-Hochdrucklampe

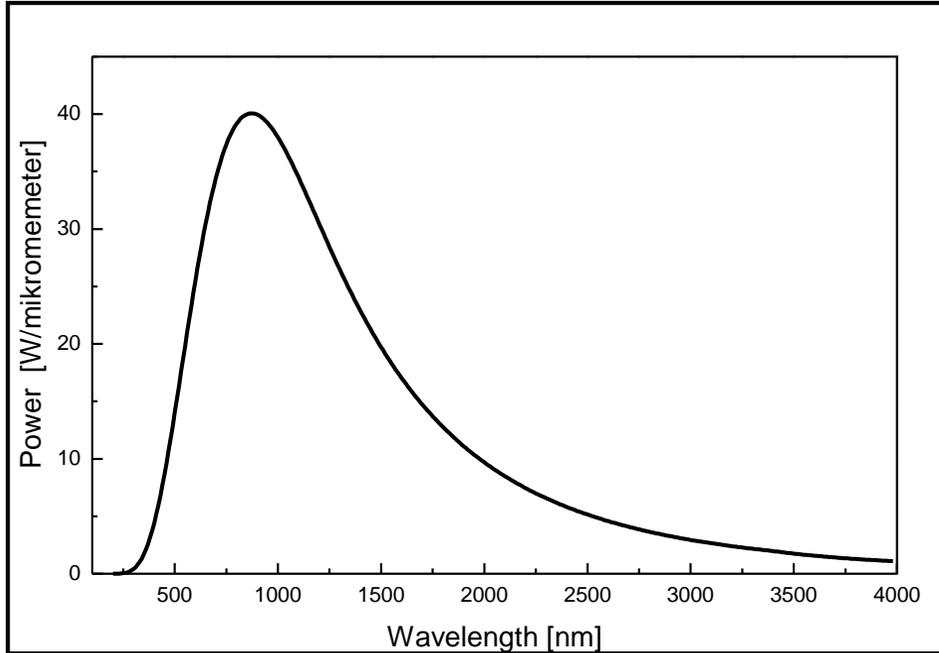
- 210 – ca. 300 nm
Quasi-Kontinuum
- Hg-Linien bei 248, 254, 265, 303, 313, 365, 405, 435, 546 und 579 nm



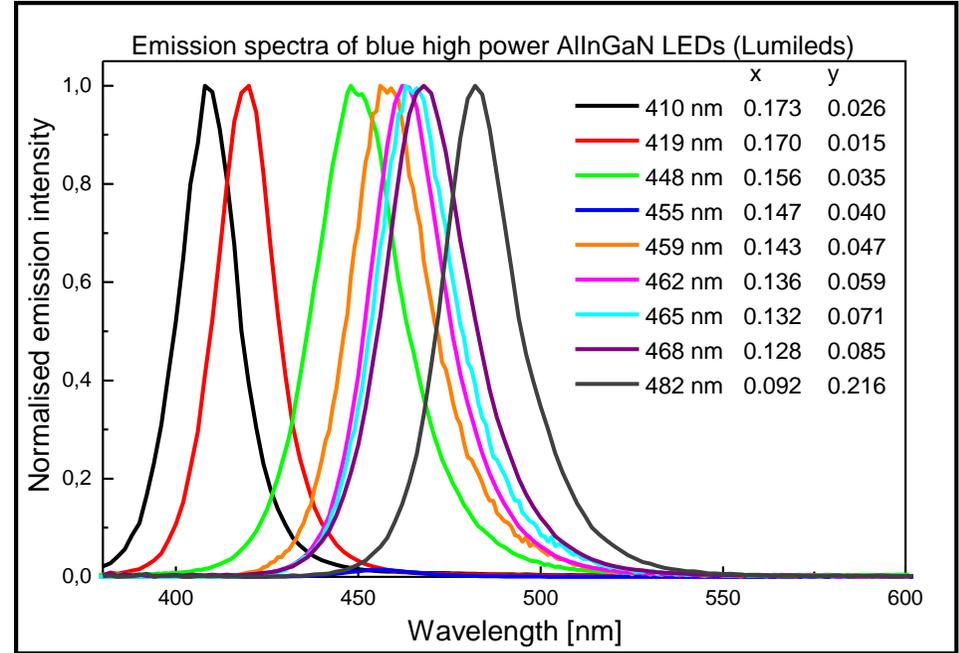
3.2 Anregungsquellen

Spektren von Halogenlampen und LEDs

Halogenlampe (Breitbandstrahler)



Leuchtdioden (Schmalbandstrahler)



LEDs sind sehr flexible Lichtquellen (geometrisch und spektral)

(In,Ga)N 370 – 500 nm

(Al,In,Ga)P 580 – 700 nm

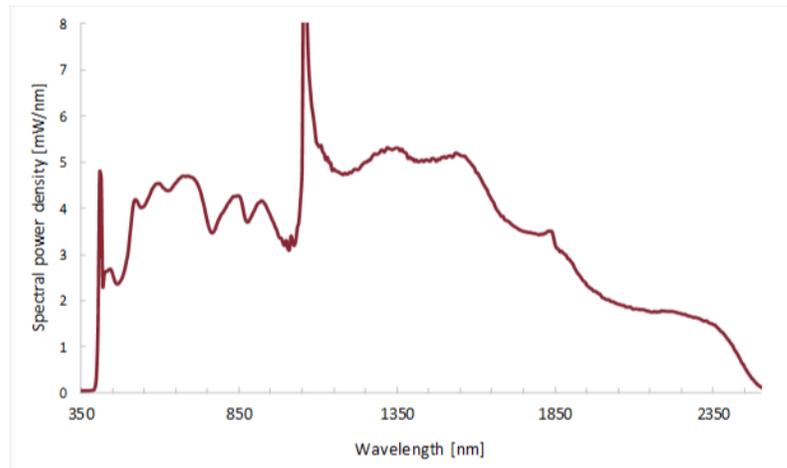
(Al,Ga)N 210 – 370 nm

Ga(As,P) > 650 nm

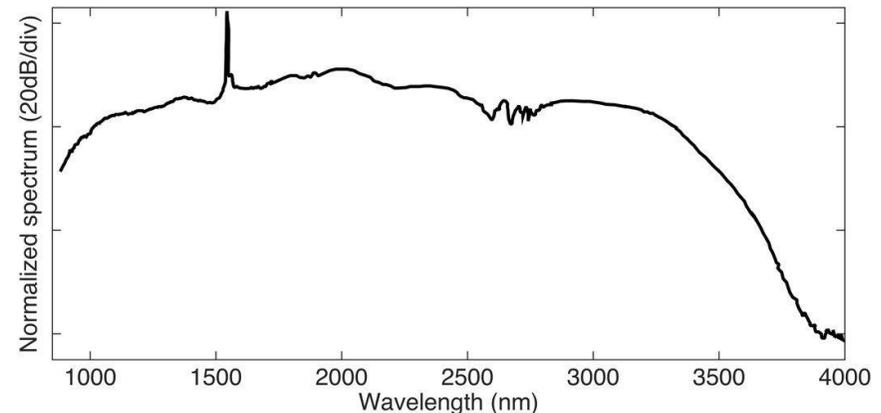
3.2 Anregungsquellen

Superkontinuumlaser (Weißer Laser)

- Spektrale Verbreiterung einer Laserlinie durch nichtlineare Effekte in einer Glasfaser
- Spektrum zeigt deutlich die primäre Laserlinie (z. B. 1064 nm bei YAG:Nd)
- Die optische Leistung ist meist eher gering, da eine Laserlinie auf das gesamte Spektrum verbreitert wird



NKT Photonics „SuperK FIANIUM“
Optische Leistung: 1,5 W

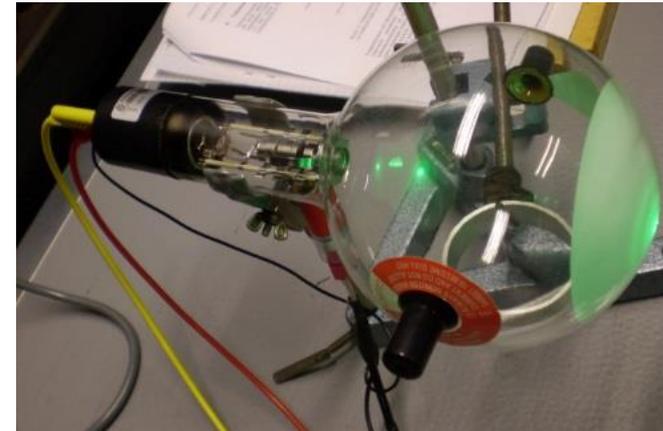
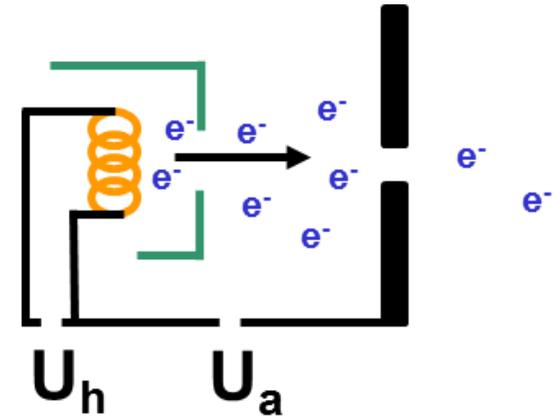


Experimenteller NIR SC-Laser
DOI: 10.1117/2.1201510.006199

3.2 Anregungsquellen

Elektronenkanone

- Durch Anlegen einer Hochspannung U_a zwischen einer **Wendel** und einem Anodenblech werden Elektronen aus der Wendel in Richtung der Anode beschleunigt
- Um Elektronen austreten zu lassen, wird die Wendel mit einem Heizstrom auf 800-1000 °C erhitzt
- Je höher die Temperatur, desto mehr Elektronen treten aus, je höher die Spannung, desto größer ist die Energie der Elektronen
- Der Elektronenstrahl wird durch einen positiv geladenen **Wehneltzylinder** fokussiert



Wikipedia

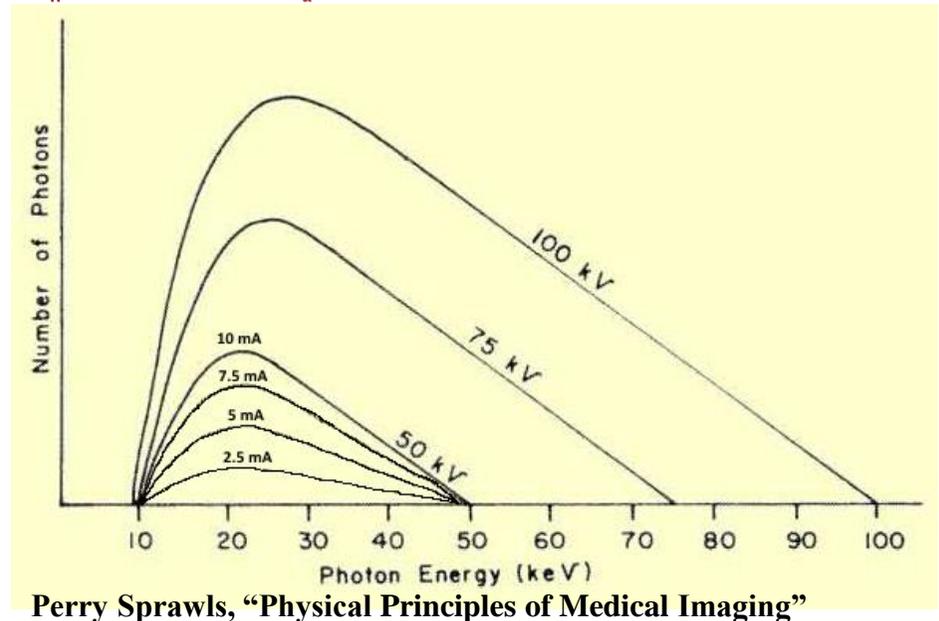
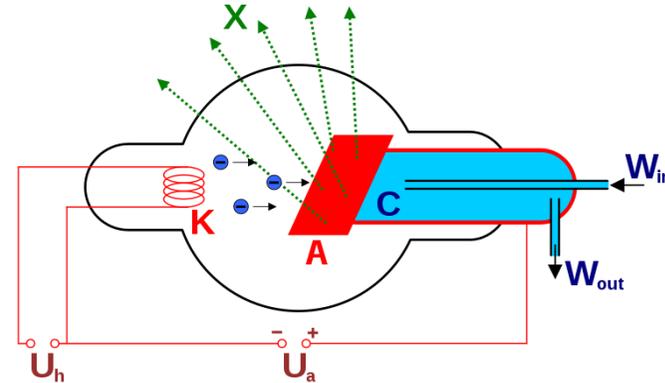
3.2 Anregungsquellen

Röntgenröhre

- Aus einer Kathode (**K**) beschleunigte Elektronen prallen auf ein Target (**A**) (z. B. Wolfram)
- Die Elektronen werden abgebremst und geben dabei Röntgenstrahlung (Bremsstrahlung) und Wärme ab
- Die Beschleunigungsspannung U_a bestimmt sowohl die Intensität als auch die Breite des Spektrums
- Der Stromfluss zwischen **K** und **A** bestimmt nur die Intensität des Spektrums

$$\text{Effizienz (\%)} \approx U_a \cdot Z \cdot 10^{-4}$$

$$60 \text{ kV, Wolfram: } 60 \cdot 74 \cdot 10^{-4} = 0,4\% (!)$$



3.2 Anregungsquellen

α -, β -, γ -Emitter

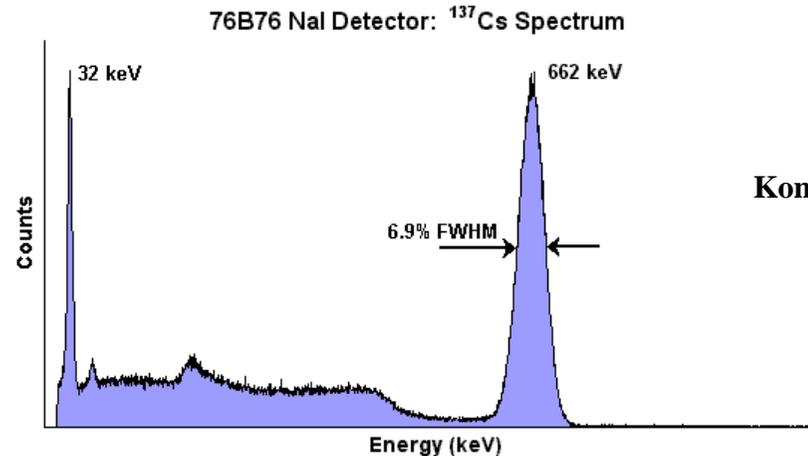
- α : He²⁺ Kation
 - typische α -Emitter: ²⁴¹Am, ²³⁸Pu, ²³⁹Pu
 - Eindringtiefe: 10-15 μ m (YAG, 5 MeV)
- β : Elektron, e⁻
 - typische β -Emitter: ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr, ³H
 - Eindringtiefe: < 1 μ m (10 keV), 8-10 μ m (70 keV)
- γ : Hochenergetische Photonen
 - typische γ -Emitter: ¹³⁷Cs, ⁶⁰Co
 - gleichzeitig emittierte α und β Strahlung muss absorbiert werden
 - Interaktion mit dem gesamten Partikel



Mit Tritium gefüllte und mit ZnSiO₄:Mn²⁺ beschichtete Röhre



Kommerzielle β -Quelle

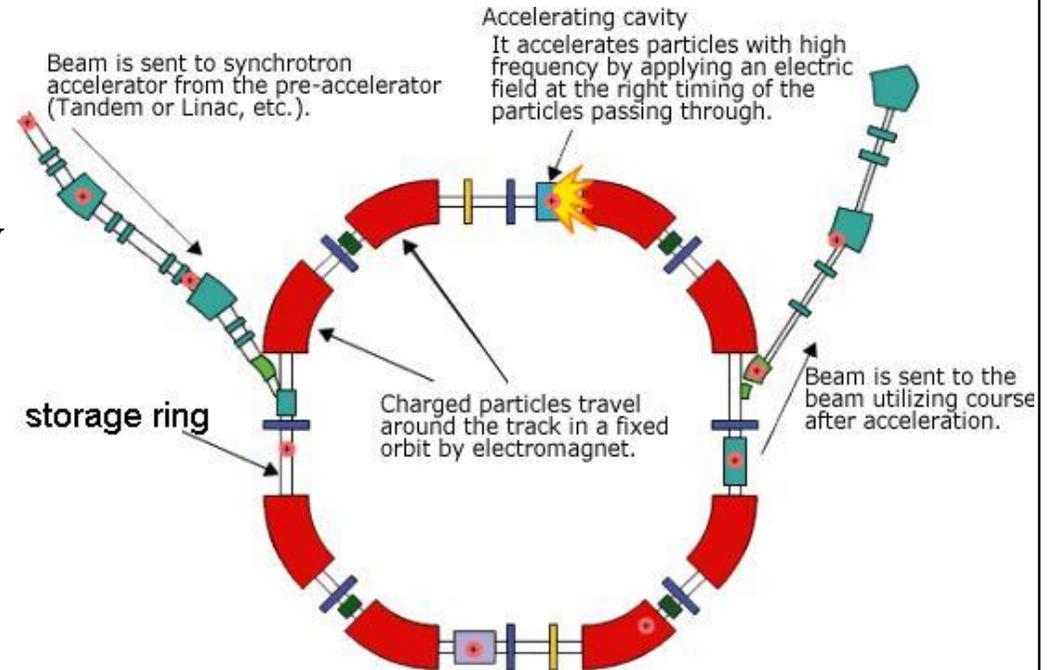


3.2 Anregungsquellen

Synchrotron

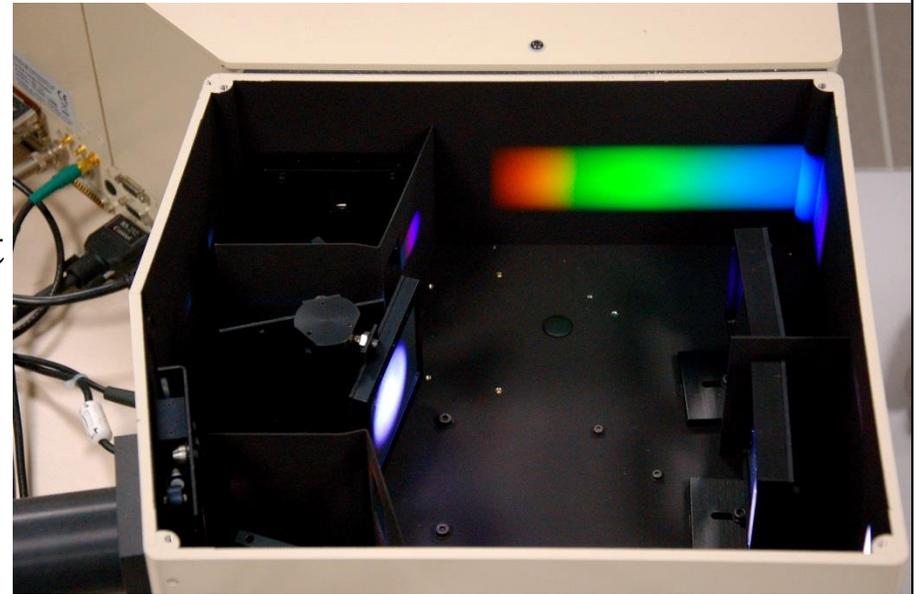
Erzeugt ein kontinuierliches Spektrum durch Beschleunigen von Elektronen

- **Energie (Wellenlänge) hängt von der Beschleunigung ab und kann von $< 1 \text{ eV}$ ($> 1 \text{ }\mu\text{m}$, NIR) bis $> 1 \text{ GeV}$ ($< 1 \text{ fm}$) betragen**
- **durch spezielle konstruierte Magnete kann das Spektrum deutlich schmaler werden**
- **sehr teuer und nur für Experimente geeignet, bei denen sehr intensive Strahlung oder sehr kurze Pulse von Nöten sind**



3.3 Dispersive Elemente

- **Viele Anregungsquellen erzeugen Licht mit einem breiten Spektrum, das dispersive Element ermöglicht die Auswahl einer bestimmten Wellenlänge/Energie**
- **Da die gängigen Detektoren (PMTs) nicht wellenlängenabhängig detektieren, muss auch das von der Probe emittierte Licht durch ein dispersives Element geleitet werden**
- **Filter sind eine simple Methode, erlauben aber keine dynamische Anpassung, stattdessen verwendet man Prismen oder Gitter**



3.3 Dispersive Elemente

- Dispersions-Prismen**

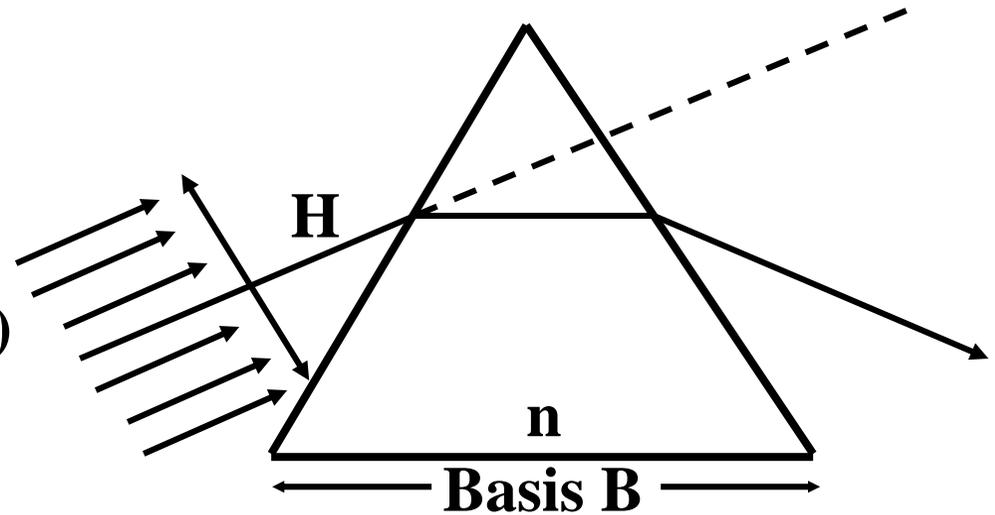
Winkeldispersion:

$$d\delta/d\lambda = - B/H * dn/d\lambda$$

B = Prismenbasis

H = Strahlenbündelhöhe (Spaltbreite)

n = Brechungsindex



- Dispersions-Gitter**

Gitterkonstante (Linien/mm) bestimmt den nutzbaren Bereich \Rightarrow "Gratings"

z.B. 1200 oder 2400 Linien/mm

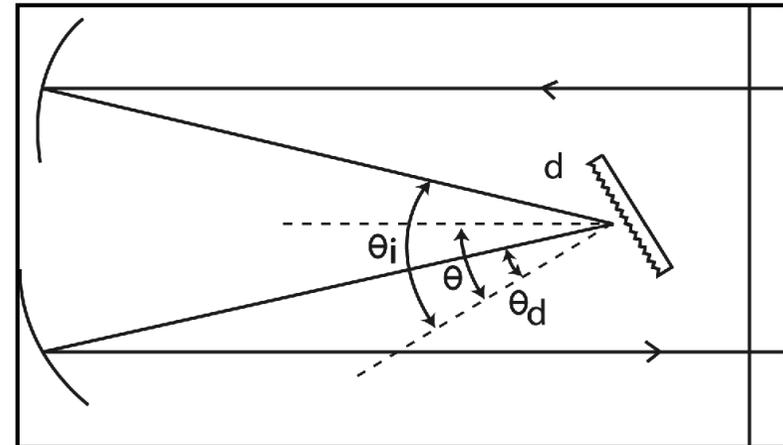
Auflösung: $R = \lambda / d\lambda = m * N$

m = Ordnung

N = Spaltenzahl

Achtung! Reflexe höherer Ordnung \Rightarrow Filter

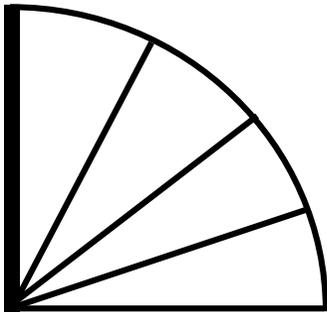
Czerny-Turner



3.3 Dispersive Elemente

Höhere Ordnungen bei Verwendung eines Gitters

1. Ord. 250 nm



1. Ord. 500 nm

2. Ord. 250 nm (schwach)

1. Ord. 750 nm

2. Ord. 375 nm (schwach)

3. Ord. 250 nm (sehr schwach)

Die jeweilige 2. Ordnung muss durch Filter entfernt werden!

Beispiel:

Anregung mit 350 nm

Emission gemessen von 450 bis 800 nm

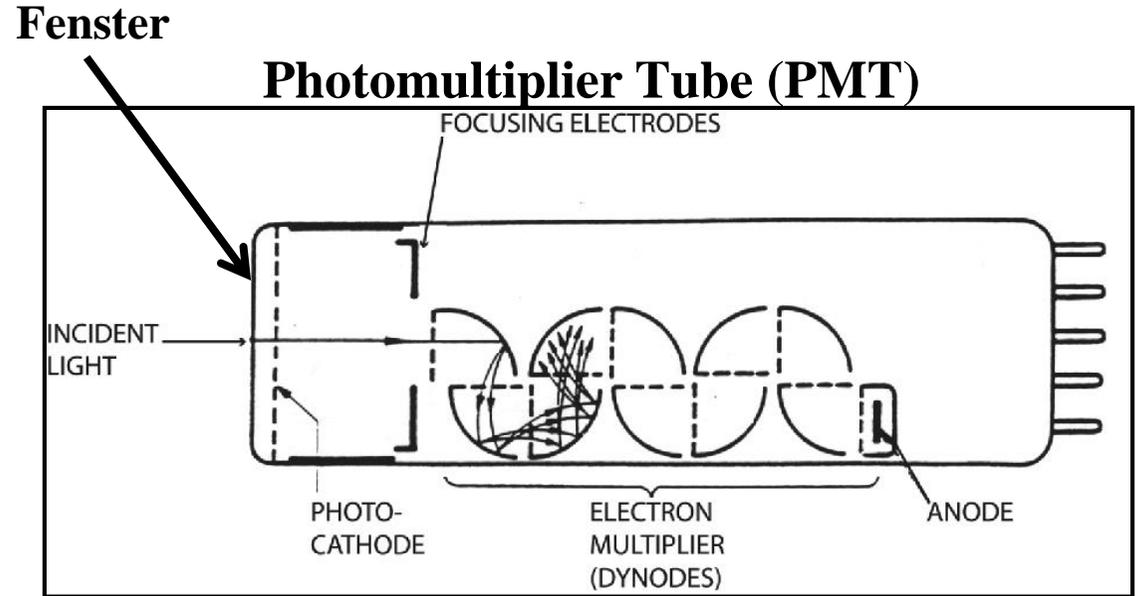
Bei 700 nm lässt der Monochromator die 350 nm Photonen der Lampe durch!

Lösung: Ein 400 nm Langpass-Filter wird hinter die Probe gesetzt

3.4 Detektoren

Detektortypen

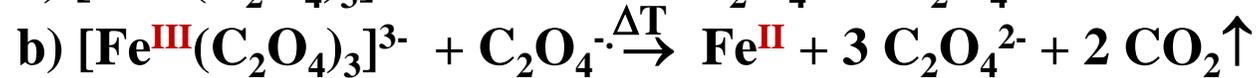
- Mit äußerem Photoeffekt
 - Photozellen
 - Photomultiplier
- Mit innerem Photoeffekt
 - Photowiderstände
 - Photodioden
- Photochemische Detektoren
 - für Absolutmessungen (Aktinometrie)
 - Photochemische Reaktion mit genau bekannter Quantenausbeute QA
 - $2 [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-} \rightarrow 2 \text{Fe}^{\text{II}} + 5 \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{CO}_2 \uparrow$
 - Umsetzung des Fe^{2+} mit Phenanthrolin + Messung der Extinktion bei 510 nm
 - $\text{Photonen/s} = \text{Zahl der gebildeten Produktmoleküle} / (\text{QA} * \text{Bestrahlungsdauer})$



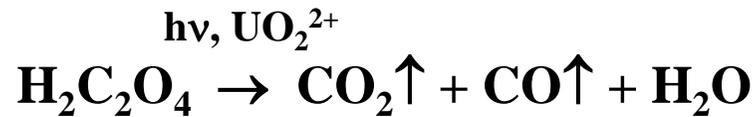
3.4 Detektoren

Aktinometer

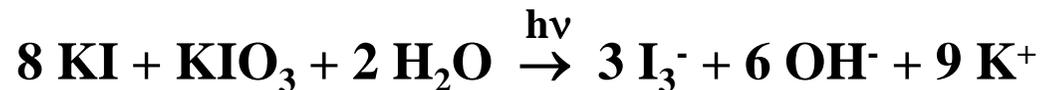
- Ferrioxalat-Aktinometer (UV – 500 nm)



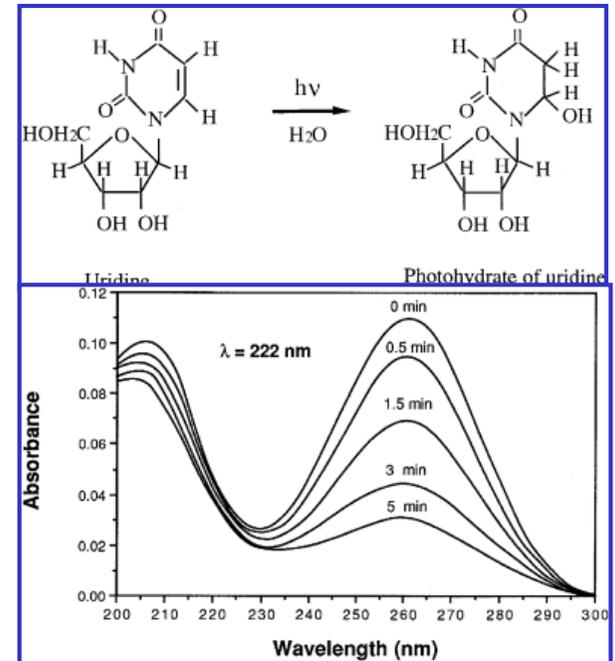
- Uranyloxalat-Aktinometer (208 – 426 nm)



- KI/KIO₃-Aktinometer (UV/Vis \Leftrightarrow Grätzelzelle)



- Uridin-Aktinometer (200 – 290 nm)



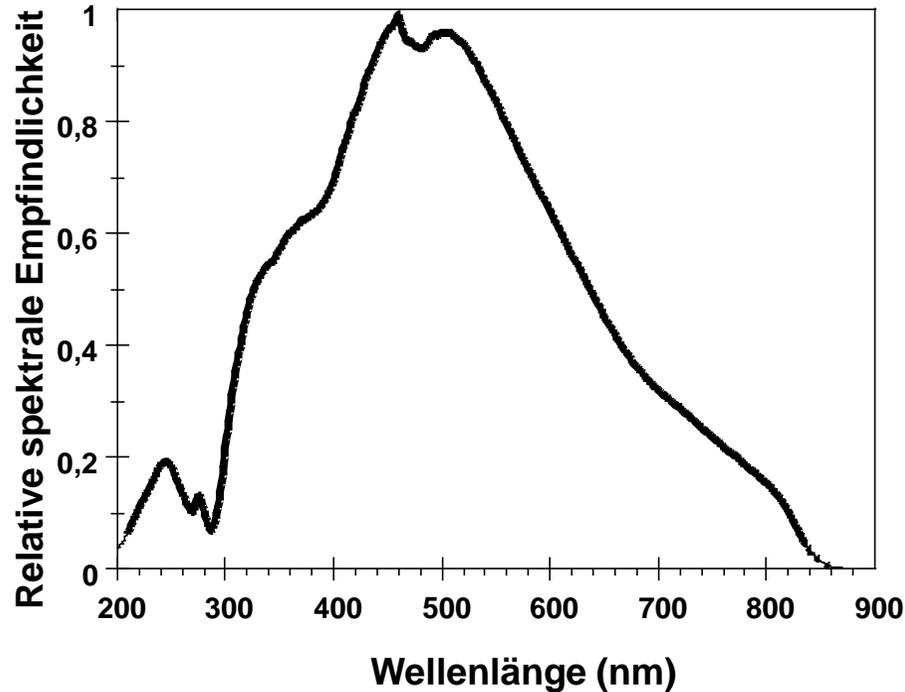
3.4 Detektoren

Spektrale Empfindlichkeit

Photomultiplier Tube

200 – 850 nm

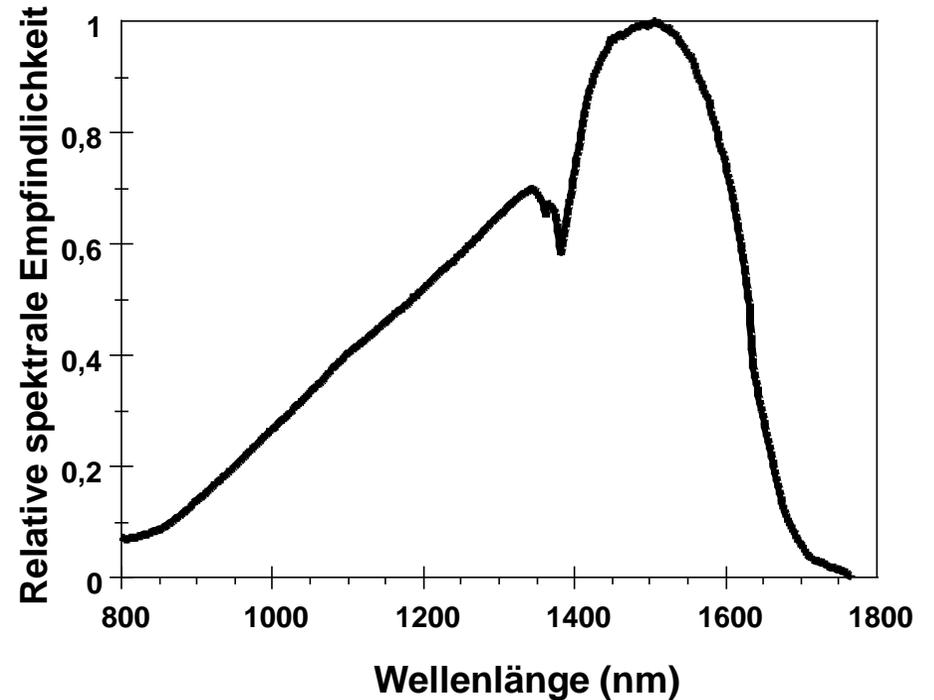
(Peltierelement-Kühlung)



Ge-Halbleiter-Detektor

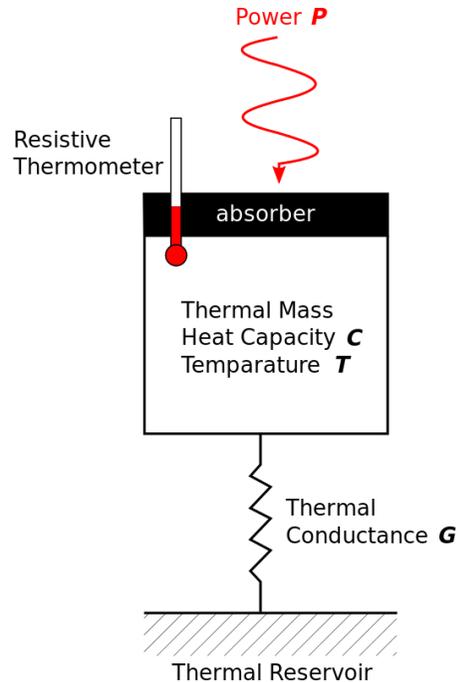
800 – 1750 nm

(Flüssig N₂-Kühlung)



3.4 Detektoren

Bolometer (Mikro. und Radiowellen)



- **Messung der Strahlungsintensität über Temperaturerhöhung durch Absorption**
- **Lange Reaktionszeiten, aber sehr empfindlich**

Szintillationsdetektor (ion. Strahlung)



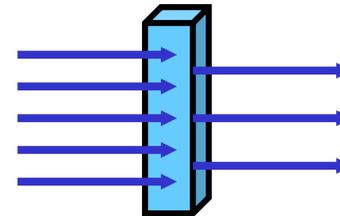
- **Hochenergetische Strahlung wird in sichtbare Strahlung umgewandelt und diese mit einem PMT detektiert**
- **Meist einkristalline Materialien mit hoher Dichte (NaI:Tl, LuAG:Ce)**

3.5 Probenkammer

Geometrie

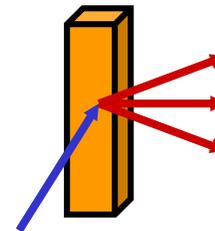
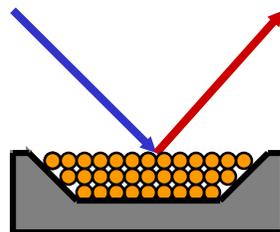
Absorptionspektroskopie

- **Lineare Anordnung: Strahlquelle – Mono - Probe -Detektor**
- **Ein- oder Zweistrahlanordnung**



Fluoreszenzspektroskopie

- **Rechtwinklige Anordnung: Strahlquelle – Mono1 – Probe – Mono2 – Detektor**
- **Probe liegend (Pulverprobenhalter) oder stehend (Quarzküvetten nur für Lösungen)**



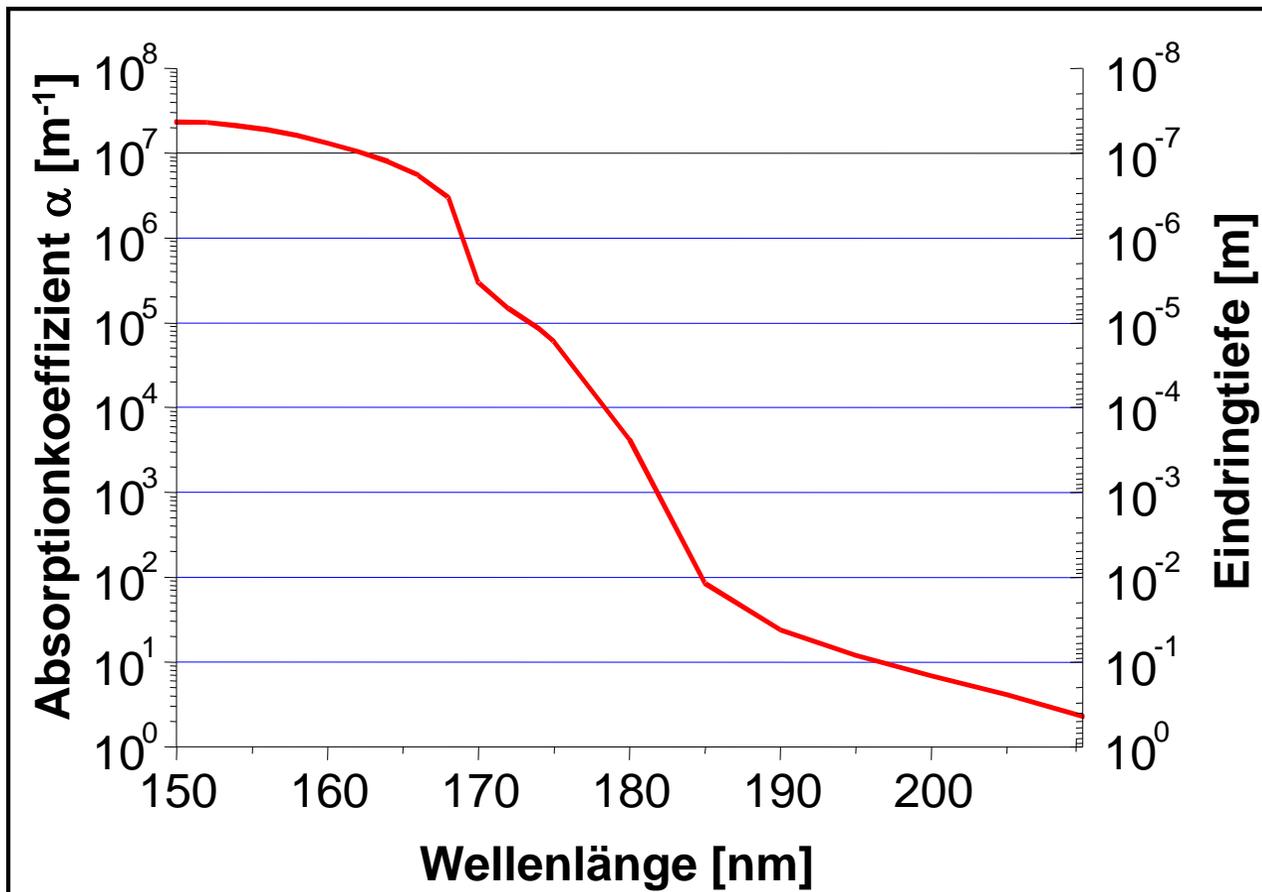
3.5 Probenkammer

Atmosphäre

H₂O und O₂ absorbieren unterhalb von ca. 200 nm Strahlung

**UV/Vis-Messungen
(200 – 800 nm Anregung)
⇒ Luft/Wasser**

**VUV-Messungen
(100 – 200 nm Anregung)
⇒ Vakuum, Ar oder N₂**

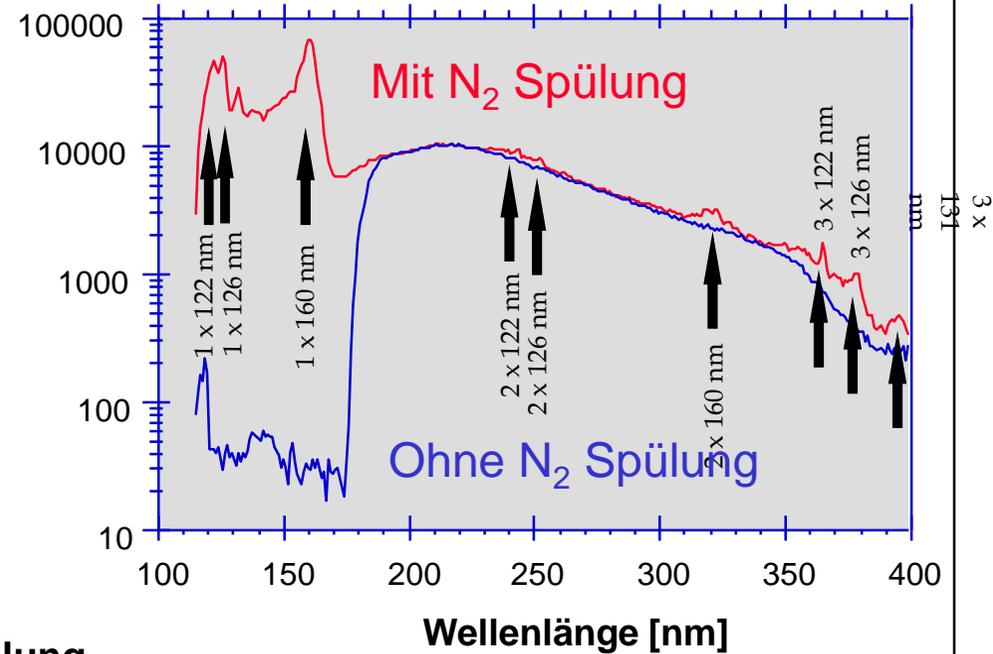
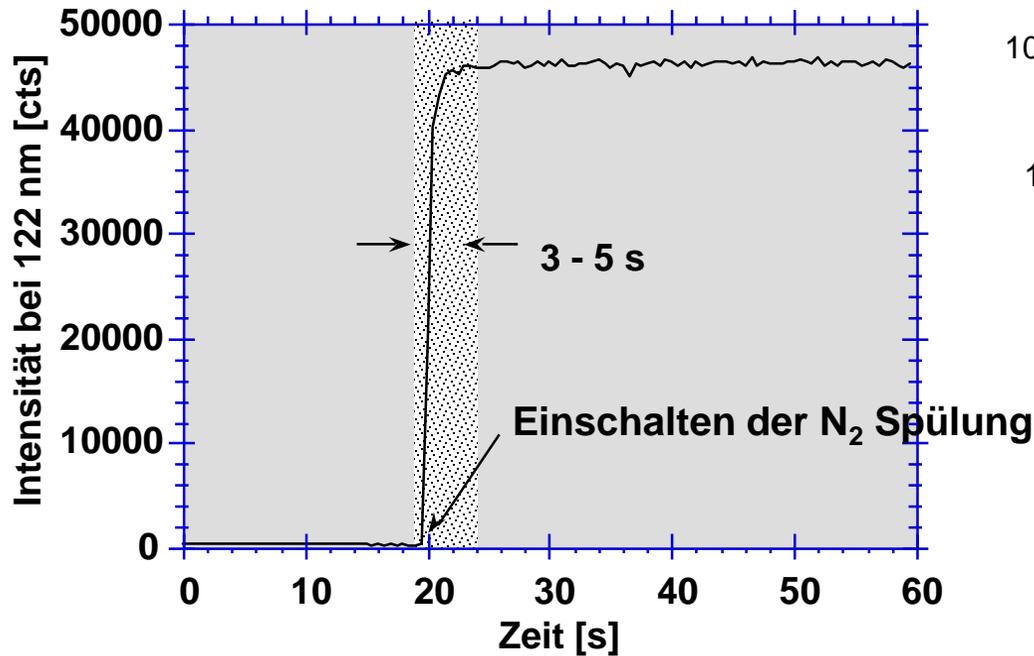


3.5 Probenkammer

Atmosphäre

Effekt der Spülung mit einem Intergas, z.B. N_2

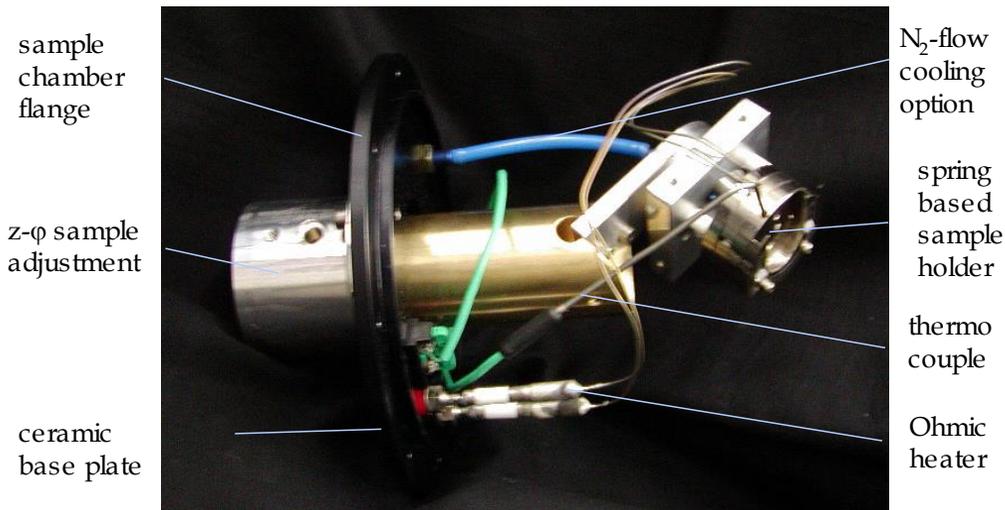
1. Transmission bis ca. 120 nm
2. Verlust der Filterwirkung für Maxima höherer Ordnung (2. und 3. Ordnung)



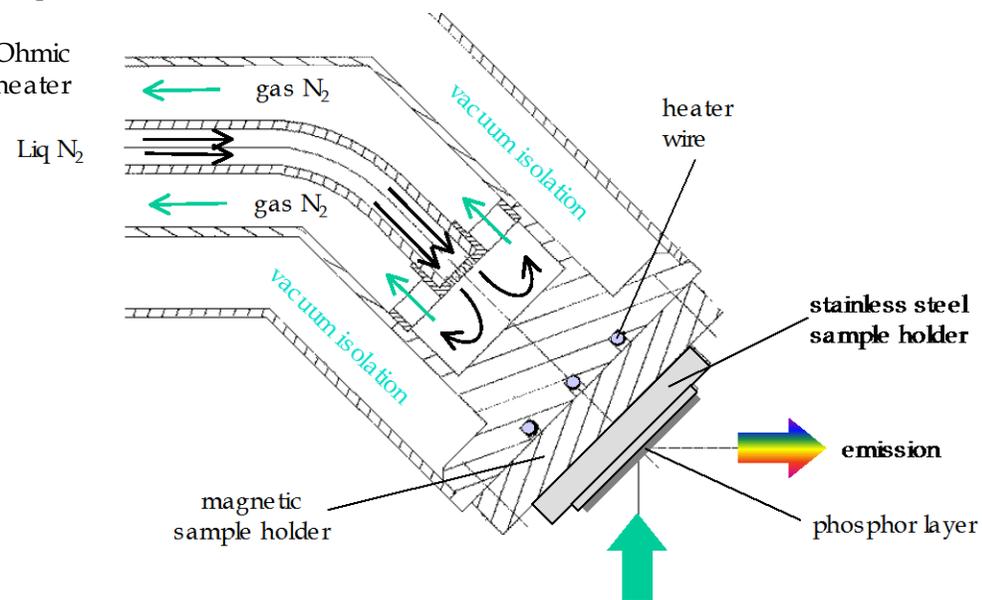
3.5 Probenkammer

Je nach Anwendungsfall wird die Probe gekühlt oder geheizt

Foto eines beheizbaren Probenhalters



Schematischer Aufbau eines kühlbaren Probenhalters



3.5 Probenkammer

He-Kryostat

- Für Temperaturen von 2-4 K
- Durchflusskryostaten haben einen hohen He-Verbrauch (Preis ca. 7 € / l)
- Pulsröhrenkühler verbrauchen kein Helium, sondern arbeiten ähnlich wie ein Kühlschranks – kaum Betriebskosten, aber hohe Anschaffungskosten (50.000 €)



Foto von unserem Kryo

4. Methoden der optischen Materialcharakterisierung

4.1 Absorptionsspektroskopie

4.1.1 Bouguer-Lambert-Beer-Gesetz

4.1.2 Gültigkeit des Lambert-Beer-Gesetz

4.1.3 Abweichung vom Lambert-Beer-Gesetz

4.1.4 Extinktion biologisch relevanter Moleküle

4.1.5 Atomabsorptionsspektroskopie

4.1.1 Bouguer-Lambert-Beer-Gesetz

Herleitung

Die Schwächung der Intensität ist proportional zur Intensität und der Schichtdicke (**Bouguer-Lambert**):

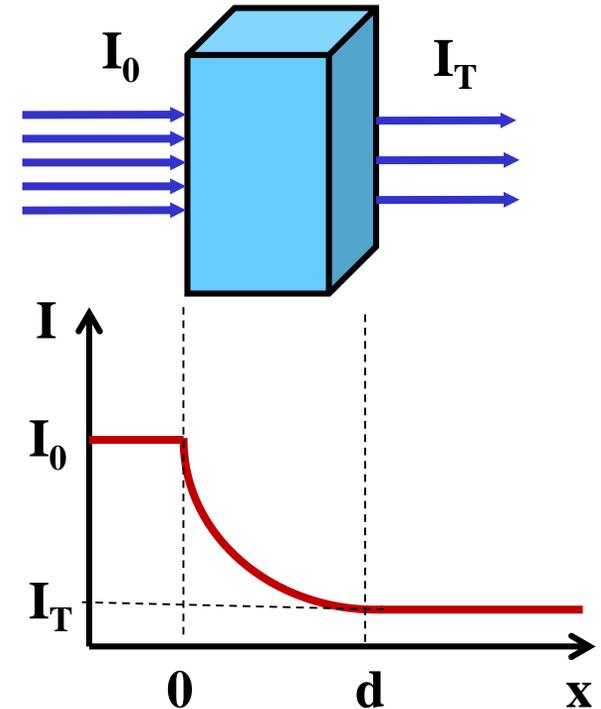
$$dI \sim I \cdot dx \quad \text{bzw.} \quad dI = -\alpha(\lambda) \cdot I \cdot dx$$

Der Proportionalitätsfaktor $\alpha(\lambda)$ ist proportional zur Konzentration c (**Beer 1852**):

$$dI = -\alpha(\lambda) \cdot c \cdot I \cdot dx \Rightarrow dI/I = -\alpha(\lambda) \cdot c \cdot dx$$

Integration ergibt $\ln(I_0/I_T) = \alpha(\lambda) \cdot c \cdot x$ bzw. $\log(I_0/I_T) = \alpha(\lambda) \cdot c \cdot x / \ln 10$

Zusammenfassen ergibt $\log(I_0/I_T) = \varepsilon(\lambda) \cdot c \cdot x = A$ mit $\varepsilon(\lambda) = \alpha(\lambda) / \ln 10$



$$\ln x = \log x \cdot \ln 10 \quad \text{bzw.} \quad \log x = \ln x / \ln 10$$

4.1.2 Gültigkeit des Lambert-Beer-Gesetz

Die Formulierung und die Gültigkeit hängt von einigen Randbedingungen ab!

Bedingungen

- 1. Das eingestrahlte Licht muss monochromatisch und kollimiert sein**
- 2. Die absorbierenden Moleküle müssen so stark verdünnt vorliegen, dass eine gegenseitige Beeinflussung der chromophoren Gruppen verschiedener Moleküle nicht auftritt**
- 3. Das reine Lösungsmittel absorbiert Strahlung der Messwellenlänge nicht**
- 4. Strahlungsverluste durch Reflexion an den planparallelen Wänden der Küvette sowie durch Streuung an Partikeln tritt nicht auf**

4.1.3 Abweichung vom Lambert-Beer-Gesetz

Scheinbare und echte Abweichungen

Scheinbare: Messtechnische Unzulänglichkeiten

- Siebefeekte: Streuzentren in der Lösung
- Dissoziations- oder Assoziationsgleichgewichte:



- Fehlende Monochromasie der Messstrahlung (Falschlicht I_s) führt zu einem Untergrundsignal, dass die Dynamik reduziert

Maximale Absorptionsdynamik $A = 1.04$ für 10% Falschlicht

Maximale Absorptionsdynamik $A = 4.00$ für 0.01% Falschlicht (typisch für Einfachmonochromatoren)

$$A = \log \frac{I_0 + I_s}{I + I_s}$$

Echte: Intermolekulare Wechselwirkung

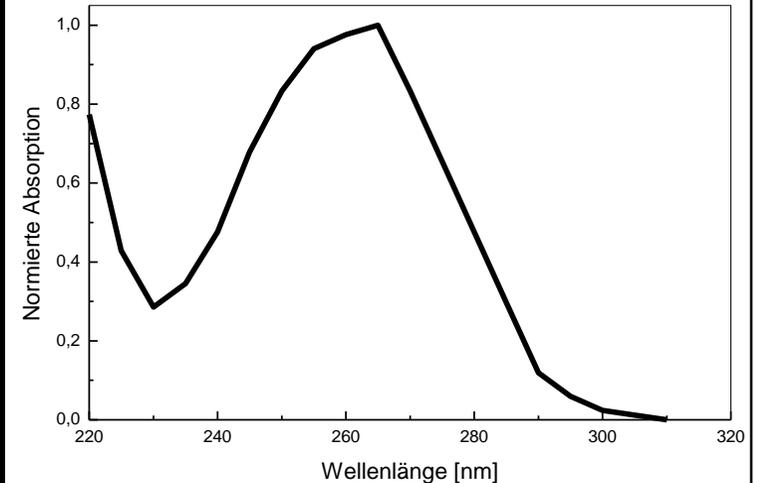
- Zu hohe Konzentration $> 10^{-3}$ mol/l
⇒ gegenseitige Beeinflussung der Chromophore in der Messlösung

4.1.4 Extinktion biologisch relevanter Moleküle

Analyse von Biomolekülen

Spezies	λ_{\max} [nm]	ϵ [l \cdot mol $^{-1}$ cm $^{-1}$]	Übergang
Cytochrom c Fe $^{2+}$	420	120000	π - π^*
Cytochrom c Fe $^{3+}$	410	110000	π - π^*
Hämoglobin	560	12000	π - π^*
Oxyhämoglobin	550, 574	13000, 14000	π - π^*
Adenin	260	13400	n- π^* , π - π^*
Guanin	275	8100	n- π^* , π - π^*
Cytosin	267	6100	n- π^* , π - π^*
Thymin	264	7900	n- π^* , π - π^*
AMP	260	15500	n- π^* , π - π^*
ss-poly-AMP	260	10600	n- π^* , π - π^*
ds-poly-ATMP	258	9600	n- π^* , π - π^*

Absorptionsspektrum von dTMP



Anwendungen

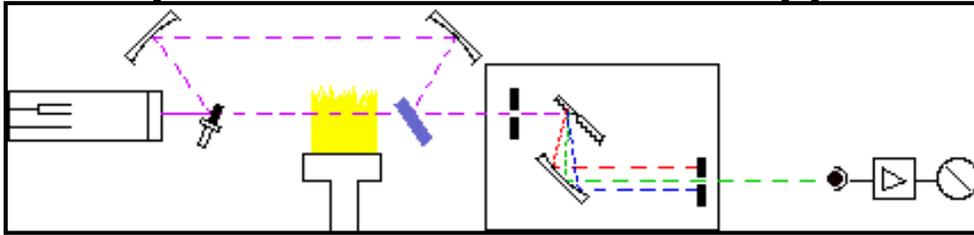
- Schmelzen von DNA
- Oxidationszustand von Hämoglobin und Cytochrom c

4.1.5 Atomabsorptionsspektroskopie

Prinzip und Anwendung der AAS

Kirchoff'sches Gesetz: Jeder Stoff kann die Strahlung, die er selbst emittiert, auch absorbieren (Jedes Element hat ein charakteristisches Linienspektrum)

Prinzipieller Aufbau einer AAS Apparatur:



Hohlkathodenlampen

Brenner (Luft/Acetylen: 2300 °C)

Monochromator oder Filter

Detektor

Die Schwächung der Emission (Absorption) wird mit einer Eichreihe bestimmt

Einige Anwendungsgebiete der AAS

- Metallanalyse
- Blei in Treibstoffen
- Schadstoffe in der Umwelt
- Mg in Pflanzen

4. Methoden der optischen Materialcharakterisierung

4.2 Lumineszenzspektroskopie

4.2.1 Definition und Anwendungen

4.2.2 Aufbau eines Fluoreszenzspektrometers

4.2.3 Emissionsspektroskopie

4.2.4 Anregungsspektroskopie

4.2.5 Quantenausbeute

4.2.6 Lichtausbeute

4.2.7 Temperatur aufgelöste Spektroskopie

4.2.8 Zeitaufgelöste Spektroskopie

4.2.9 Flicker

4.2.10 Röntgen- und Kathodolumineszenz

4.2.1 Definition und Anwendungen

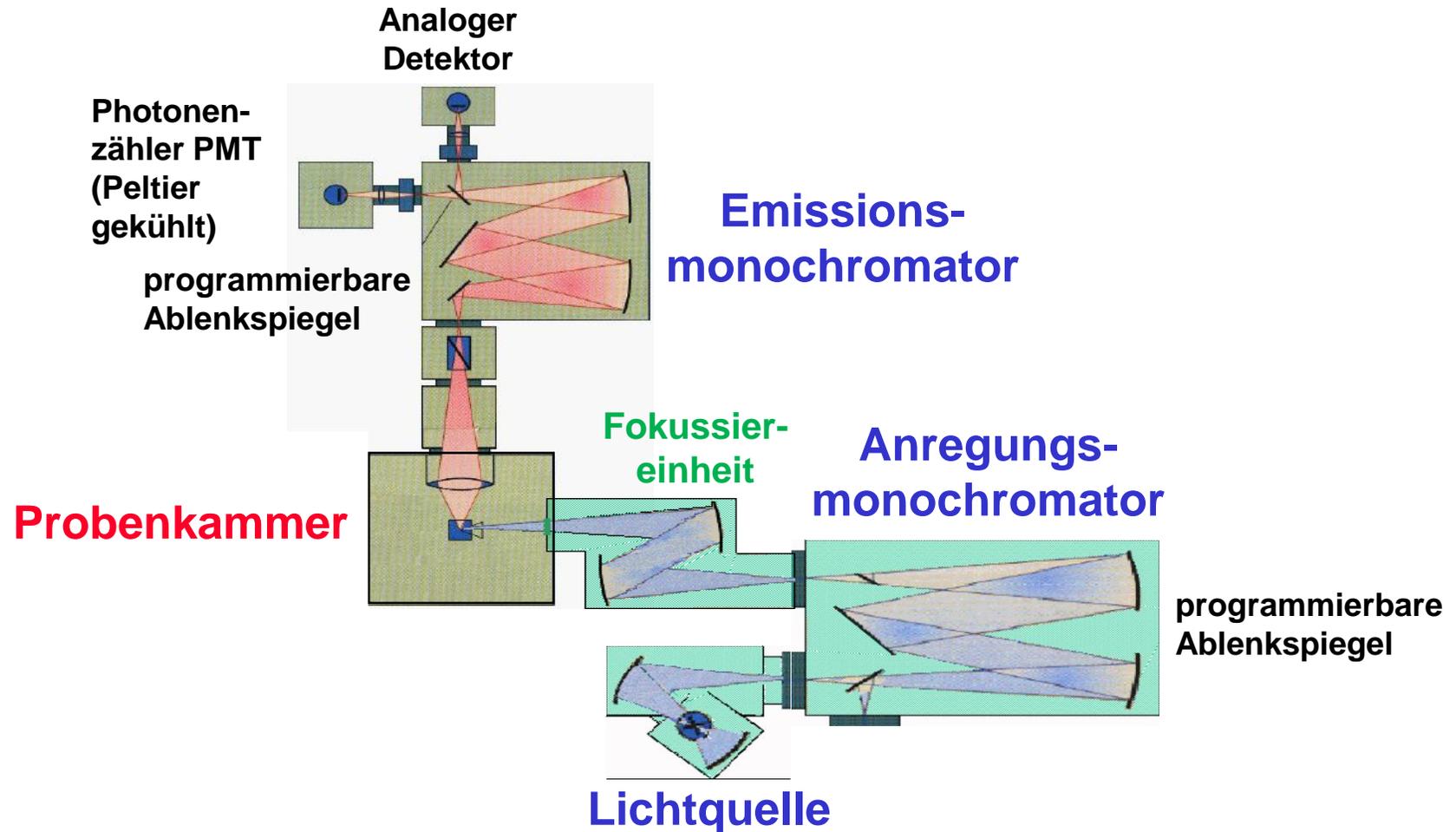
Definition

Lumineszenz ist die Lichtemission einer Substanz (Festkörper, Molekül) im nicht-thermischen Gleichgewicht (also keine thermische Strahlung)

Anwendungen

- Charakterisierung der spektralen Energieverteilung der Emission von flüssigen oder festen Proben (Glas, Keramik, Lösung oder Pulver)
⇒ Emissionsspektren (**emission spectra**)
- Als Funktion der Anregungsenergie
⇒ Anregungsspektren (**excitation spectra**)
- Als Funktion der Temperatur
⇒ Thermische Löschung (**thermal quenching**)
⇒ Glühkurven und Thermolumineszenz (**glow curves and thermoluminescence**)
- Als Funktion der Zeit nach dem Anregungspuls
⇒ Abklingkurven und Zerfallskonstanten (**decay curves and constants**)

4.2.2 Aufbau eines Fluoreszenzspektrometers



Typischer Anregungsbereich: 100 - 1000 nm

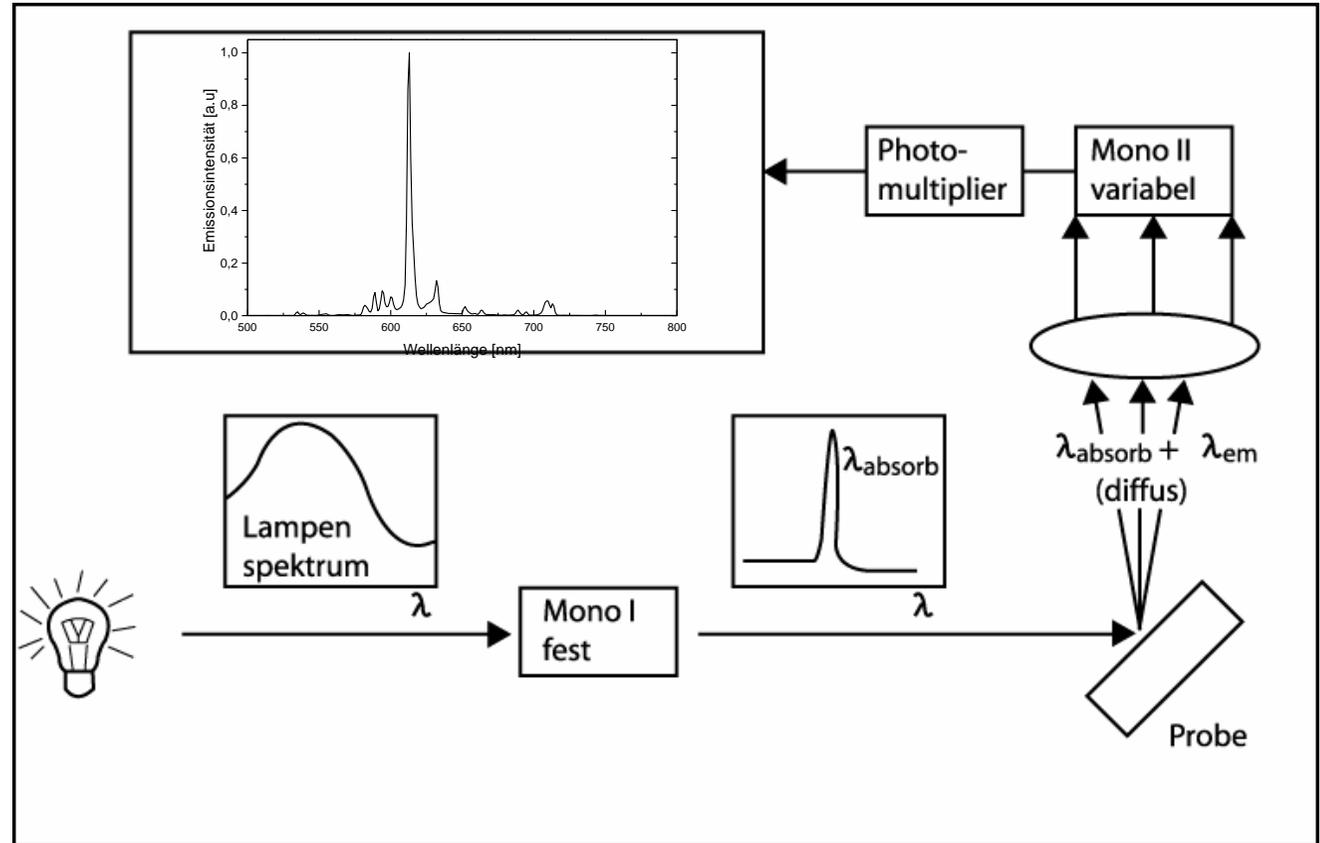
4.2.3 Emissionsspektroskopie

Messung der Intensität als Funktion der Emissionswellenlänge

Mono 1:
Konstant, z. B. 254 nm

Mono 2:
variabel, z. B. von 500 bis 800 nm

Spaltbreite bestimmt die maximale erreichbare optische Auflösung

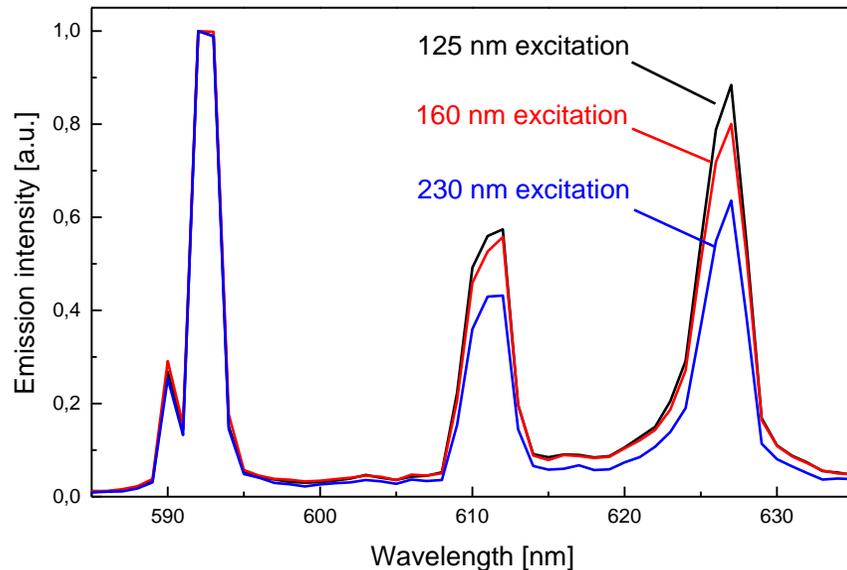


$I(\lambda)$ muss für die Schwankungen der Lichtquelle kompensiert werden , z.B. durch einen Quantenzähler.

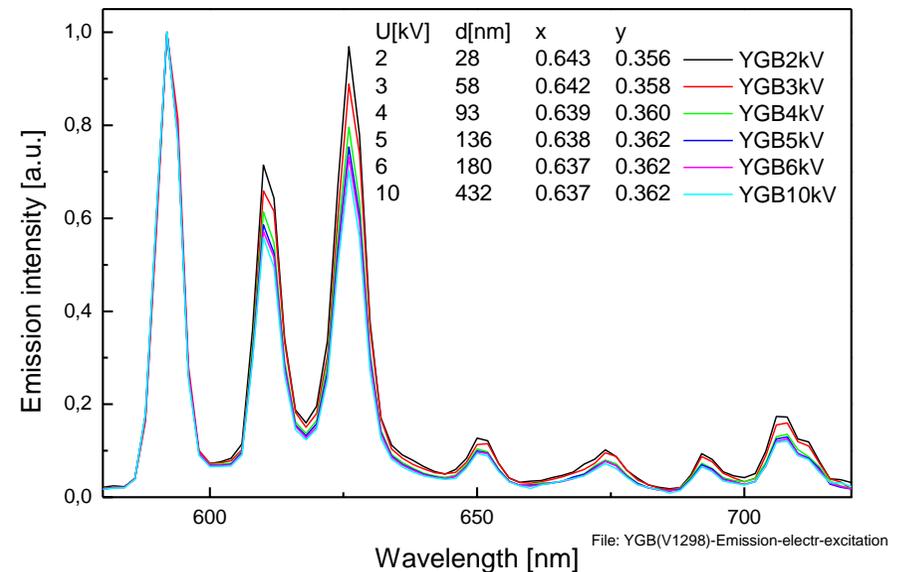
4.2.3 Emissionsspektroskopie

Das Emissionsspektrum einer Probe hängt von der Anregungsenergie ab

**Photolumineszenz
von (Y,Gd)BO₃:Eu**



**Kathodolumineszenz
von (Y,Gd)BO₃:Eu**



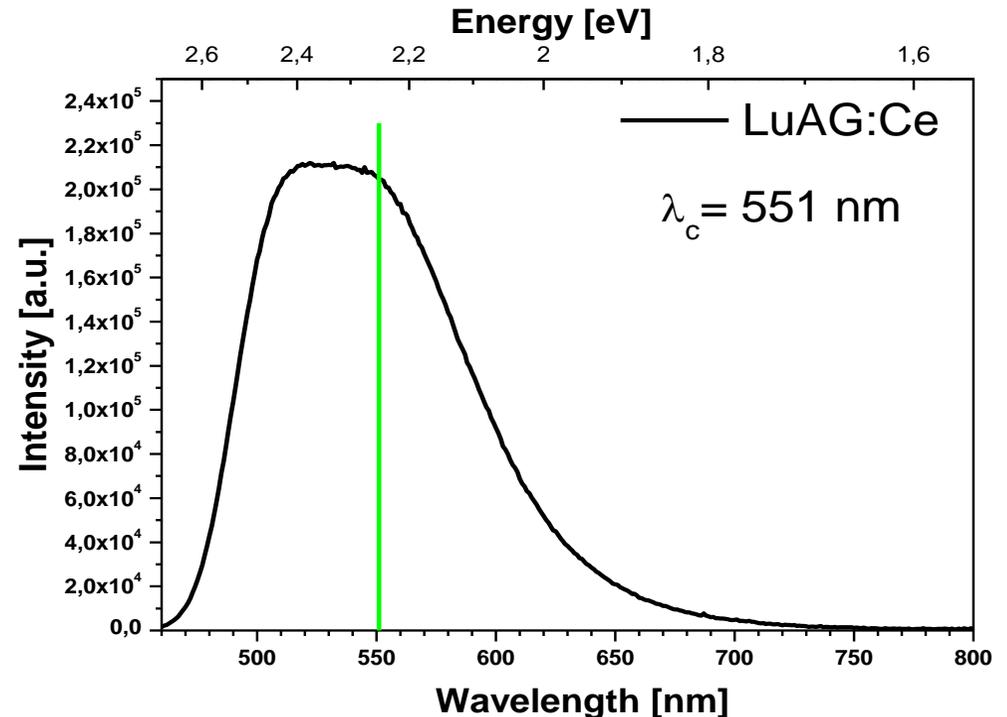
Die Anregungsenergie bzw. -wellenlänge bestimmt die Eindringtiefe der Strahlung bzw. der Elektronen in die Probe, wodurch das Emissionsspektrum beeinflusst werden kann.

4.2.3 Emissionsspektroskopie

Aus dem Emissionsspektrum lassen sich Emissionsmaxima bestimmen und die Schwerpunktwellenlänge berechnen

Dabei handelt es sich um die Wellenlänge λ_c , bei der das Integral eines Emissionsspektrums in zwei gleich große Anteile unterteilt wird. Sie entspricht damit der mittleren Photonenenergie der entsprechenden Spektrums.

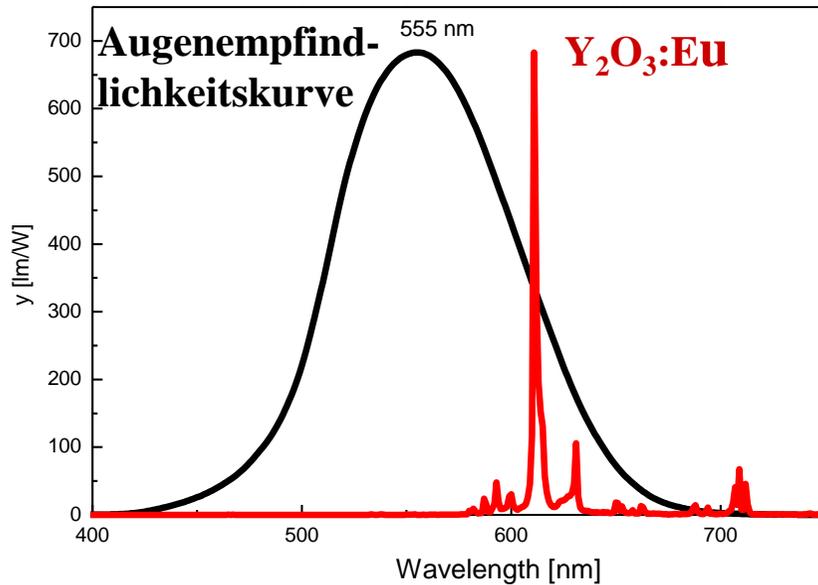
$$\lambda_c = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \lambda \cdot S(\lambda) \cdot d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} S(\lambda) \cdot d\lambda}$$



4.2.3 Emissionsspektroskopie

Aus dem Emissionsspektrum lassen sich auch physiologische Lichtgrößen berechnen

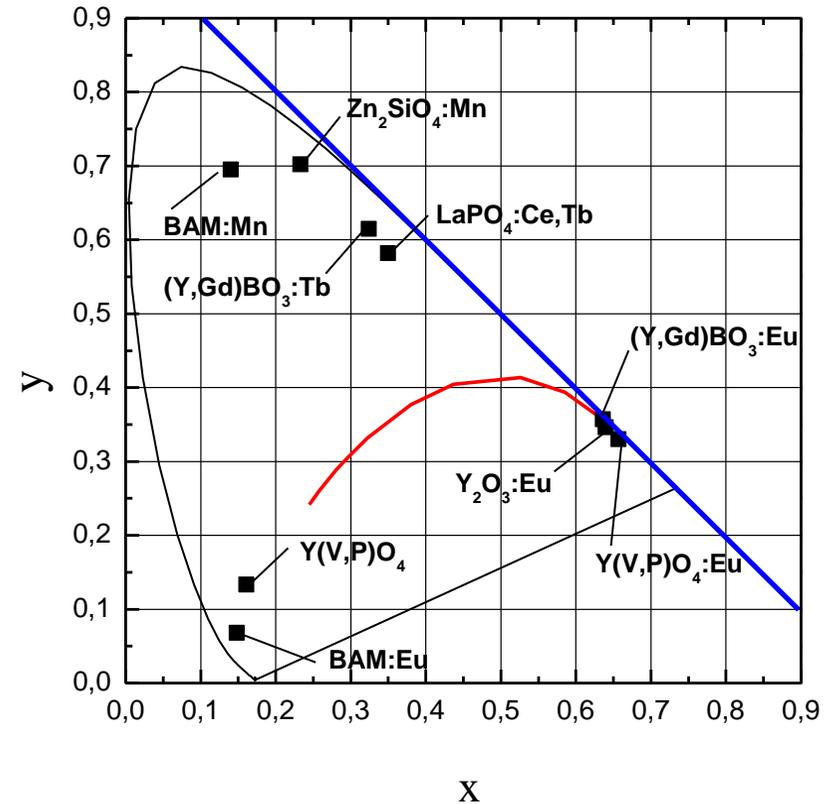
Lumenäquivalent LE [lm/W]



Diese Größen charakterisieren u.a. das Emissionsspektrum von Lichtquellen und Leuchtstoffen

Farbort x, y (CIE 1931)

bzw. Farbort u',v' (CIE 1976)



4.2.3 Emissionsspektroskopie

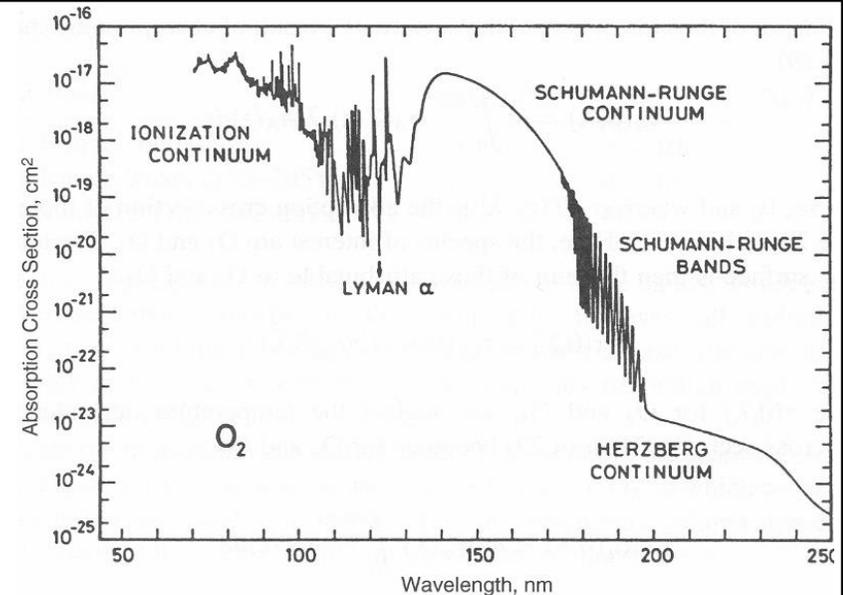
VUV Spektroskopie

Die VUV-Spektroskopie erfordert besondere Geräte, da VUV-Strahlung in Luft durch O_2 und H_2O absorbiert wird. CO_2 wird in C und O_2 gespalten (Verunreinigung von Spiegeln)

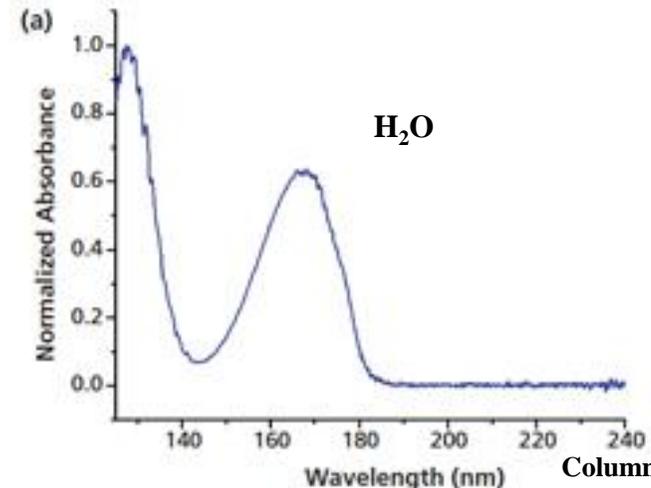
- Lampe (Deuterium), Monochromator und Detektor stehen unter Hochvakuum (10^{-6} mbar)
- die Probenkammer kann zur Vereinfachung des Probenwechsels mit N_2 gespült werden, die Kammer wird über LiF oder MgF_2 Fenster mit dem Restsystem verbunden

MgF_2 : $E_g = 10,8$ eV; 155 nm

LiF: $E_g = 13-14$ eV; 89-95 nm



J. Seinfeld, S. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics*



Column 13 (2017) 9

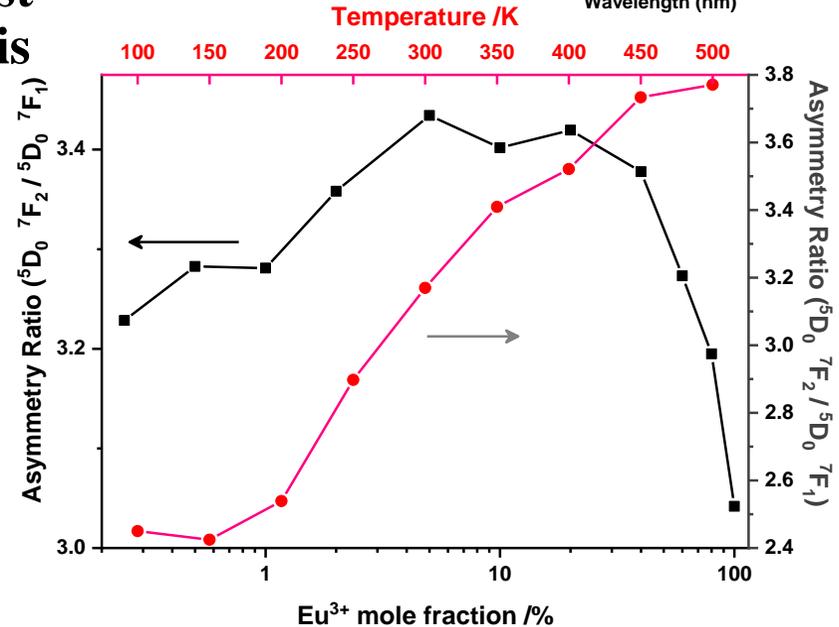
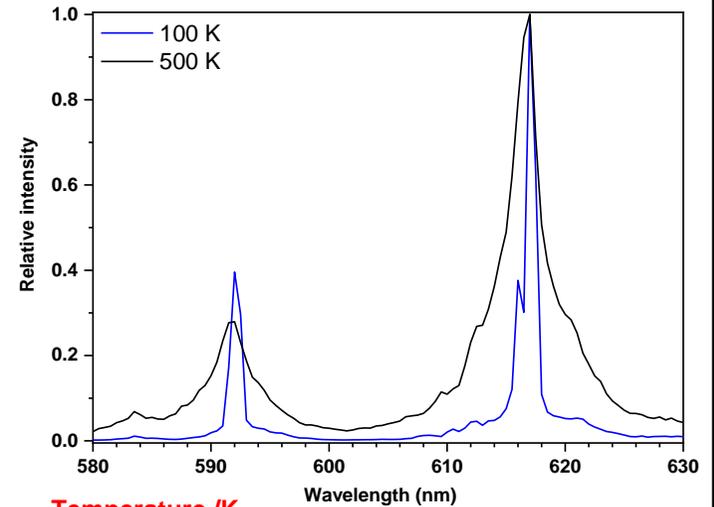
4.2.3 Emissionsspektroskopie

Ermittlung der Lagesymmetrie

Einige Eu^{3+} Emissionsübergänge (z. B. bei ca. 615 nm) sind umso unwahrscheinlicher, je näher die lokale Symmetrie einer Inversionssymmetrie kommt.

Aus dem Intensitätsverhältnis I_{610}/I_{590} lässt sich das sogenannte Asymmetrieverhältnis berechnen – je größer die Zahl desto unsymmetrischer ist die Kristalllage.

Das Verhältnis kann sich abhängig von der Temperatur oder anderen Parametern ändern.

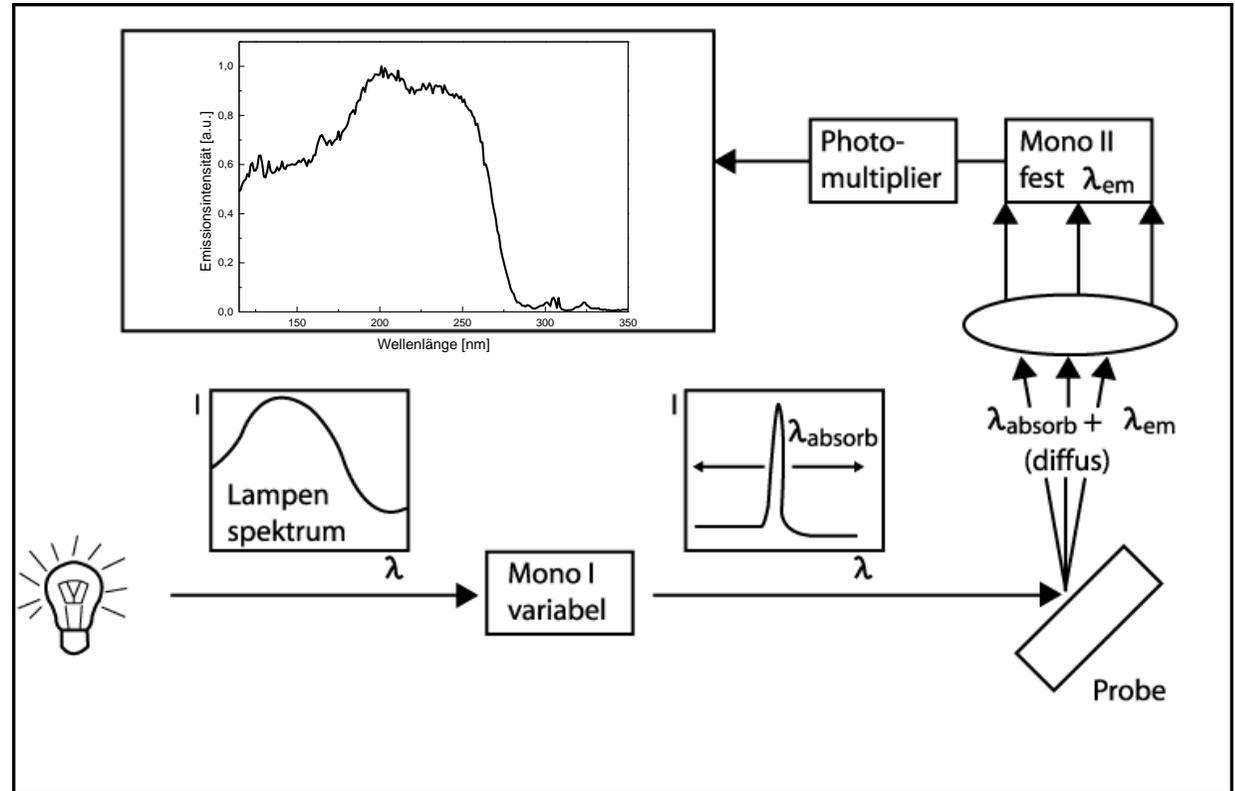


4.2.4 Anregungsspektroskopie

Messung der Intensität als Funktion der Anregungswellenlänge

Mono 1:
variabel, z. B. von 120
bis 400 nm

Mono 2:
konstant, z. B. 611 nm
($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$)



Korrektur des Anregungsspektrums für die Spektrometertransferfunktion (Set)
durch Verwendung von Rhodamin B (konstante Quantenausbeute unterhalb von
etwa 500 nm)

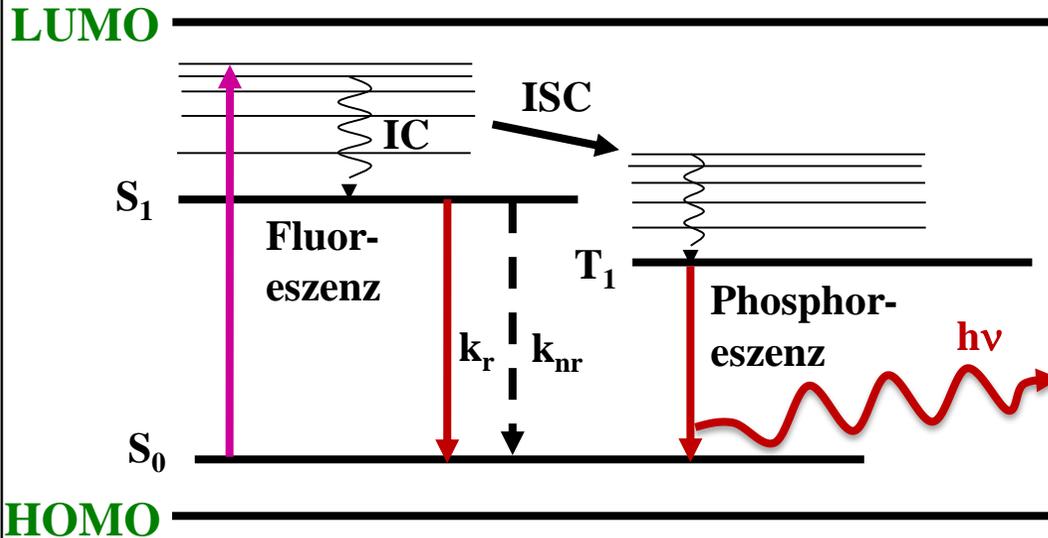
$$I(\lambda_{exc}) = I^{Probe}(\lambda_{exc}) / I^{set}(\lambda_{exc})$$

4.2.5 Quantenausbeute

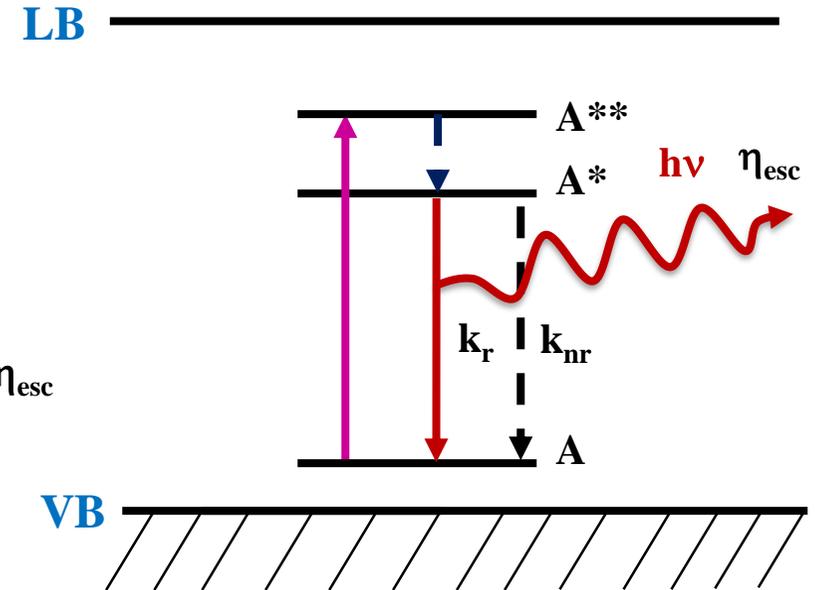
Absorption von Strahlung → angeregte Zustände → Rückkehr in den Grundzustand

Anregungsenergie < E_G des Lösungsmittels oder Wirtskristalls ~ ΔE des optischen Zentrums

Organische Materialien (Luminophore)



Anorganische Material. (Leuchtstoffe)



$$EQA = \frac{\text{Anzahl emittierter Photonen}}{\text{Anzahl absorbierter Photonen}}$$

EQA muss ggf. korrigiert werden bzgl.
 - Absorptionsstärke
 - Brechungsindex

4.2.5 Quantenausbeute

Definitionen

- Die Photolumineszenz-Quantenausbeute (QA bzw. Φ oder QY) lautet:

$$QA = \frac{\text{Anzahl emittierter Photonen}}{\text{Anzahl absorbierter Photonen}}$$

- In der Praxis wird QA meist durch Vergleichsmessungen mit einer Referenzsubstanz, von der die QA bei der Anregungswellenlänge der Messung genau bekannt ist, bestimmt
- Im Idealfall zeigt die Referenzprobe folgende Eigenschaften:
 - Ähnliche Absorptionsstärke A wie die zu untersuchenden Proben bei der untersuchten Anregungswellenlänge
 - Ähnlichkeit der Anregungs- und Emissionsspektren der Proben mit der Referenzprobe, ansonsten muss die Transferfunktion des Spektrometers berücksichtigt werden
 - Ähnlichkeit des Lösungsmittels bzw. der Matrix, weil die Intensität der emittierten Strahlung vom Brechungsindex abhängt, ansonsten muss eine Korrektur angewendet werden
 - Ähnliche Fluoreszenzintensität I , um sicherzustellen, dass beide Messungen innerhalb des linearen Bereichs der Instrumentenfunktion liegt.

$$\frac{QY^u}{QY^s} = \frac{I^u}{I^s} \times \frac{n^2(u)}{n^2(s)}$$

4.2.5 Quantenausbeute

Relativmethode zur Bestimmung der Quantenausbeute (Rel. zu einer Referenz)

Typische Referenzmaterialien, z.B. für 254 nm Anregung sind FL-Leuchtstoffe

Spektralbereich	Material	Quantenausbeute bei 254 nm
UV-B	LaPO ₄ :Ce	90%
UV-A	BaSi ₂ O ₅ :Pb	88%
Blau	BaMgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu	89%
Grün	Zn ₂ SiO ₄ :Mn	80%
Rot	Y ₂ O ₃ :Eu	84%

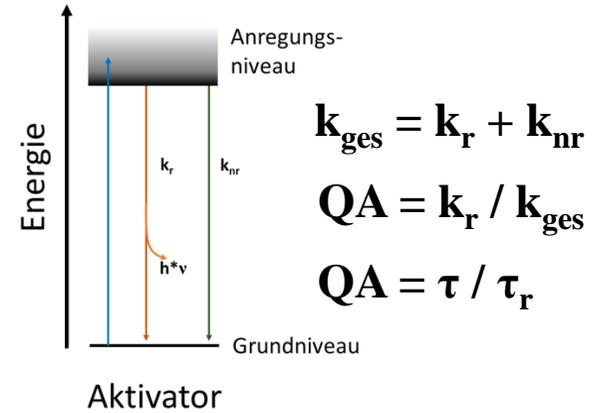
Zur Bestimmung der Quantenausbeute wird das Integral I des Emissionsspektrums, welches proportional zur Zahl der emittierten Photonen ist, und der Reflexionsgrad der Probe sowie der Referenz bei der Anregungswellenlänge λ_{exc} bestimmt

$$\Phi_{\text{Probe}, \lambda_{\text{exc}}} = \Phi_{\text{Referenz}, \lambda_{\text{exc}}} \cdot \frac{\int I_{\text{Probe}} d\lambda - \int I_{\text{Schwarzstandard}} d\lambda}{\int I_{\text{Referenz}} d\lambda - \int I_{\text{Schwarzstandard}} d\lambda} \cdot \frac{1 - R_{\text{Referenz}, \lambda_{\text{exc}}}}{1 - R_{\text{Probe}, \lambda_{\text{exc}}}}$$

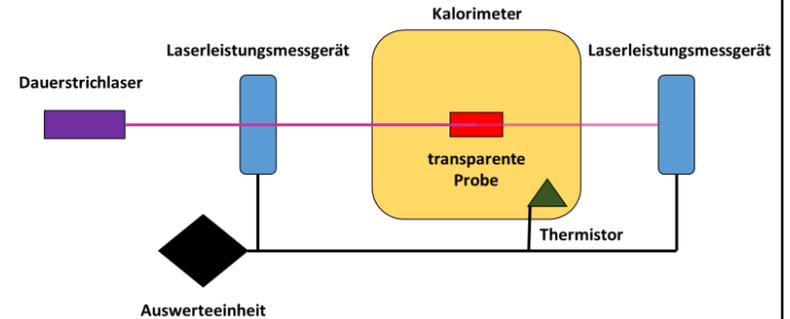
4.2.5 Quantenausbeute

Absolutmethoden zur Bestimmung der Quantenausbeute

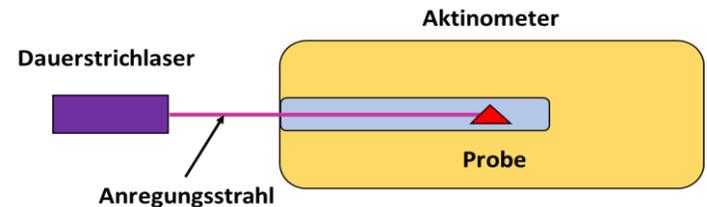
• **Interne Quantenausbeute:** **Abklingzeit**



• **Externe Quantenausbeute:** **Kalorimetrisch**

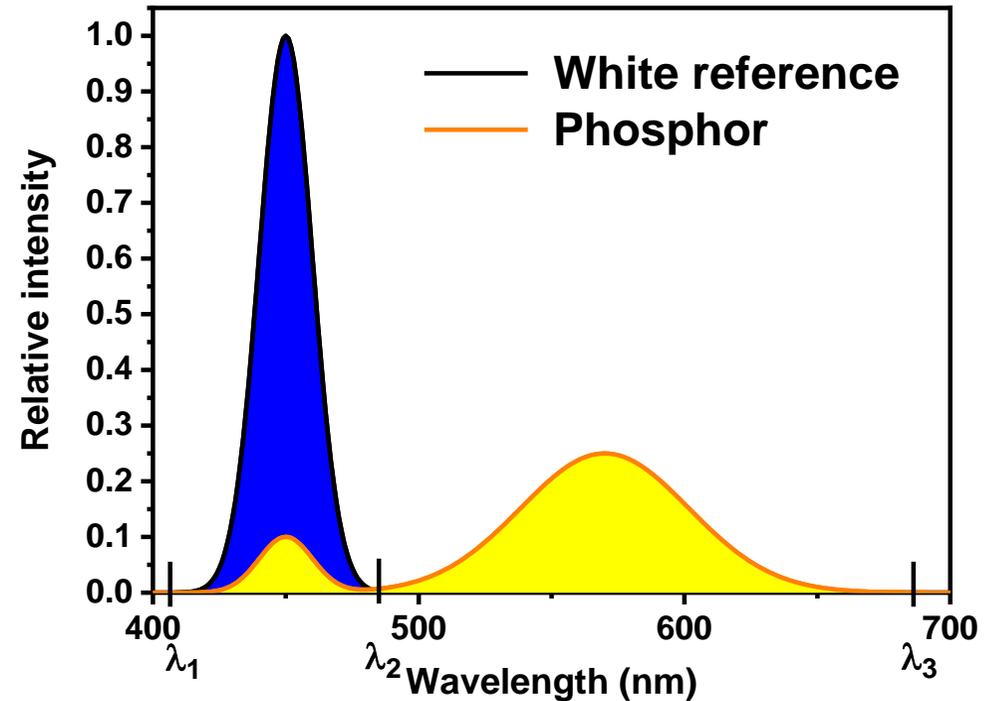
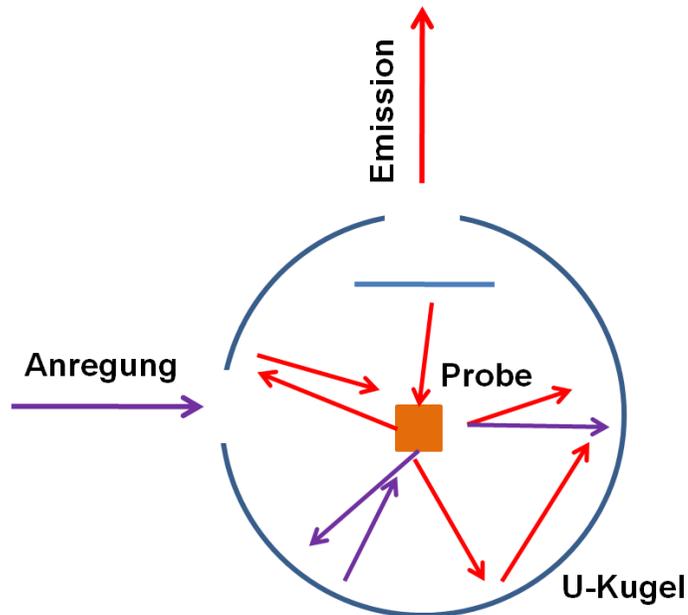


• **Externe Quantenausbeute:** **Aktinometrisch**



4.2.5 Quantenausbeute

Externe Quantenausbeute: Absolutmethode in der Integrationskugel



$$EQA_{\text{Probe}} = \frac{nE}{nA} = \frac{\int_{\lambda_2}^{\lambda_3} \frac{\lambda}{hc} [I_{\text{Emission}}^{\text{Probe}}(\lambda) - I_{\text{Emission}}^{\text{Referenz}}(\lambda)] d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{\lambda}{hc} [I_{\text{Anregung}}^{\text{Referenz}}(\lambda) - I_{\text{Anregung}}^{\text{Probe}}(\lambda)] d\lambda}$$

4.2.5 Quantenausbeute

Absolutmethode über die Lebensdauer des angeregten Zustandes

- Die Quantenausbeute QA kann kinetisch definiert werden, wobei k_r die Geschwindigkeitskonstante für den strahlenden Übergang und Σk_i die Summe der Geschwindigkeitskonstanten aller Prozesse ist, welche den angeregten Zustand entleeren
 - Die Abklingzeit des strahlenden Übergangs τ_r ist umgekehrt proportional zu k_r
 - Die beobachtete Lebensdauer τ ist umgekehrt proportional zu Σk_i
 - Die beobachtete Lebensdauer τ , ist die durchschnittliche Zeit, in welcher sich das Molekül bzw. der Aktivator im angeregten Zustand befindet
- ⇒ Die Lebensdauer τ ist proportional zur Quantenausbeute QA
- ⇒ Diese kann als interne Quantenausbeute IQA des Aktivators aufgefasst werden

$$QA = \frac{k_r}{\sum_i k_i}$$

$$\tau_r = \frac{1}{k_r}$$

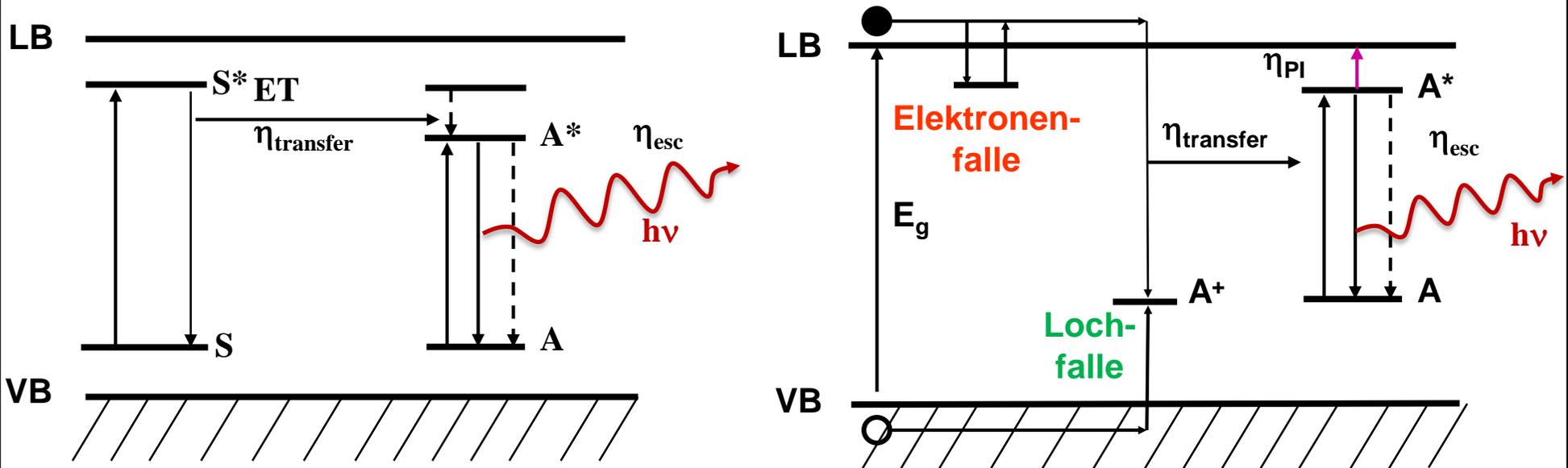
$$\tau = \frac{1}{\sum_i k_i}$$

$$QA = \frac{\tau}{\tau_r}$$

4.2.5 Quantenausbeute

Anregung mit VUV- oder EUV-Strahlung

Anregungsenergie $\sim \Delta E$ des Sensibilisators oder E_G der Wirtsmatrix / Lösungsmittel



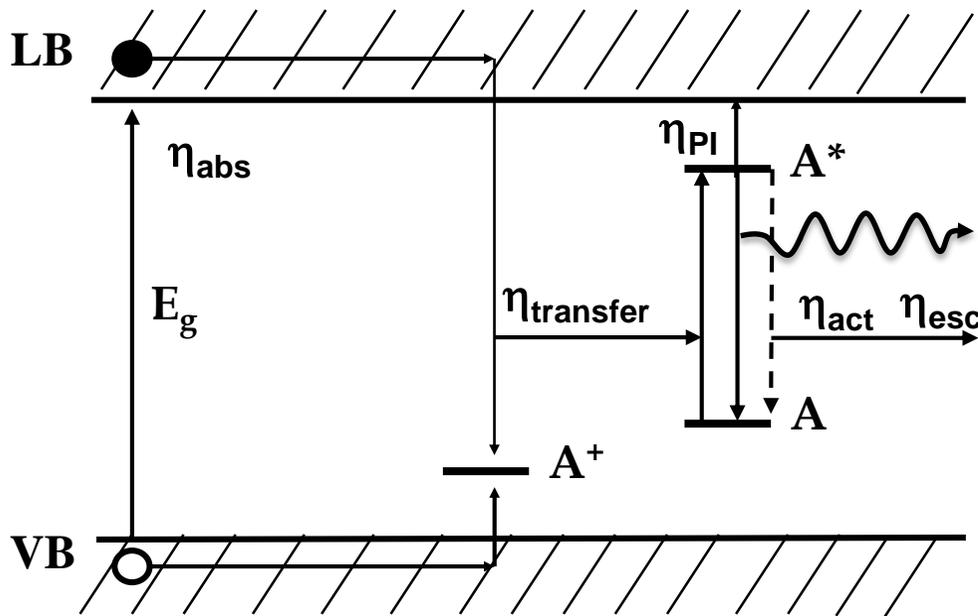
$$\eta_{total} = \eta_{act} * \eta_{transfer} * \eta_{esc} * (1 - \eta_{PI}) \text{ mit PI = Photoionisation}$$

η_{total} = Externe Quantenausbeute (EQA) oder Externe Quanteneffizienz (EQE)

η_{act} = Interne Quantenausbeute (IQA) oder Interne Quanteneffizienz (IQE)

4.2.5 Quantenausbeute

Verluste (Löschung der Lumineszenz) können durch den Aktivator (IQA↓) und/oder der Wirtsmatrix verursacht werden (EQA↓)



Interne Quantenausbeute (-effizienz)

$$\begin{aligned} \text{IQA} &= \eta_{act} \\ &= k_r / (k_r + k_{nr}) \\ &= \tau / \tau_r \end{aligned}$$

mit $1/(k_r + k_{nr}) = \tau$ und $k_r = 1/\tau_r$
(umgekehrt proportional zur Anklingzeit)

**Bestimmung des Emissionsspektrums
(Fluoreszenzspektrometer)**

Externe Quantenausbeute (-effizienz)

$$\begin{aligned} \text{EQA} &= N_{hv(emitted)} / N_{hv(absorbed)} \\ &= \eta_{transfer} * \eta_{act} * \eta_{esc} * (1 - \eta_{PI}) * \dots \end{aligned}$$

(Keine Korrelation zur Abklingzeit!)

**Aufnahme des Emissionsspektrums
(Ulbrichtkugel)**

Lichtausbeute (Fluoreszenzintensität)

$$\text{LA} = \text{EQA} * \eta_{abs}$$

(Keine Korrelation zur Abklingzeit!)

**Absorption über das Reflexionsspektrum und mit
Hilfe der Kubelka-Munk-Funktion (Ulbrichtkugel)**

4.2.5 Quantenausbeute

Vergleich: Interne Quantenausbeute (IQA) vs. Externe Quantenausbeute (EQA)

Interne Quantenausbeute (-effizienz)

Effizienz eines Lumineszenzzentrums

Mikroskopische Sicht

Bestimmung der Abklingzeit

Fluoreszenzspektrometer

Unabhängig von der Probengeometrie

$$IQA = \frac{\tau}{\tau_r}$$

Externe Quantenausbeute (-effizienz)

Effizienz einer leuchtenden Substanz / Lösung

Makroskopische Sicht

Aufnahme des Emissionsspektrums

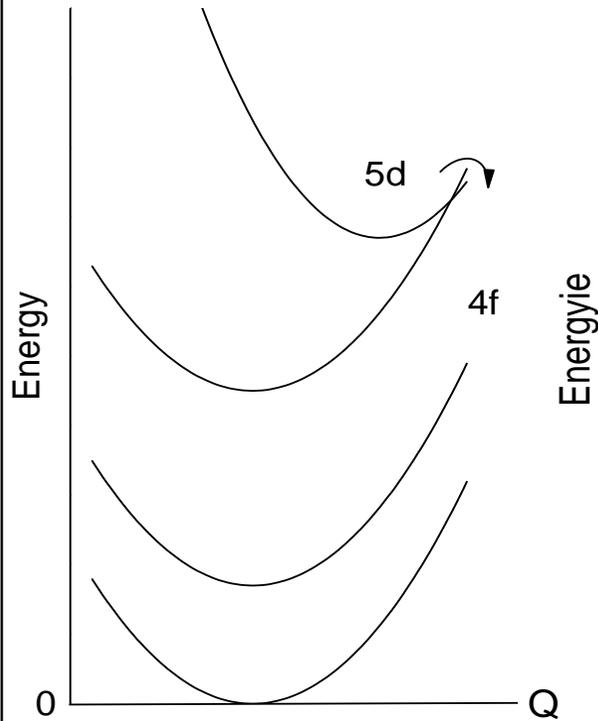
Ulbricht- bzw. integrierende Kugel

Abhängig von der Probengeometrie durch Reabsorptionsphänomene

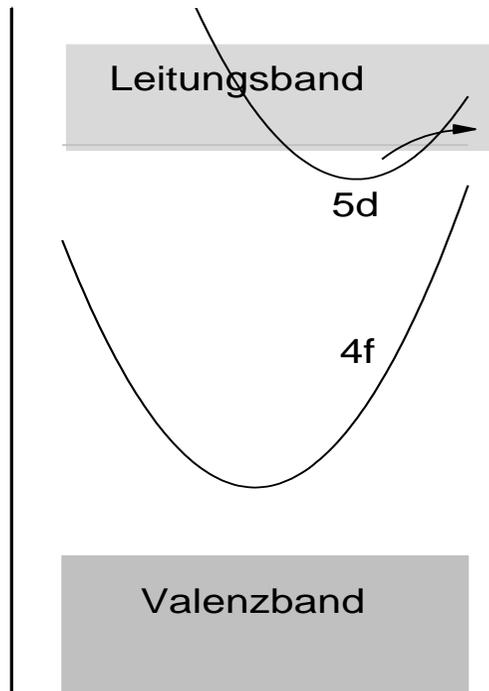
$$EQA = \frac{\text{Anzahl emittierter Photonen}}{\text{Anzahl absorbierter Photonen}}$$

4.2.5 Quantenausbeute

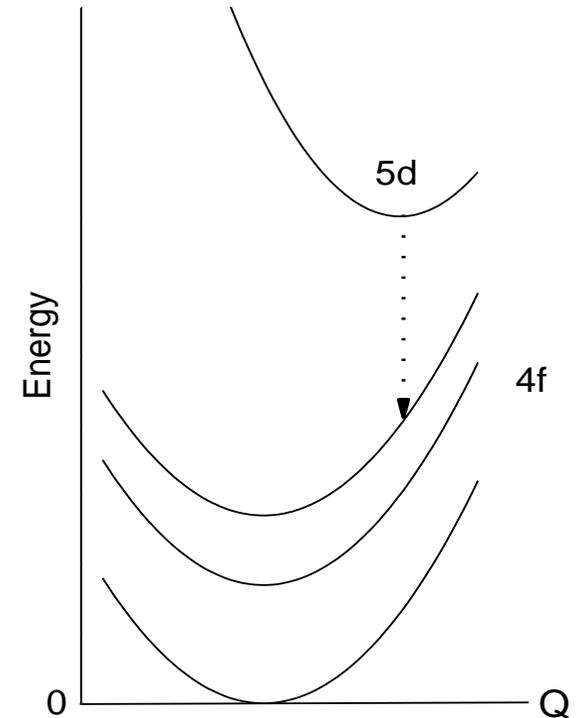
Einige Mechanismen, die zur Löschung der Lumineszenz führt



Thermisch aktiviertes
“Intersystem crossing” (IC)



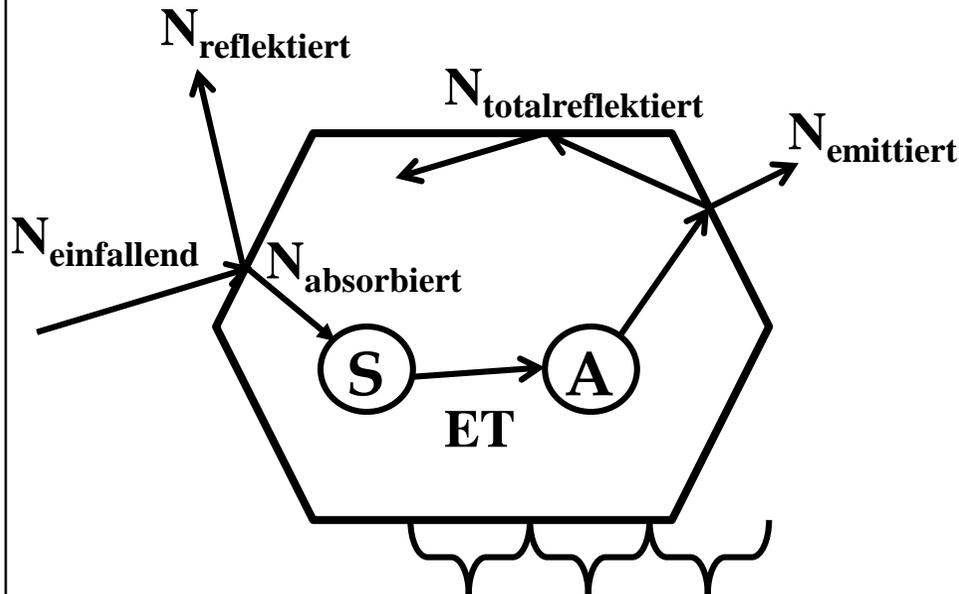
Thermisch aktivierte Ionisierung
ins Leitungsband (PI)



Multiphononen -Relaxation
(vor allem bei Ln^{3+} Ionen)

4.2.6 Lichtausbeute

Lichtkonversion an einem Leuchtstoffpartikel



$$A = (1-R) \quad \underbrace{\eta_{tr} \quad \eta_{act} \quad \eta_{esc}}_{EQA}$$

$$LA = EQA * A = EQA * (1-R)$$

$$[0 \dots 1]$$

Externe Quantenausbeute EQA

$$EQA = N_{emittiert} / N_{absorbiert}$$

Absorption A

$$A = N_{absorbiert} / N_{einfallend}$$

Reflexionsgrad R

$$R = 1 - A \quad (\text{Transmission } T = 0)$$

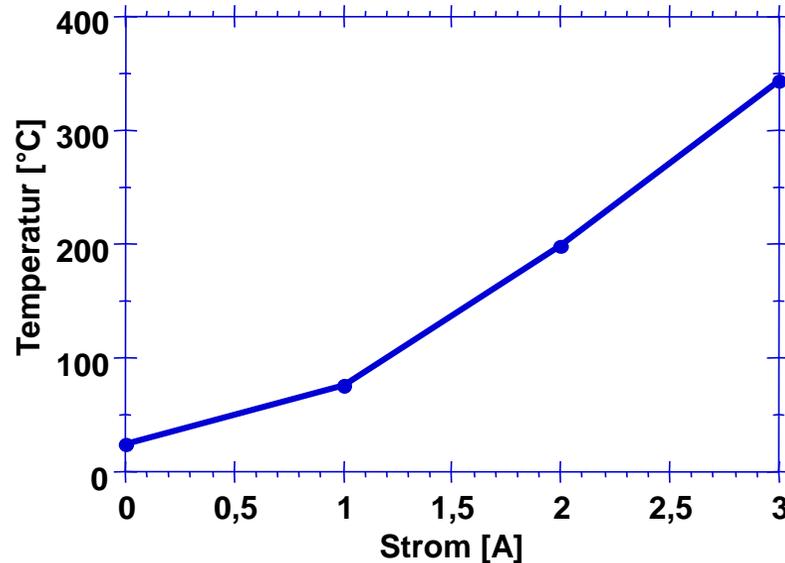
Lichtausbeute LY

$$LA = \frac{N_{emittiert}}{N_{einfallend}} = \frac{N_{emittiert}}{N_{absorbiert}} * \frac{N_{absorbiert}}{N_{einfallend}}$$

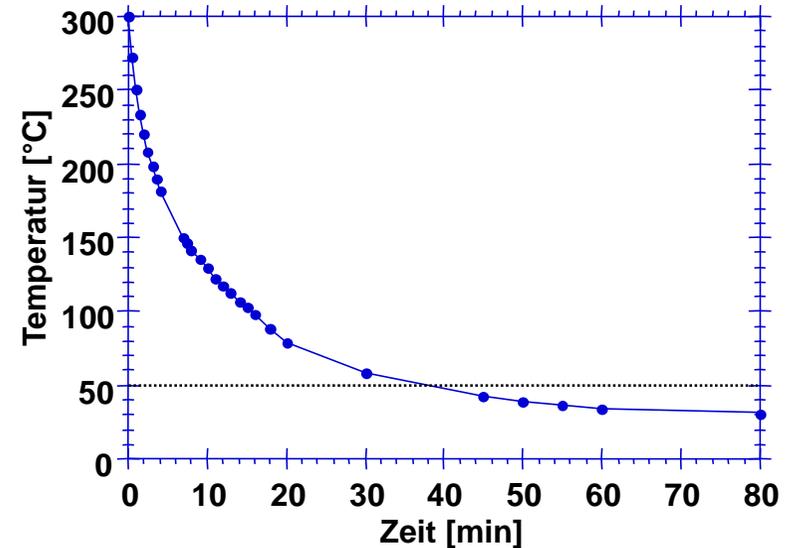
4.2.7 Temperatur aufgelöste Spektroskopie

Aufheiz- und Abkühlverhalten des Probenhalters

Aufheizcharakteristik



Abkühlcharakteristik



Heizen der Probe

N_2 -Spülung kühlt die Probe ab

⇒ **eigentliche Probentemperatur ist
5-10 °C unter dem gemessenen Wert**

Kühlen der Probe

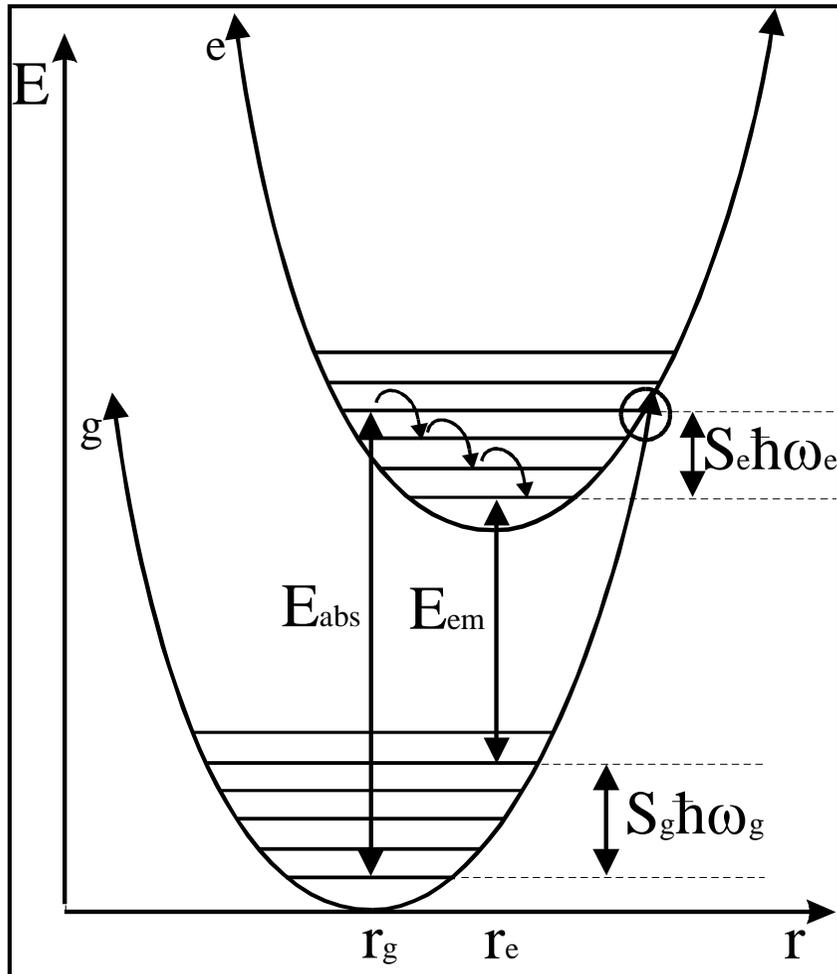
< 0 °C: H_2O Resublimation

< -78 °C: CO_2 Resublimation

⇒ **Zusatzabsorption im VUV-Bereich**

4.2.7 Temperatur aufgelöste Spektroskopie

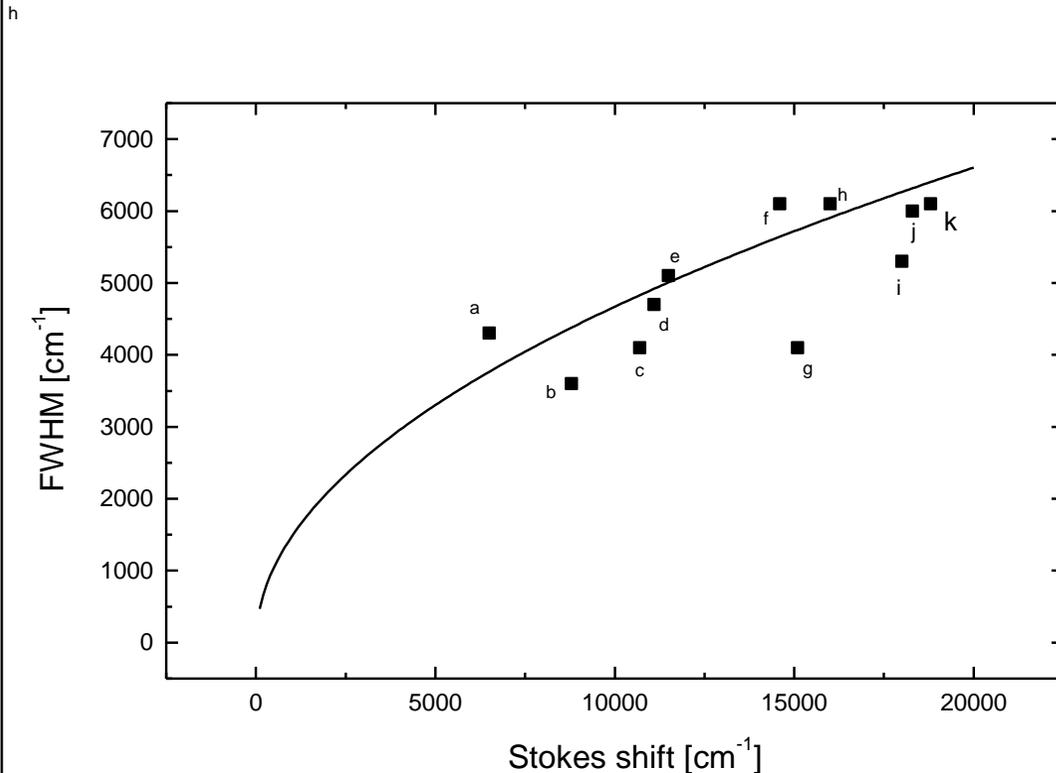
Thermische Löschung der Lumineszenz („Thermal quenching“)



- **Stokes Shift**
Energieabstand zwischen
Absorptions- und Emissionsband
 $S = S_e h \omega_e + S_g h \omega_g$
- **Halbwertsbreite der Emissionsbande**
 $\text{FWHM} \sim \sqrt{S}$
- **Thermisches Quenching nimmt mit steigendem $\Delta R = r_e - r_g$ ab**
- **ΔR hängt von der Aktivator-Wirtsgitter Wechselwirkung ab**

4.2.7 Temperatur aufgelöste Spektroskopie

Thermische Löschung von Lumineszenzprozesse: FWHM als f(Stokes Shift)



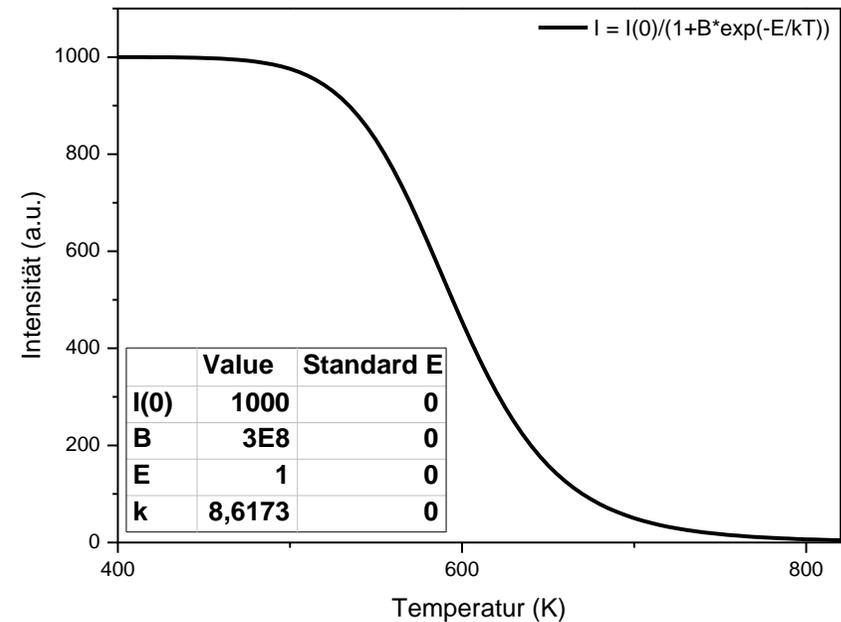
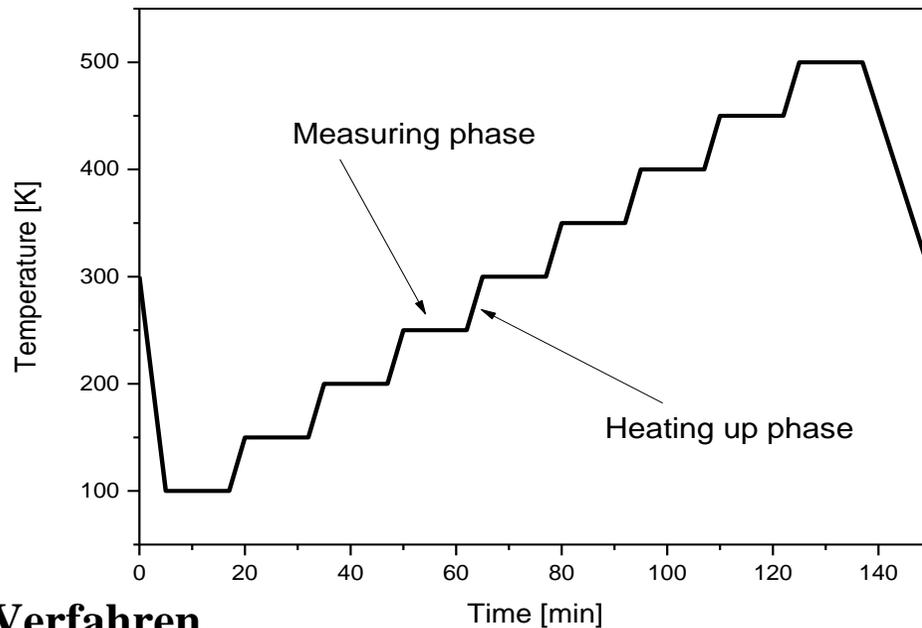
- a **Ba₂MgGe₂O₇:Bi**
- b **Ca₃Si₂O₇:Pb**
- c **LaOCl:Bi**
- d **BaLaYB₉O₁₆:Sb**
- e **Y₂Si₂O₇:Bi**
- f **CaZrB₂O₆:Pb**
- g **LaOCl:Sb**
- h **CaWO₄**
- i **SrLaBO₄:Pb**
- j **YTaO₄:Nb**
- k **CaMgSi₂O₆:Ti**

Thermische Löschung



4.2.7 Temperatur aufgelöste Spektroskopie

Thermische Löschexperimente \Rightarrow Intensität / Integral als $f(T)$



Verfahren

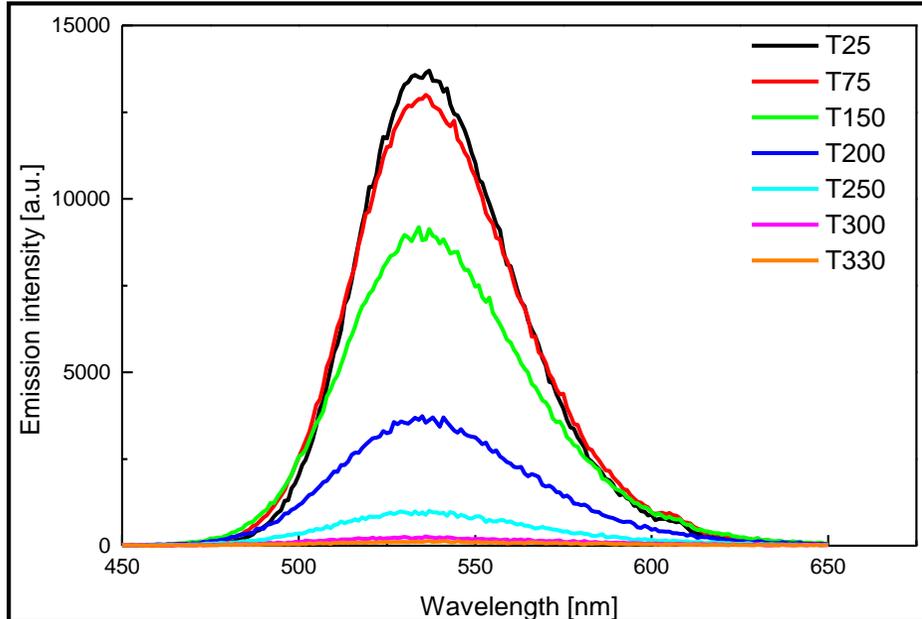
- **Schrittweises Aufheizen zur Temperatur T**
- **Messung der Emissionsspektrum bei der Anregungswellenlänge λ_{exc}**
- **Auftragung der Integrale und/oder der Peakintensität als Funktion der Temperatur**
- **Anpassung der Löschkurve mit Hilfe der folgenden Gleichung**

$$I(T) = A_0 + I_0 / (1 + B \exp(-\Delta E / kT)) \quad \text{„Struck-Fonger-Modell“}$$

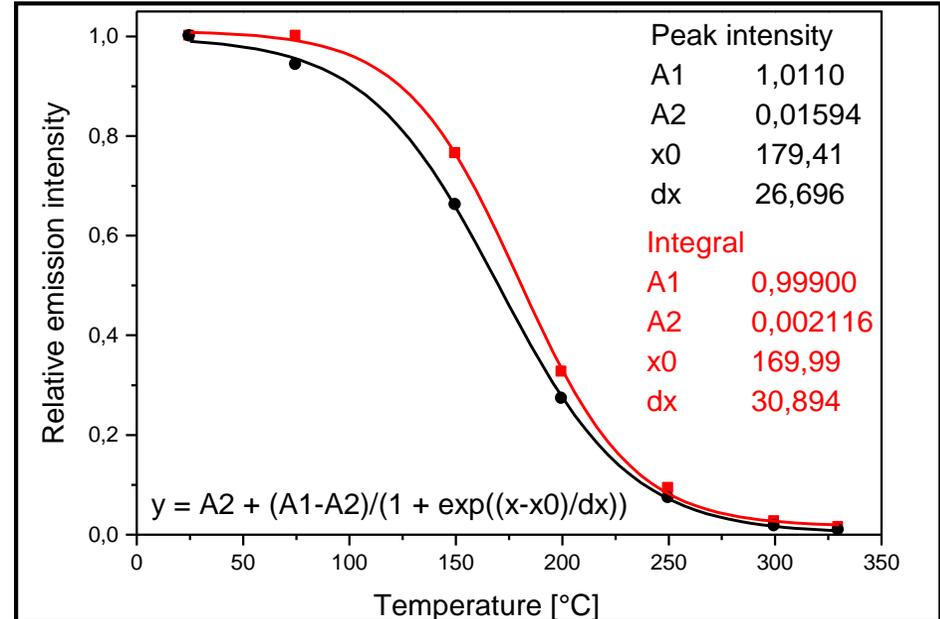
4.2.7 Temperatur aufgelöste Spektroskopie

Am Beispiel von $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$

Emissionsspektrum (460 nm Anregung)



Emissionsintensität

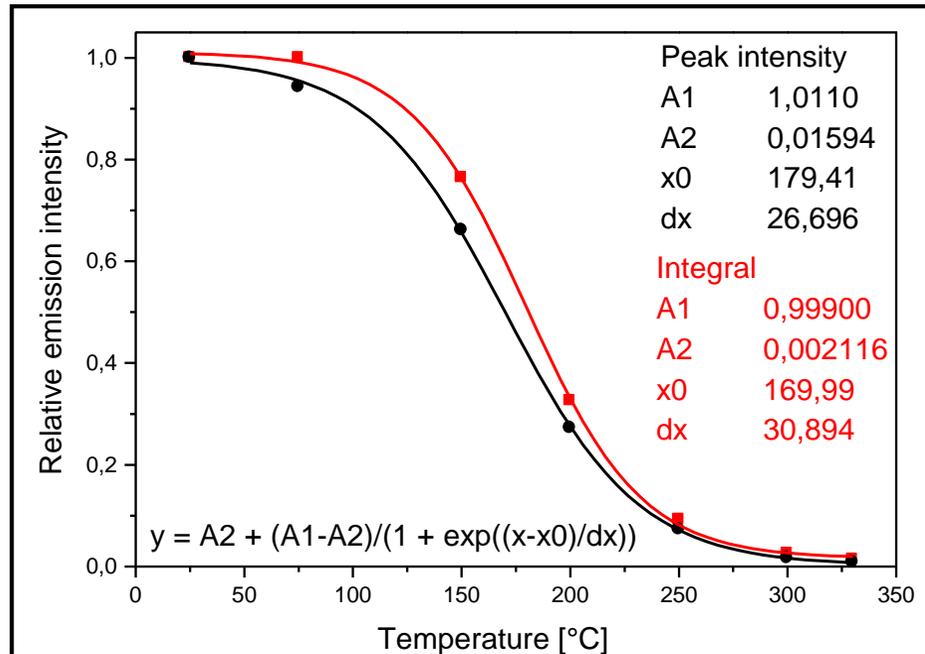


- $T_{1/2}$ = Temperatur, bei der die Quantenausbeute eines Leuchtstoffs auf 50% des Tieftemperaturwerts abgesunken ist (bei $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ ~ 170 °C)
- Bei vielen technisch bedeutsamen Leuchtstoffen nimmt die Quantenausbeute erst ab 100 - 150 °C merklich ab

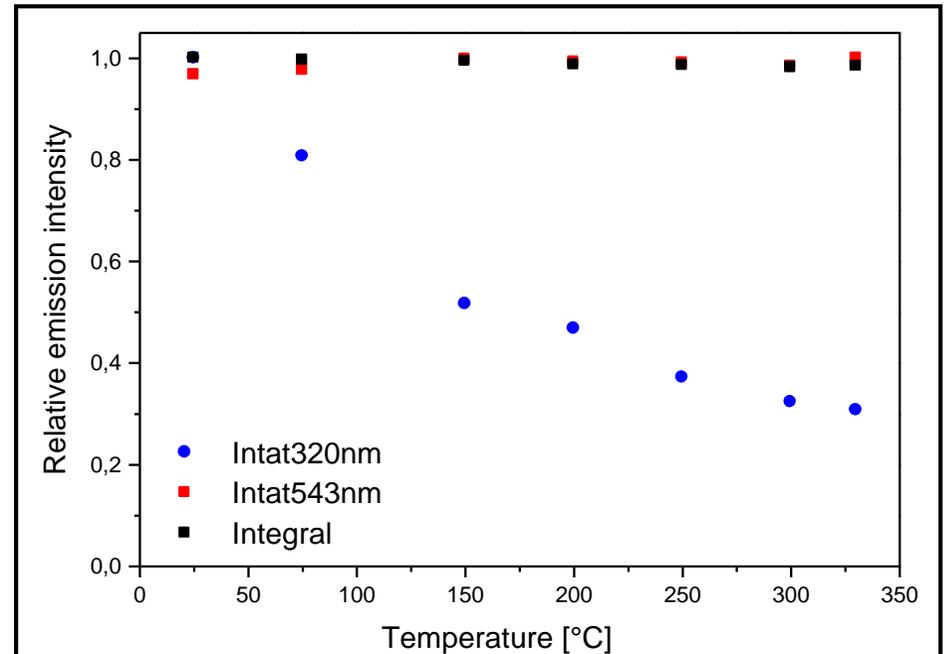
4.2.7 Temperatur aufgelöste Spektroskopie

Vergleich zwischen einem Linien- und einem Bandenemitter

SrGa₂S₄:Eu (460 nm Anregung)

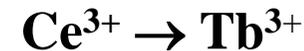


LaPO₄:Ce,Tb (254 nm Anregung)



Also temperatur aufgelöste Spektren zur Untersuchung von

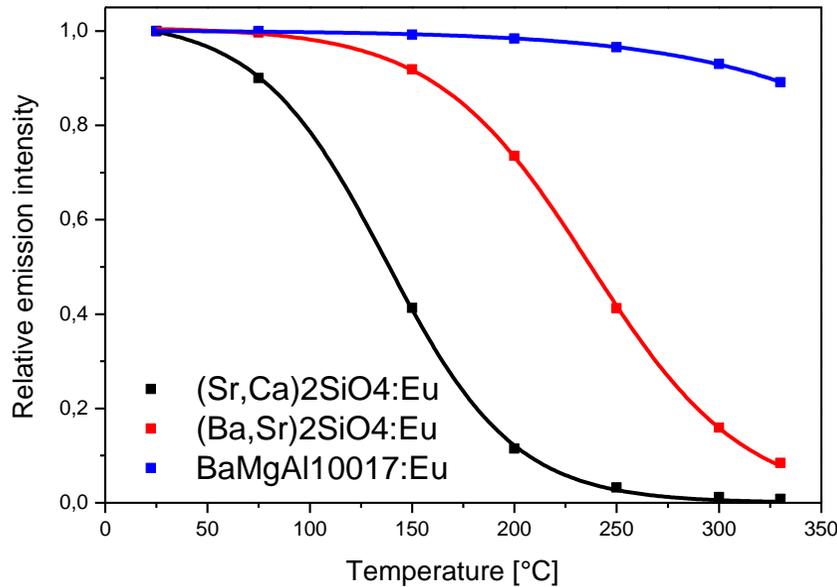
- thermischer Löschung der Lumineszenz
- Energietransfer, z.B. in LaPO₄:Ce,Tb



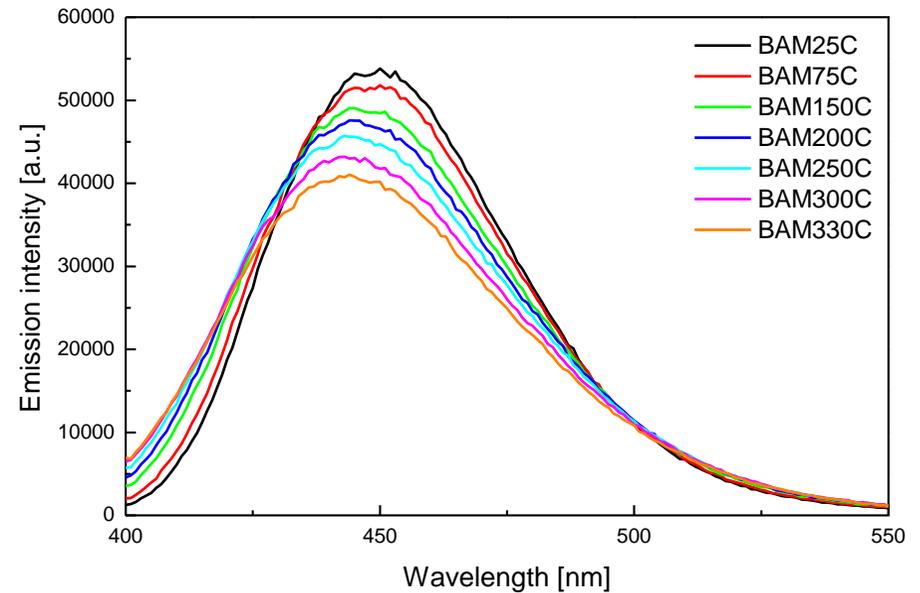
4.2.7 Temperatur aufgelöste Spektroskopie

Thermische Löschung von Eu^{2+} Leuchtstoffen

Lichtausbeute als Funktion der Temperatur



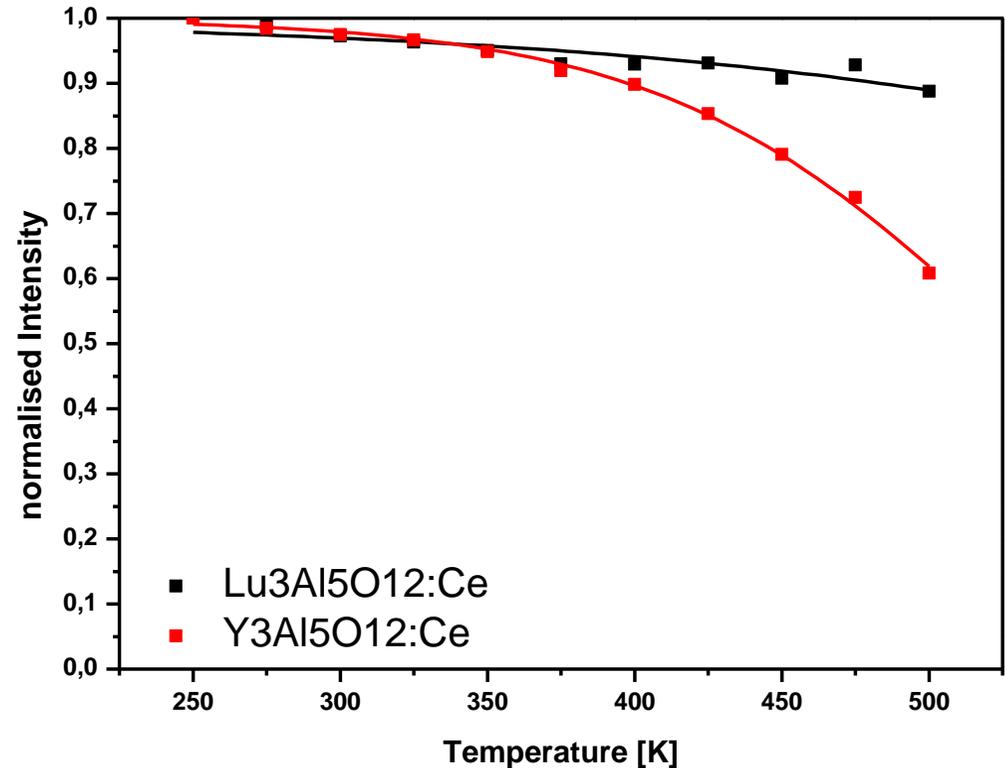
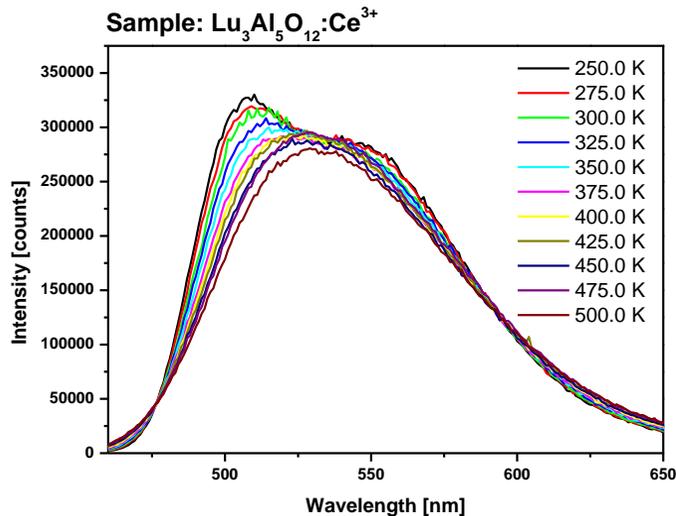
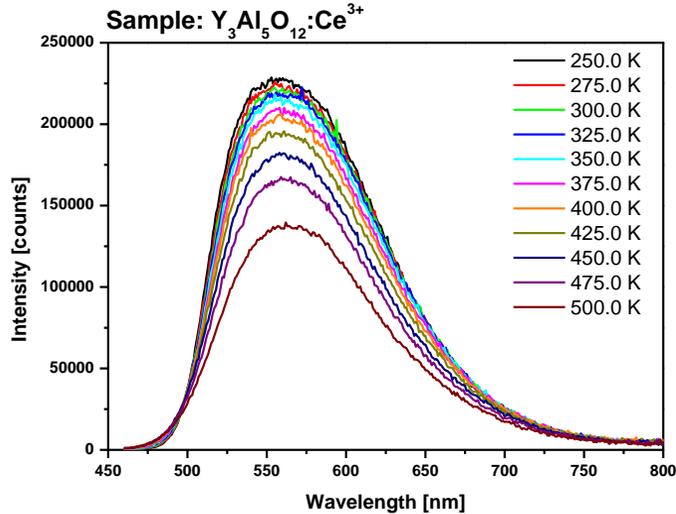
Spektrale Breite der Emissionsbande von BaMgAl₁₀O₁₇:Eu als Funktion von T



Stokes Shift: $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu} < (\text{Ba,Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu} < (\text{Sr,Ca})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$
Thermische Löschung: $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu} < (\text{Ba,Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu} < (\text{Sr,Ca})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$

4.2.7 Temperatur aufgelöste Spektroskopie

Thermische Löschung von Ce^{3+} Leuchtstoffen



Stokes Shift:

$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce} < \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$

Thermische Löschung:

$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce} < \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$

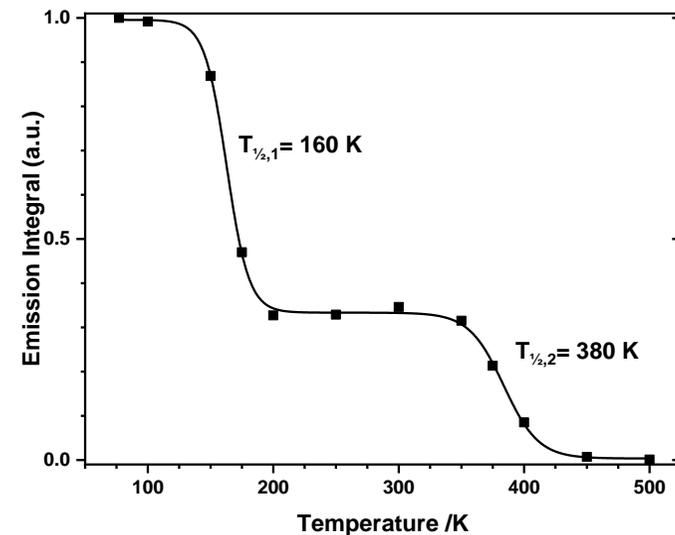
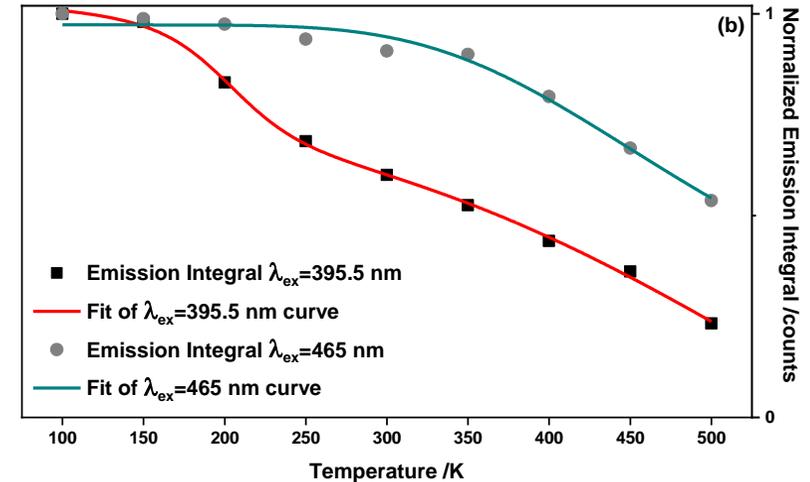
Re-Absorption führt zu einer Farbpunktverschiebung!

4.2.7 Temperatur aufgelöste Spektroskopie

Spezialfälle

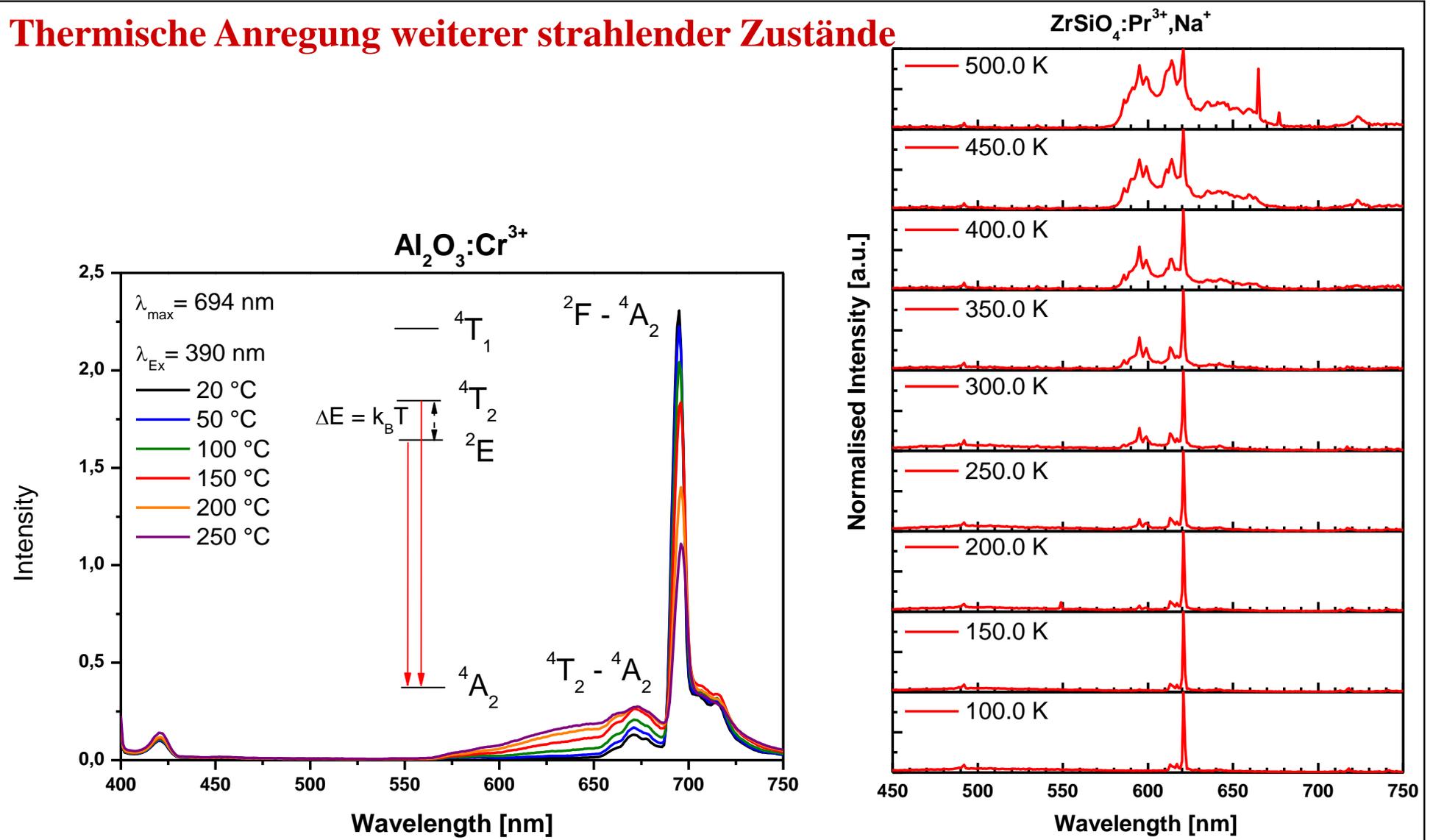
- Gleichzeitige Anregung über die Bandlücke und direkte Anregung des Aktivators kann zu einem bisigmoidalen Verlauf führen
- Gleichzeitige Emission von zwei Aktivatoren im gleichen Wellenlängenbereich kann ebenfalls zu einem bisigmoidalen Verlauf führen
- Die Kurve kann durch gewichtete Addition zweier Fittingfunktionen angepasst werden. Es werden zwei $T_{1/2}$ Werte erhalten

$$I_{\text{total}}(T) = A \cdot I_1(T) + (1-A) \cdot I_2(T)$$



4.2.7 Temperatur aufgelöste Spektroskopie

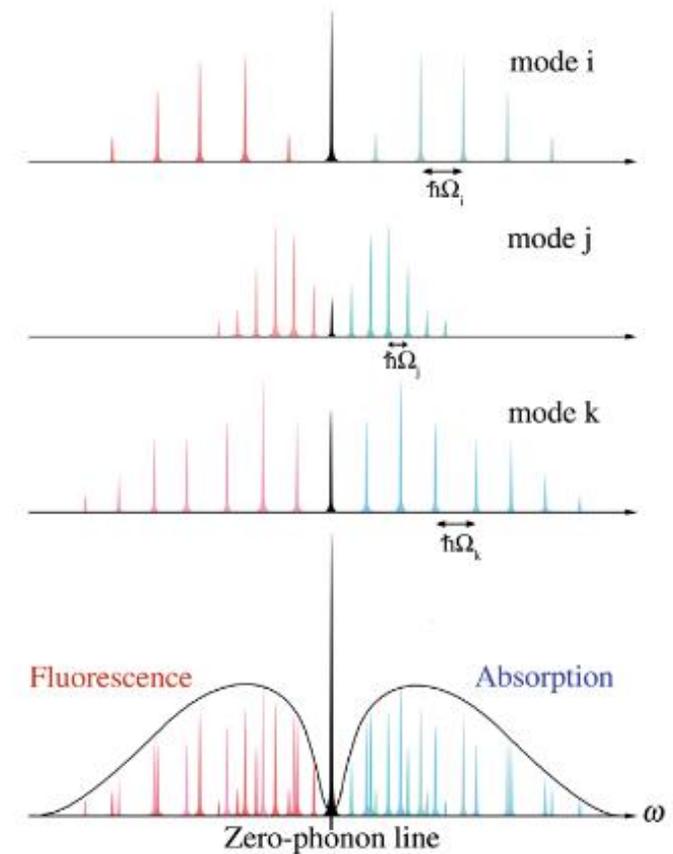
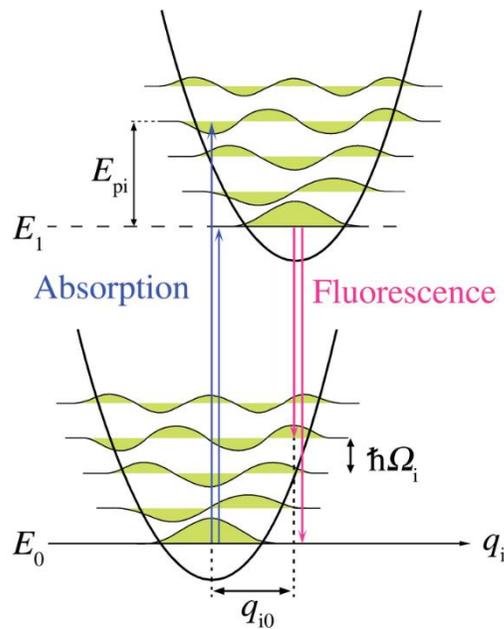
Thermische Anregung weiterer strahlender Zustände



4.2.7 Temperatur aufgelöste Spektroskopie

Null-Phononen-Linie

Je höher die Temperatur, desto mehr beeinflussen Gitterschwingungen (Phononen) die Lumineszenz eines Materials – statt einer Linie tritt eine Bande auf

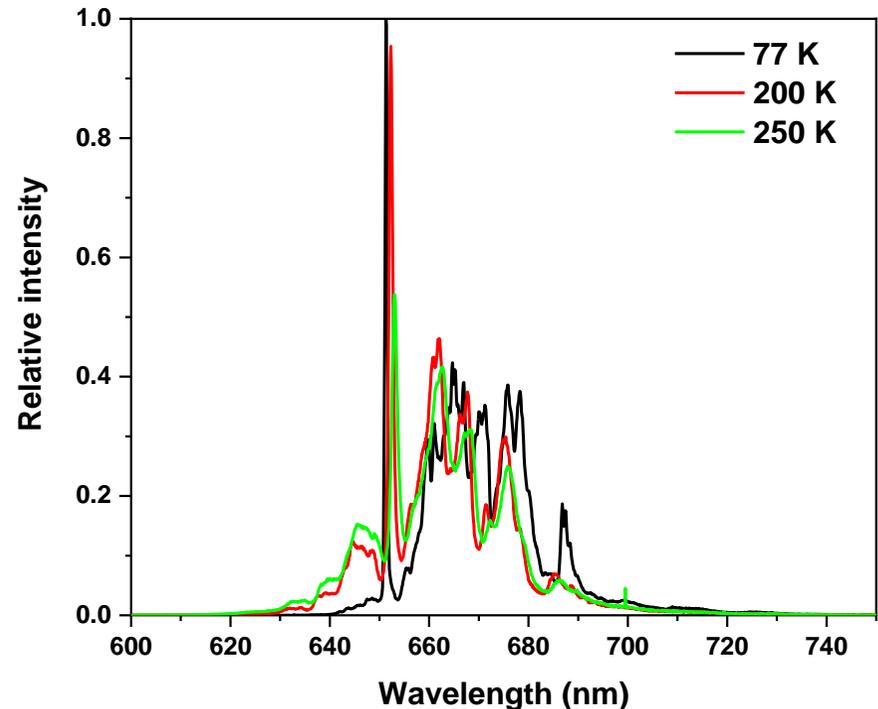


4.2.7 Temperatur aufgelöste Spektroskopie

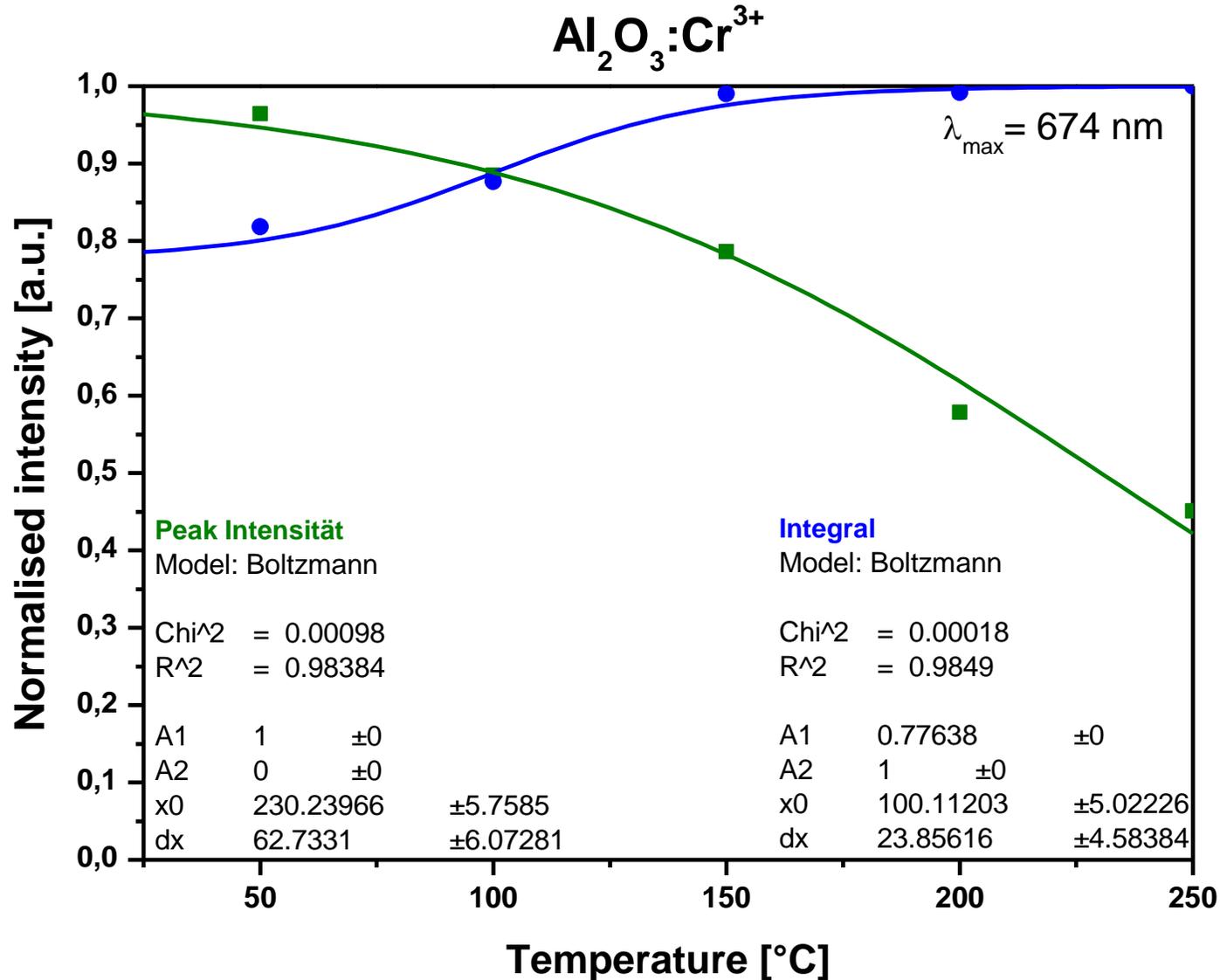
Null-Phononen-Linie

Die Stokes-Übergänge liegen bei der Emission bei niedrigerer Energie (Phononen werden erzeugt / Erwärmung), die Anti-Stokes-Übergänge bei höherer Energie (Phononen werden ausgelöscht / Abkühlung)

- Aus der Intensität und Anzahl der NPL lassen sich Rückschlüsse auf die Symmetrie ziehen
- Aus der relativen Lage der Vibrationslinien kann die Phononenenergie ermittelt werden

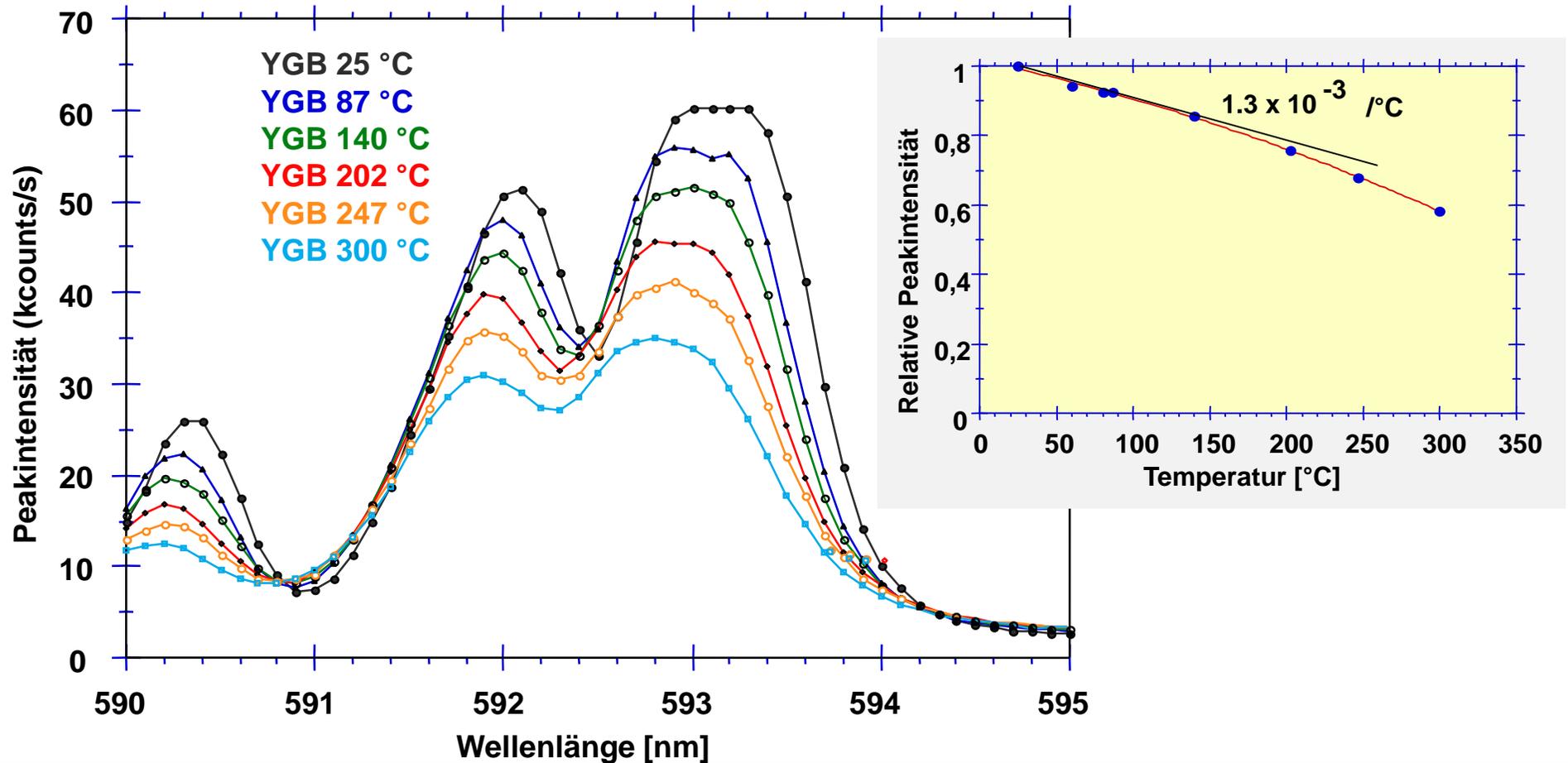


4.2.7 Temperatur aufgelöste Spektroskopie



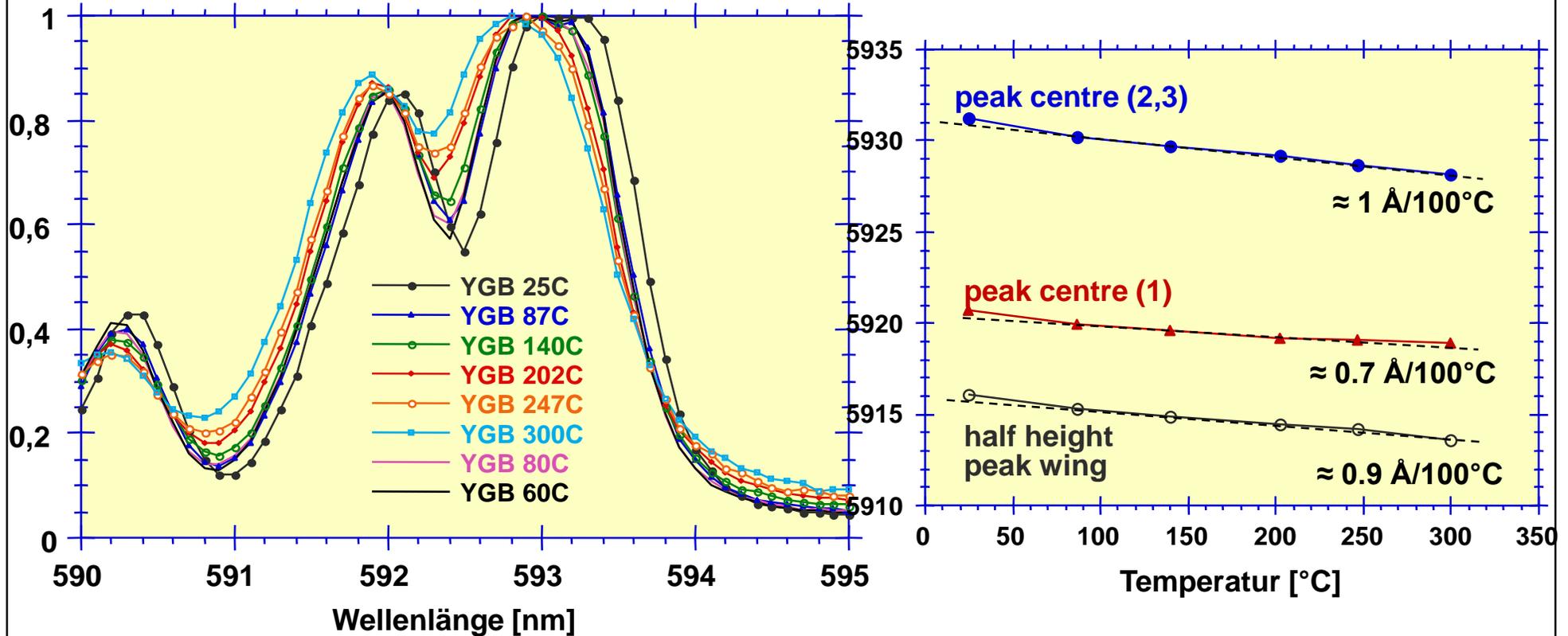
4.2.7 Temperatur aufgelöste Spektroskopie

Roter PDP Leuchtstoff (Y,Gd)BO₃:Eu³⁺ - ⁵D₀ → ⁷F₁ Übergang als Temp.-Sensor
Reversible Abnahme der Emissionspeakintensität



4.2.7 Temperatur aufgelöste Spektroskopie

Roter PDP Leuchtstoff (Y,Gd)BO₃:Eu³⁺ - ⁵D₀ → ⁷F₁ Übergang als Temp.-Sensor
Reversible Blauverschiebung der Emissionspeaks



Opt. Temperaturbestimmung:

- Linien/Bandenverschiebung
- Linien/Bandenverbreiterung
- Linien/Bandenintensität (verhältnis)

4.2.7 Temperatur aufgelöste Spektroskopie

Thermolumineszenzmessungen

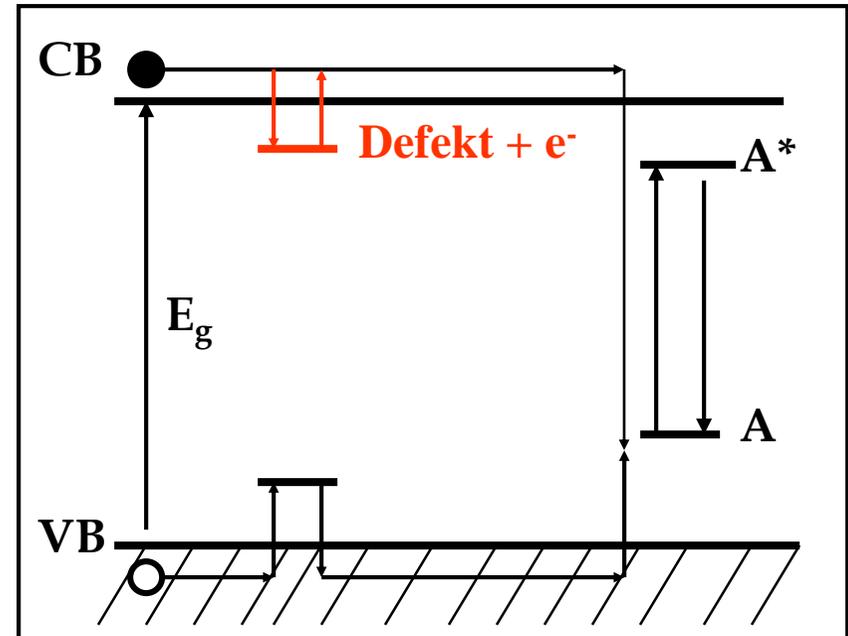
Technik

- Probe wird z.B. auf -196 °C (77 K) gekühlt
- Bestrahlung mit UV-, VUV-, Röntgen-Strahlung oder Elektronen
- Die Intensität der ausgesendeten Strahlung wird während des Aufheizens mit einer konstanten Heizrate zeitabhängig gemessen

Thermolumineszenz (TL) (Glühkurven)

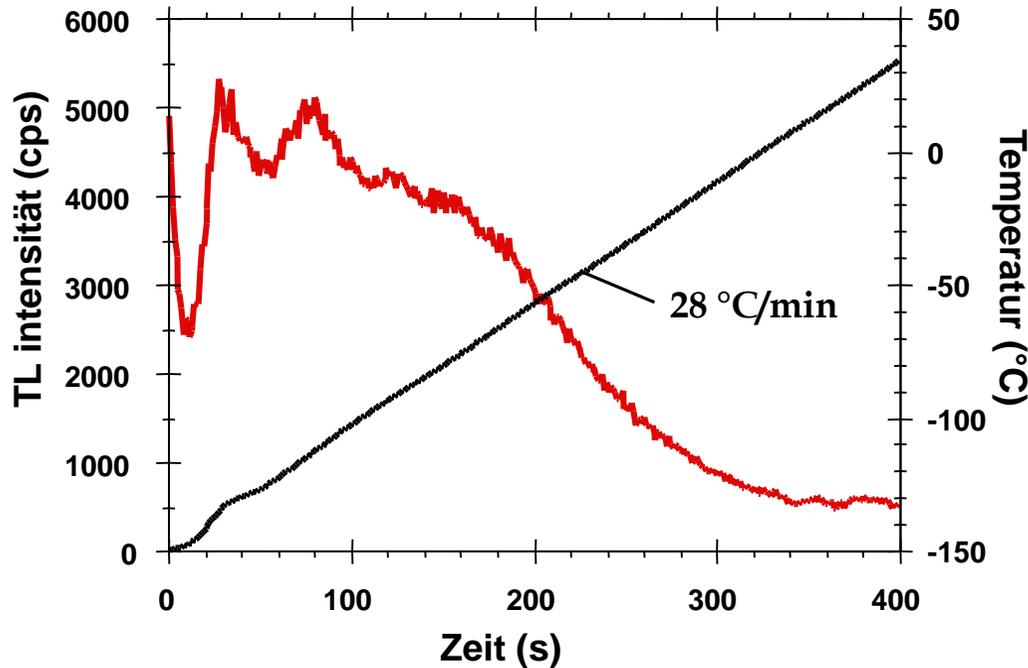
- Integral der Banden: Defektdichte
- Lage der Banden: Energetische Lage der Defekte
- Anzahl der Banden: Anzahl der Defekttypen

Bandmodell eines Festkörpers



4.2.7 Temperatur aufgelöste Spektroskopie

Analyse von Thermolumineszenzmessungen



Arrhenius-Gleichung

$$A = s \cdot \exp(-E/kT)$$

Aktivierung, d.h. Entleerung der Elektronen in den Traps führt zu Strahlungsemission

Kinetik 1. Ordnung, d.h. kein Retrapping:

$$dn_t/dt = -n_t s \cdot \exp(-E/kT)$$

“Glow curve” = Lumineszenzintensität als Funktion der Zeit bzw. der Temperatur

4.2.7 Temperatur aufgelöste Spektroskopie

“Randall-Wilkins first-order glow peak”

Intensität bei einer gegebenen Temperatur

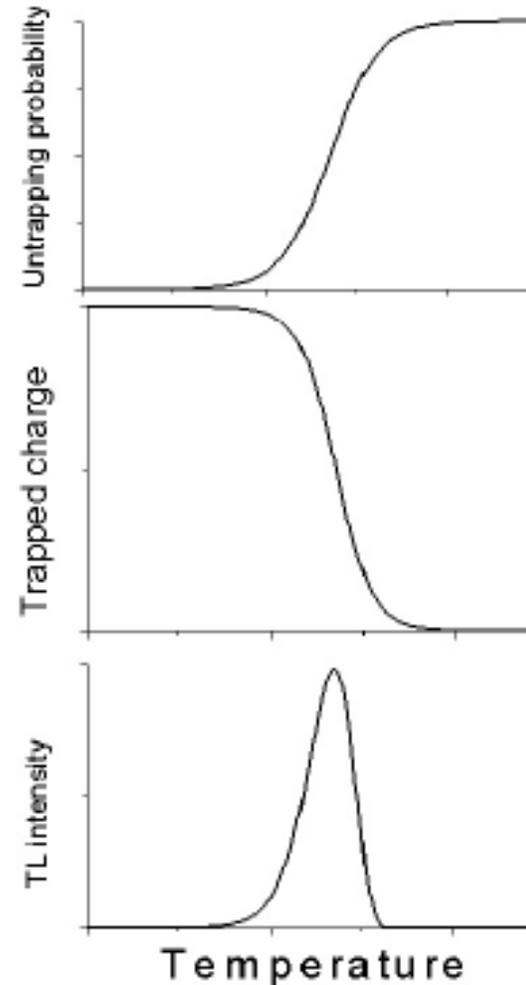
$$I(t) = -dn_t/dt = -n_t s \cdot \exp(-E/kT)$$

Temperaturprofil in TL Experimenten

$$T(t) = T_0 + \beta \cdot t$$

T_0 = Starttemperatur

β = Aufheizrate



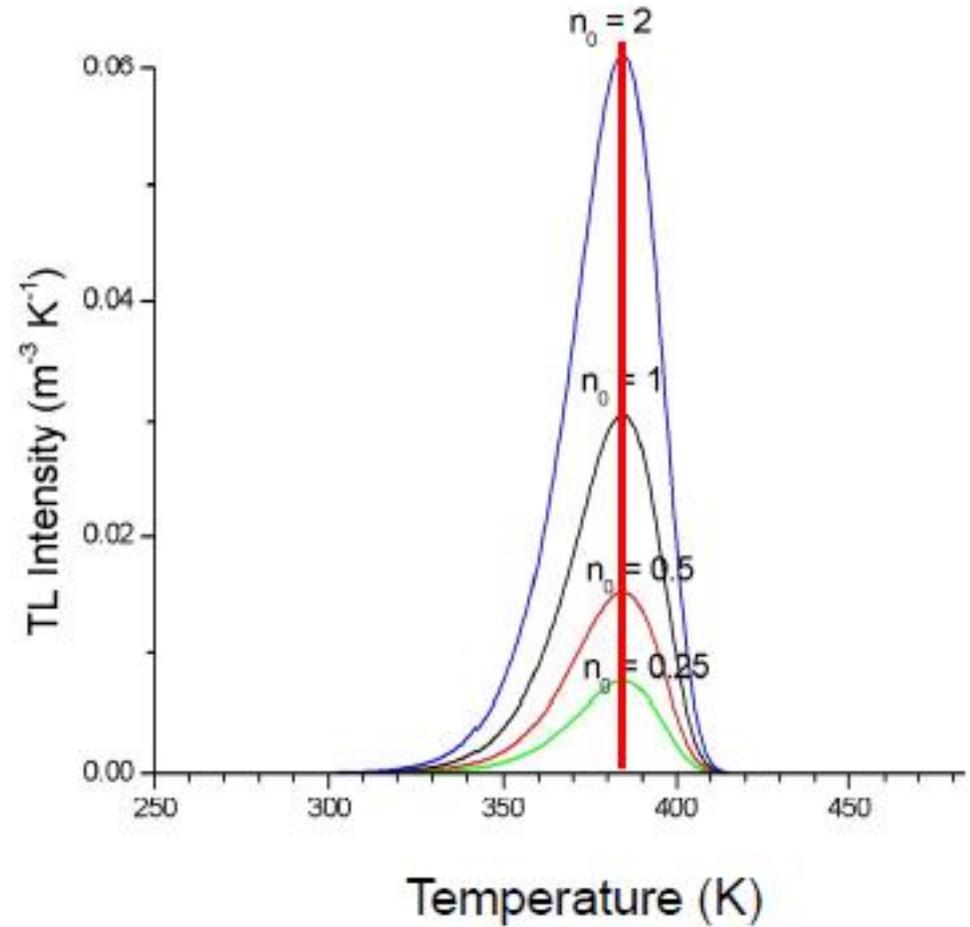
4.2.7 Temperatur aufgelöste Spektroskopie

“First-order glow peak” – Variation in n_0 (Anzahl der Fallen)

$$\int_0^{\infty} I(t) dt = - \int_0^{\infty} \frac{dn}{dt} dt = - \int_{n_0}^{n_{\infty}} dn = n_0$$

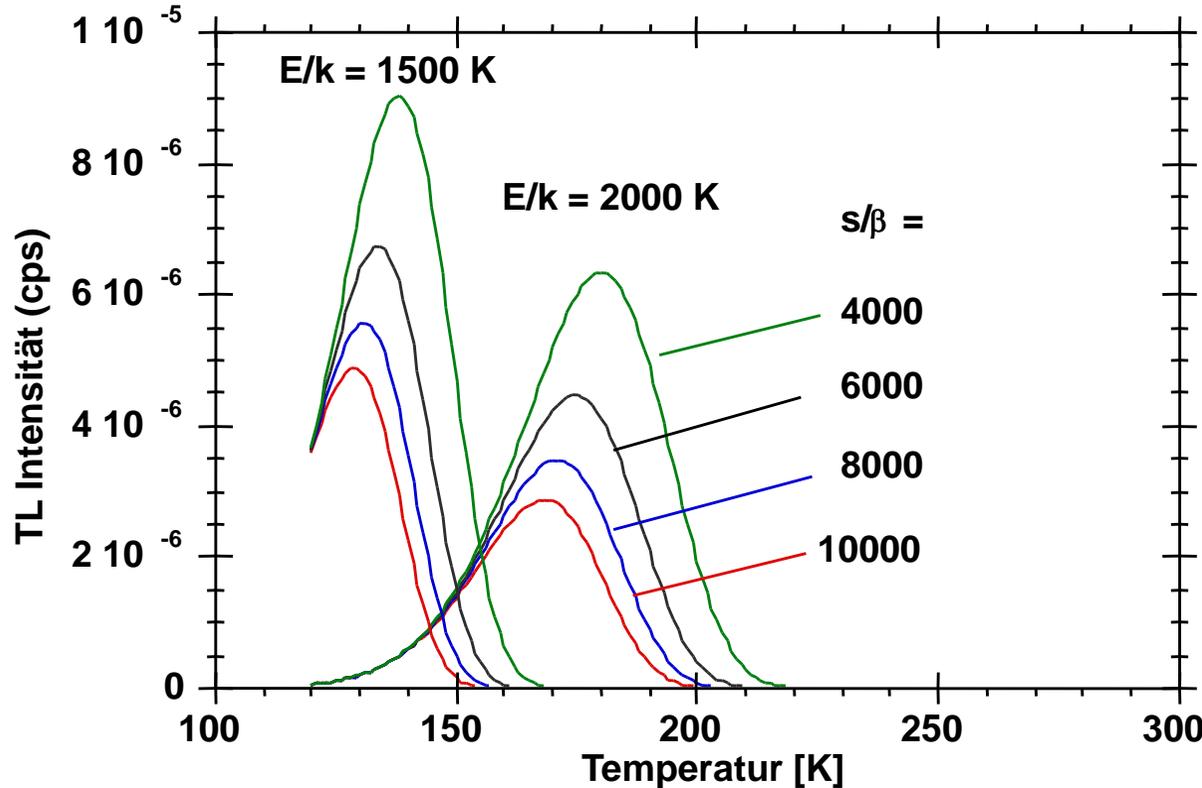
Befunde für n_0

- ~ Peakfläche
- ~ Peakhöhe
- **Unabhängig von der Lage des Peakmaximums**



4.2.7 Temperatur aufgelöste Spektroskopie

Analyse von Thermolumineszenzmessungen



Kinetik 1. Ordnung

- N_{T_0} : Anzahl der Defektzustände
- s : Frequenzfaktor
- β : Aufheizrate
- E : Energetischer Abstand der Traps zum emittierenden Zustand

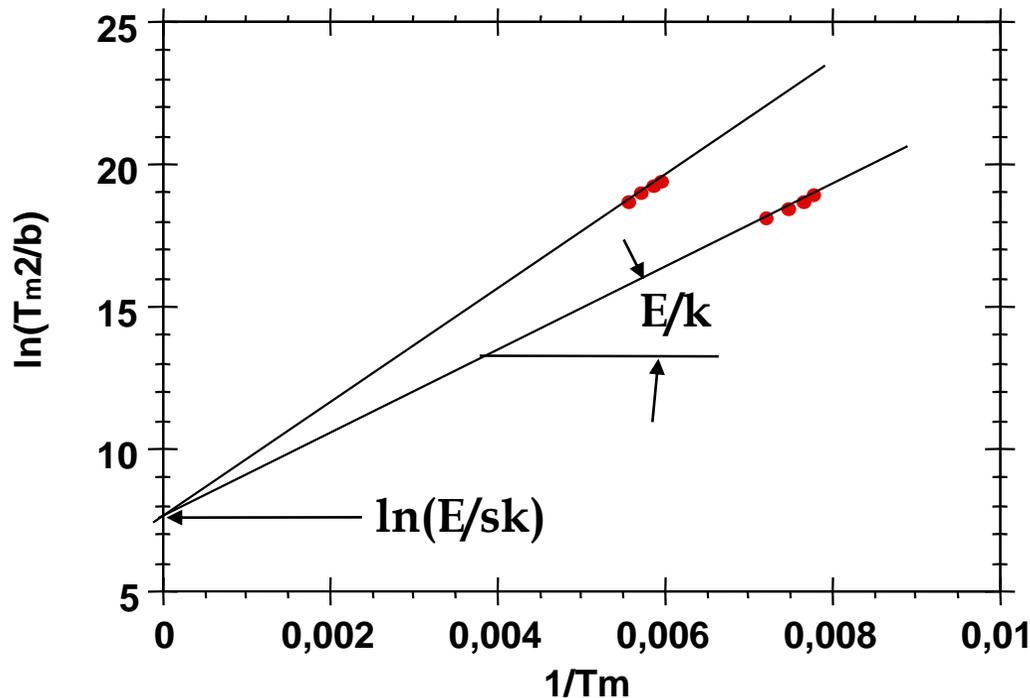
$$I_{TL} = N_{T_0} s \exp(-E/kT) \cdot \exp\left[-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp(-E/kT) dT\right]$$

Randall, Wilkins 1945

4.2.7 Temperatur aufgelöste Spektroskopie

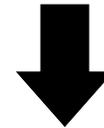
Analyse von Thermolumineszenzmessungen

$$I_{TL} = N_{T_0} s \exp(-E/kT) \cdot \exp\left[-s/\beta \int_{T_0}^T \exp(-E/kT) dT\right]$$



Kinetik 1. Ordnung

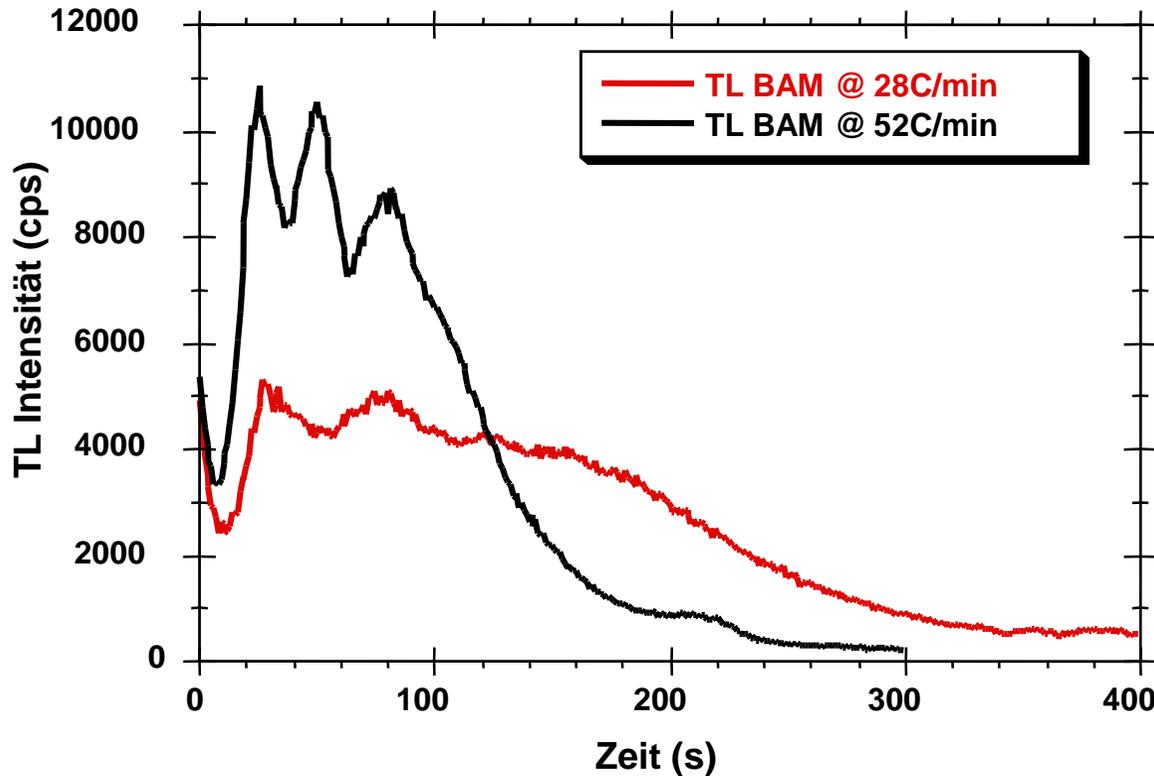
$$\frac{dI_{TL}}{dT} = 0 \text{ at } T = T_m$$



$$\frac{\beta \cdot E}{k T_m^2} = s \cdot \exp(-E/kT_m)$$

4.2.7 Temperatur aufgelöste Spektroskopie

a) Thermolumineszenzanalyse von BaMgAl₁₀O₁₇:Eu (BAM)



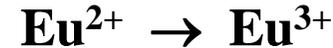
als Funktion der Aufheizrate

β	$\int I_{TL} dt$
[°C/min]	[Mcps*s]
11	0.898
15	1.117
22	1.104
28	1.050
45	1.027
52	1.078

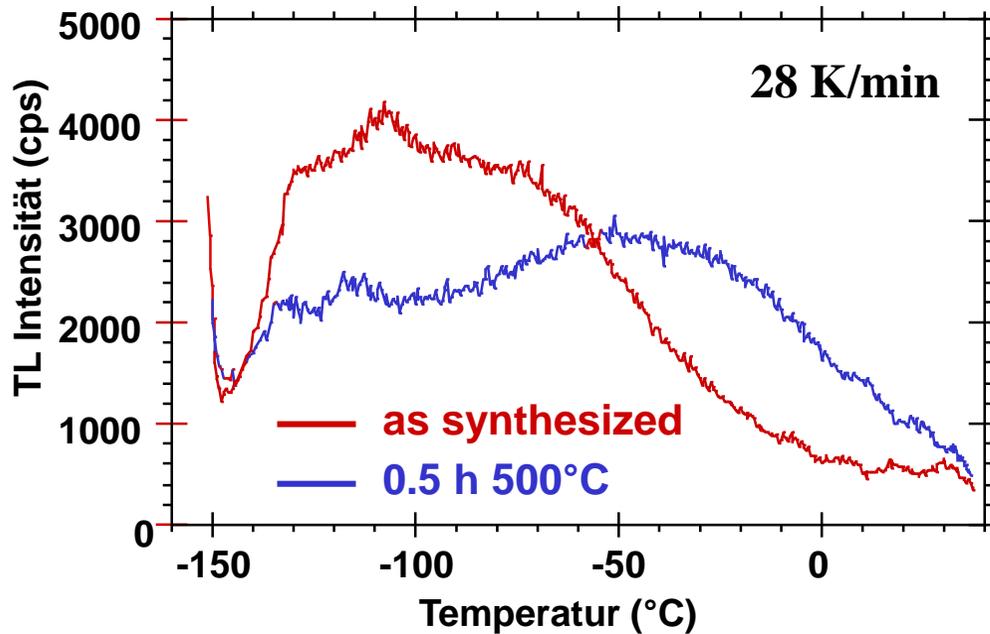
4.2.7 Temperatur aufgelöste Spektroskopie

a) Thermolumineszenzanalyse von $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ (BAM:Eu)

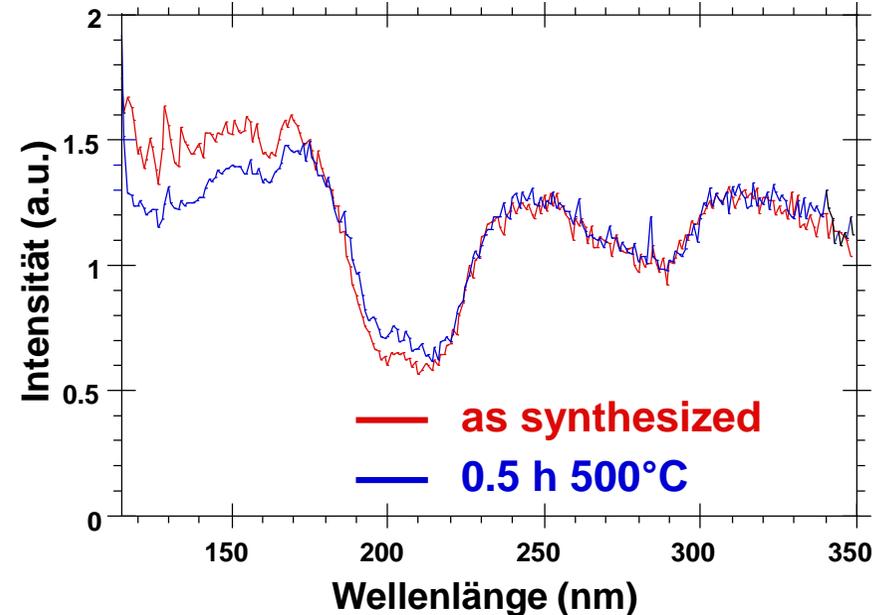
BAM ist bei $T > 300\text{ °C}$ oxidationsempfindlich



Glühkurven



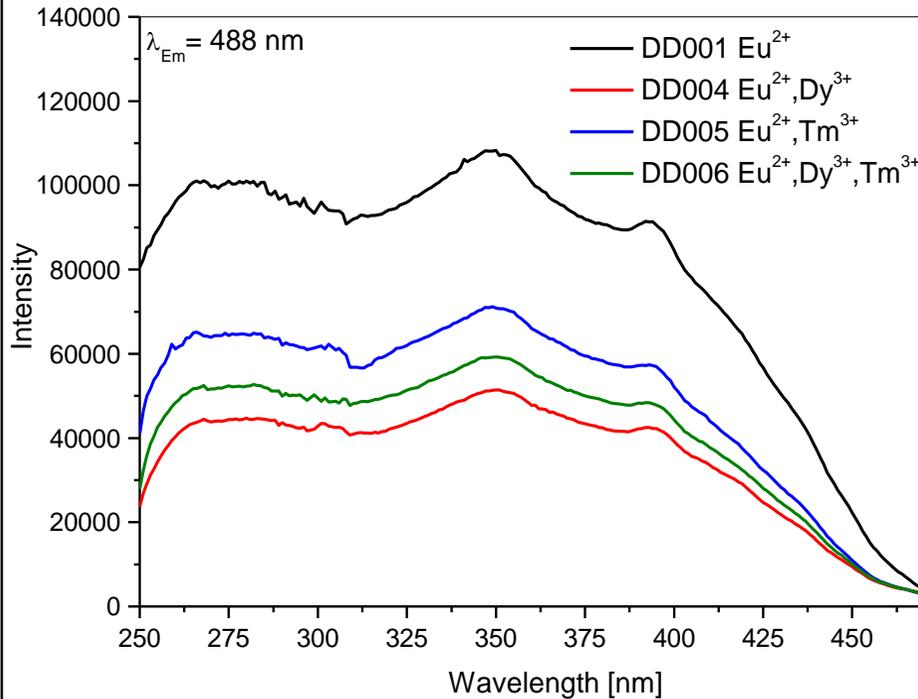
Anregungsspektren



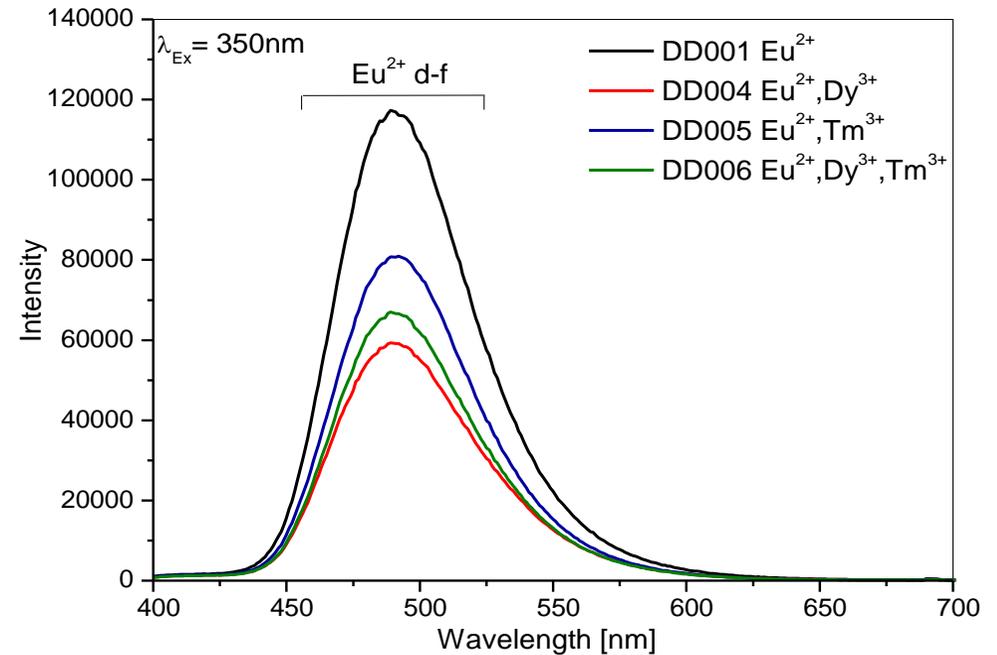
„Hochtemperatur“ TL-Traps werden durch die Oxidation erzeugt (direkter Beweis für die Bildung von Eu^{3+})

4.2.7 Temperatur aufgelöste Spektroskopie

b) Lumineszenzspektren von $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}$



**Anregungsspektrum
von $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{X}$**



**Emissionsspektrum
von $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{X}$**

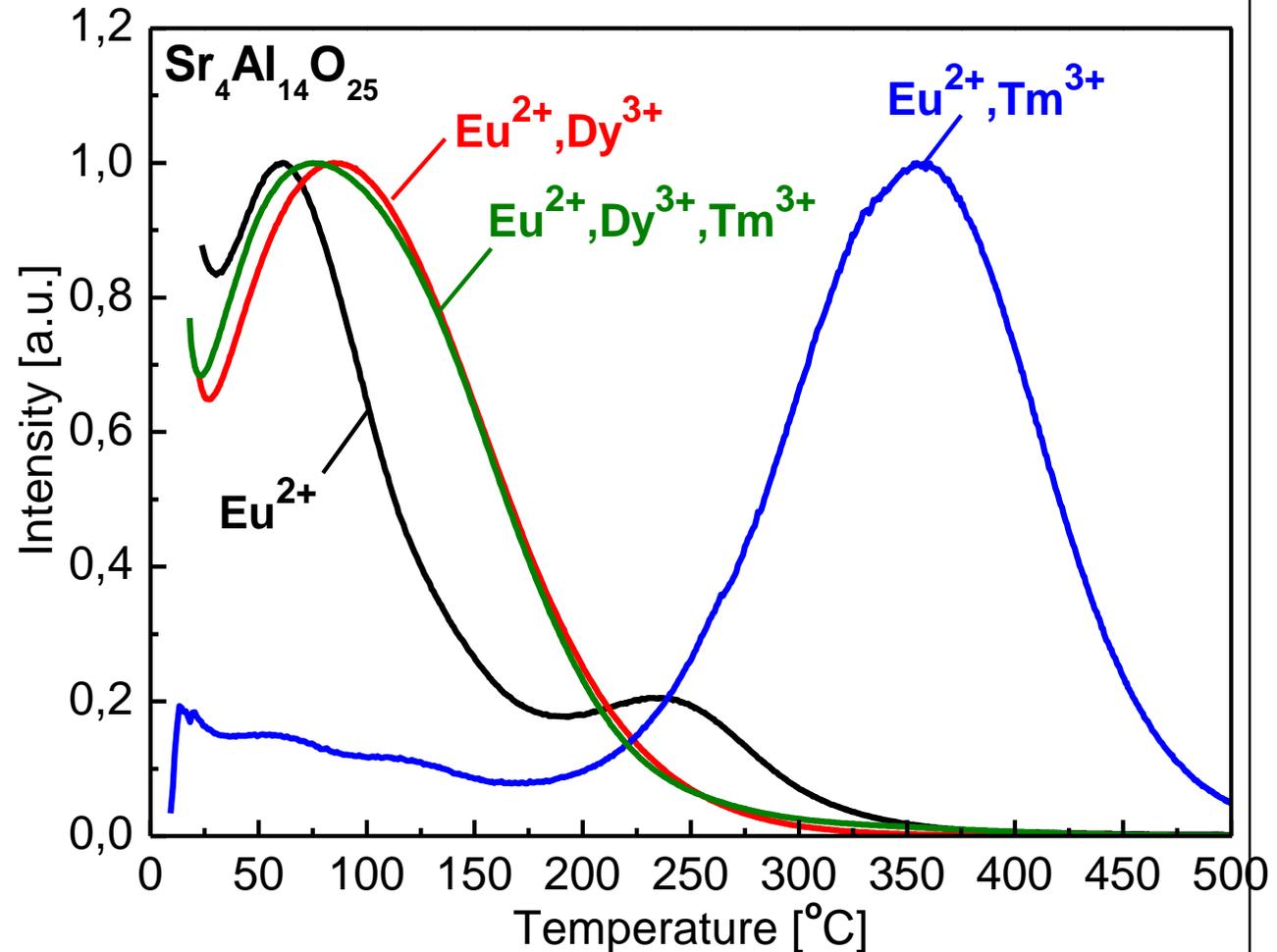
4.2.7 Temperatur aufgelöste Spektroskopie

b) Thermolumineszenzanalyse von $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}$

Co-Dotierung mit Dy^{3+}
ergibt „Afterglow“
bei Raumtemperatur

Weitere Dotierung mit
 Tm^{3+} ergibt „Afterglow“
auch bei hoher Temperatur
(→ Speicherleuchtstoffe)

Sobald Dy^{3+} eingebaut ist,
spielt Tm^{3+} kaum noch eine
Rolle beim Einfang von
Ladungsträgern

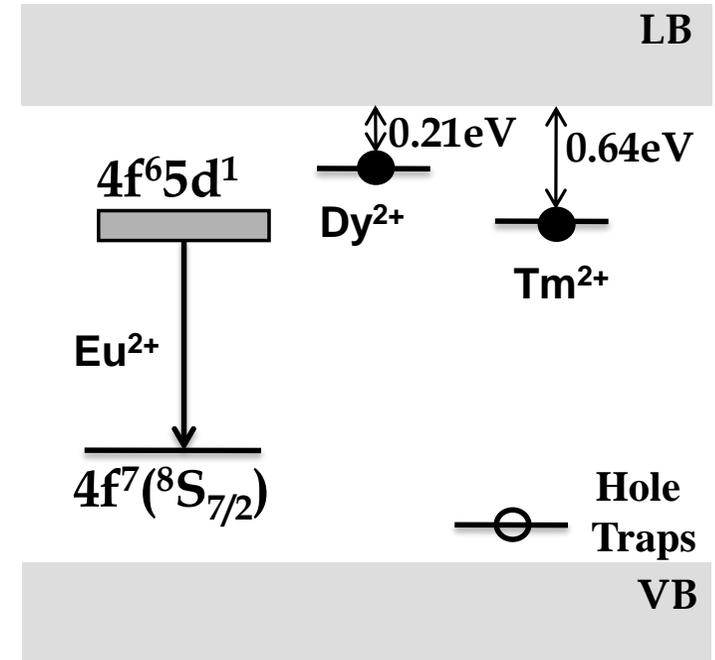


4.2.7 Temperatur aufgelöste Spektroskopie

b) Thermolumineszenzanalyse von $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}$

Daten aus der "Peak Shape" Methode

Zusammensetzung	„Trap“-Tiefe [eV]
$\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$	0.26, 0.55
$\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$	0.21
$\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Tm}^{3+}$	0.64
$\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$	0.23



- $\text{Dy}^{2+/3+}$ ist energetisch näher am Leitungsband als $\text{Tm}^{2+/3+}$
- Energieabstand zwischen Dy und Tm ist etwa 0.4 eV
(siehe auch bei Pieter Dorenbos et al.)

4.2.8 Zeitaufgelöste Spektroskopie

Anforderung: gepulste, intensive Lichtquelle

- μs -Blitzlampen
- ns-Blitzlampen
- FK-Laser: $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$, YAG:Nd, ...
- Gaslaser: N_2 , Excimer, CO_2 ,
- LEDs : (Al,In,Ga)N, (Al,In,Ga)P, Ga(As,P)
- Laserdioden: (Al,In,Ga)N, (Al,In,Ga)P, Ga(As,P)

Vorgehen

- Puls- oder Dauerstrichanregung der Probe
- Messung der Lumineszenzintensität als Funktion der Zeit
- Fit der Abklingkurve mit einer oder mehrerer Exp-Funktionen:

$$I(t) = A_0 + B_1 \cdot \exp(-t/\tau_1) + B_2 \cdot \exp(-t/\tau_2) + \dots$$

4.2.8 Zeitaufgelöste Spektroskopie

Lebensdauer des angeregten Zustandes

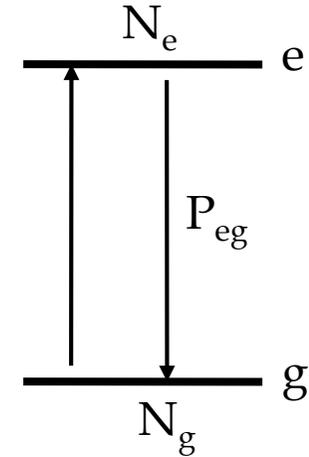
Kinetik 1. Ordnung: $N_e \rightarrow N_g$

$$dN_e/dt = -N_e * P_{eg}$$

$$\Rightarrow dN_e/N_e = -P_{eg} * dt \text{ :Integration}$$

$$\Rightarrow \ln(N_e(t)/N_e(0)) = -P_{eg} * t$$

$$\Rightarrow N_e(t) = N_e(0) * \exp(-t/\tau) \text{ mit } \tau = 1/P_{eg}$$



Erlaubte Übergänge

10^{-6} bis 10^{-9} s (4f - 5d, 6s - 6p)

Eu^{2+}

Verbotene Übergänge

$\sim 10^{-3}$ s (4f - 4f, 5d - 5d)

Eu^{3+}

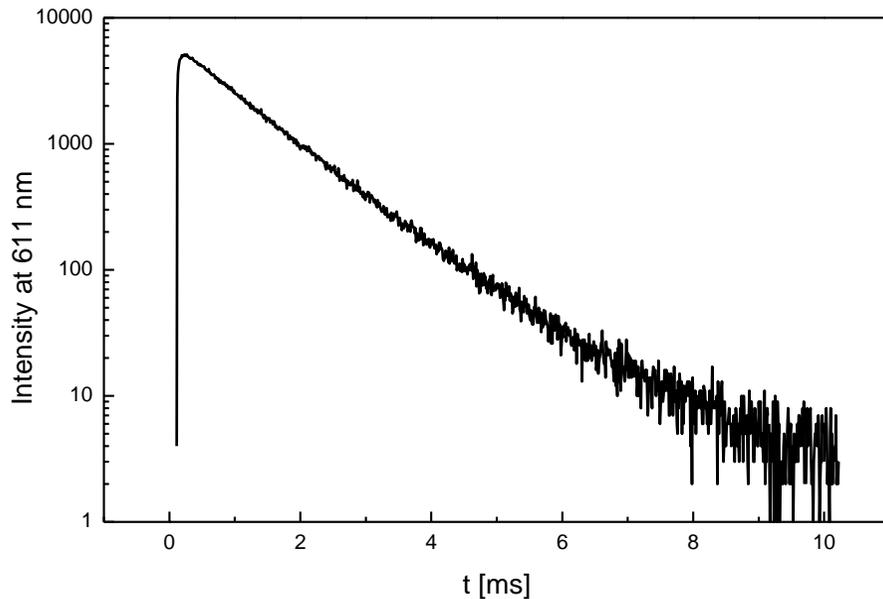
4.2.8 Zeitaufgelöste Spektroskopie

Mono- und bi-exponentielles Abklingen

monoexponentielles Verhalten, z.B. Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+}

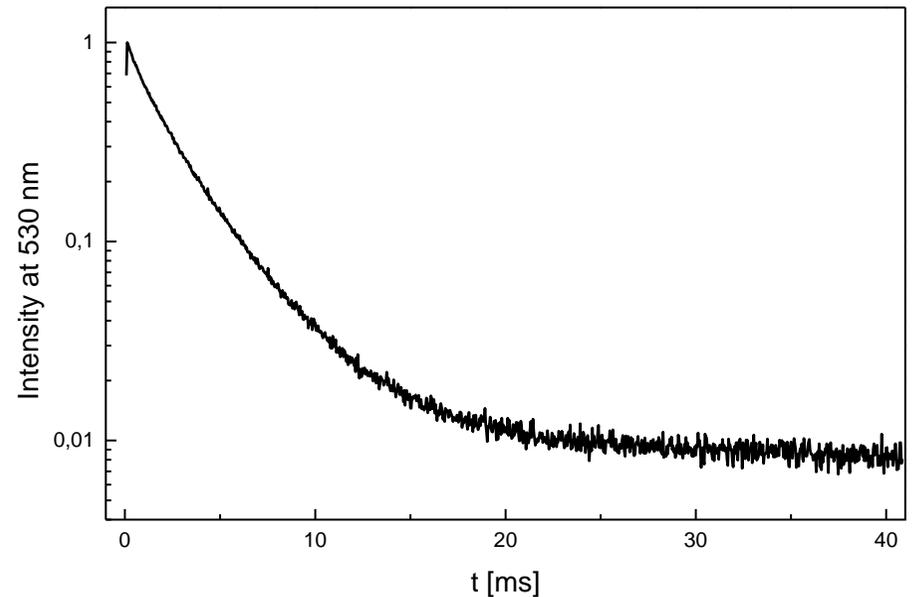
biexponentielles Verhalten, z.B. Mn^{2+}

$(\text{Y,Gd})_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$



$$B_1 = 1.0 \quad \tau_1 = 1.1 \text{ ms}$$

$\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$



$$B_1 = 0.44$$

$$\tau_1 = 5.6 \text{ ms}$$

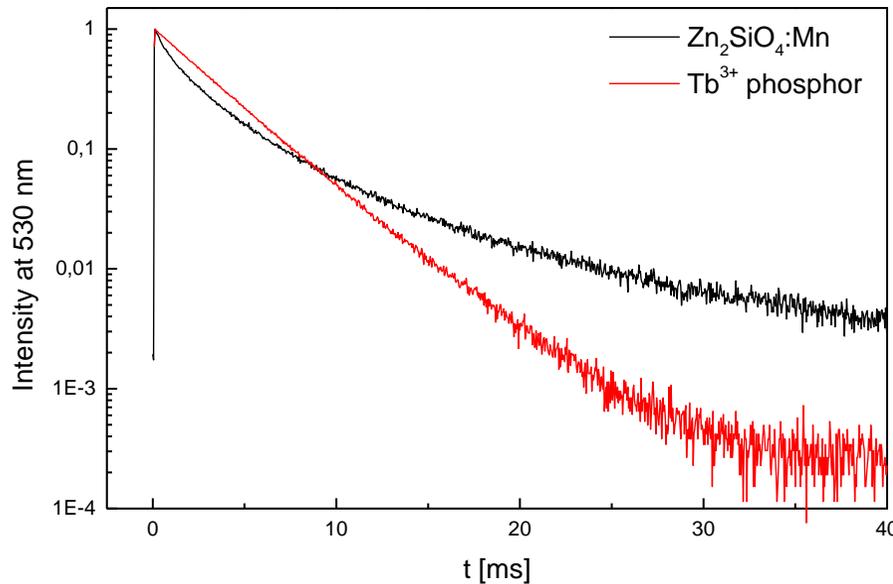
$$B_2 = 0.56$$

$$\tau_2 = 2.3 \text{ ms}$$

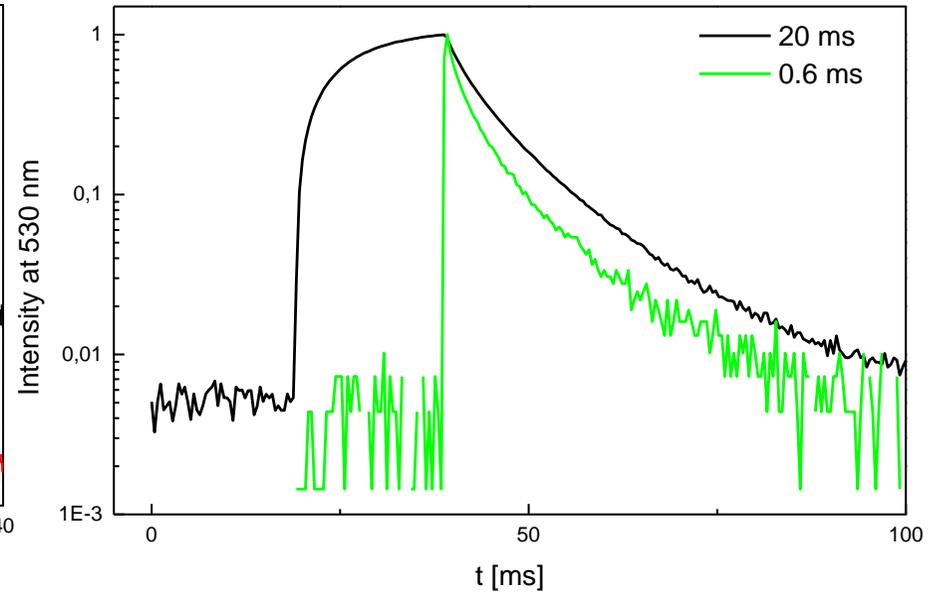
4.2.8 Zeitaufgelöste Spektroskopie

Mono- und bi-exponentielles Abklingen (Bsp.: PDP-Leuchtstoffe)

Einzelpulsanregung von $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ und $(\text{Y,Gd})\text{BO}_3:\text{Tb}^{3+}$



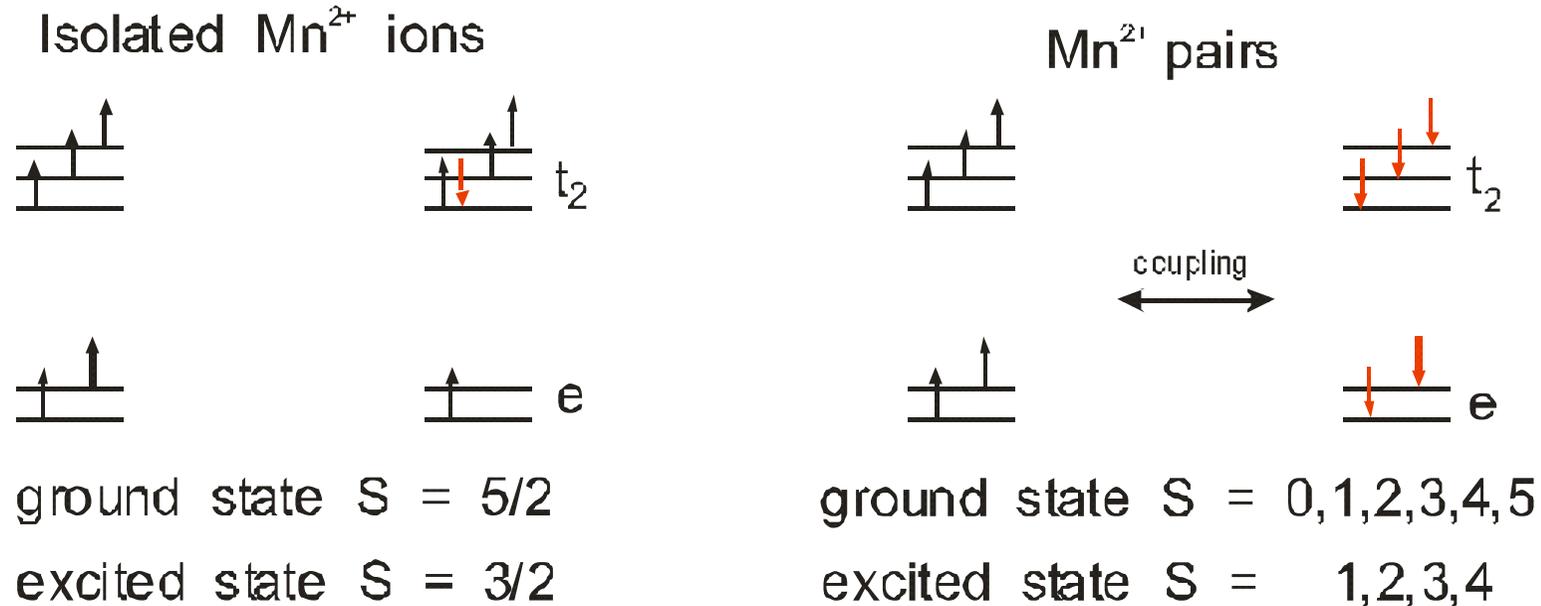
Abklingkurve von $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ (Einzelpuls- und Dauerstrichanregung)



<u>Leuchtstoff</u>	<u>Abklingkurve</u>	<u>Einzelpuls</u>	<u>Dauerstrich</u>
• $(\text{Y,Gd})\text{BO}_3:\text{Tb}^{3+}$	monoexponentiell	9 ms	10 ms
• $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$	biexponentiell	11 ms	17 ms

4.2.8 Zeitaufgelöste Spektroskopie

Austauschwechselwirkung in Mn^{2+} Leuchtstoffen

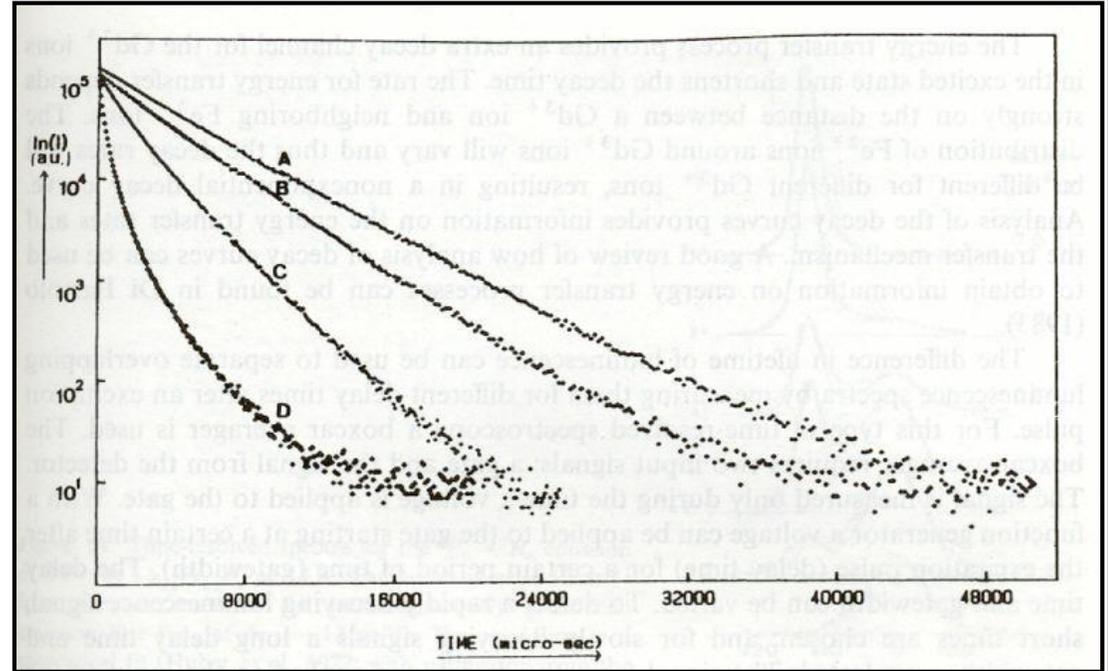
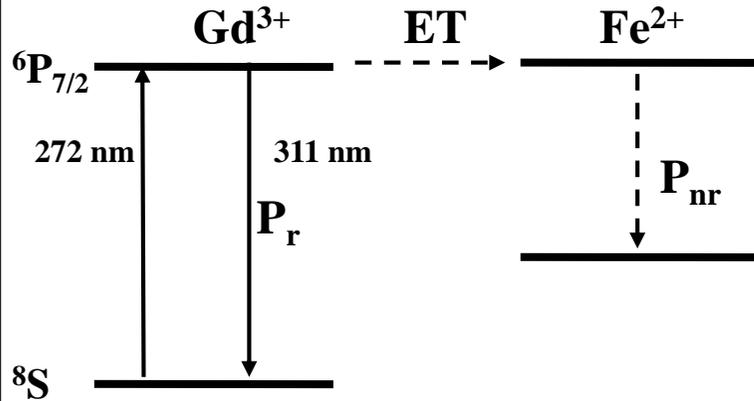


Hohe Mn^{2+} Konzentration \Rightarrow Austauschwechselwirkung zwischen Mn^{2+} -Ionen
Die Abklingzeit wird durch die Aufhebung der Spinauswahlregel reduziert

Niedrige Anregungsdichte \Rightarrow Anregung von Mn^{2+} Paaren \Rightarrow kurze Abklingzeit
Hohe Anregungsdichte \Rightarrow Anregung isolierter Mn^{2+} Ionen \Rightarrow lange Abklingzeit

4.2.8 Zeitaufgelöste Spektroskopie

Beispiel: $\text{La}_{0.4}\text{Gd}_{0.6}\text{MgB}_5\text{O}_{10}:x\%\text{Fe}$



Abklingen der Gd^{3+} Emission (Intrakonfigurationsübergang $^6\text{P}_{7/2} - ^8\text{S}$) bei 311 nm

A: $\text{La}_{0.4}\text{Gd}_{0.6}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$

B: $\text{La}_{0.4}\text{Gd}_{0.6}\text{MgB}_5\text{O}_{10}:0.01\%\text{Fe}$

C: $\text{La}_{0.4}\text{Gd}_{0.6}\text{MgB}_5\text{O}_{10}:0.1\%\text{Fe}$

D: $\text{La}_{0.4}\text{Gd}_{0.6}\text{MgB}_5\text{O}_{10}:1\%\text{Fe} \Rightarrow$ Energietransfer zu Fe^{2+} reduziert Abklingzeit

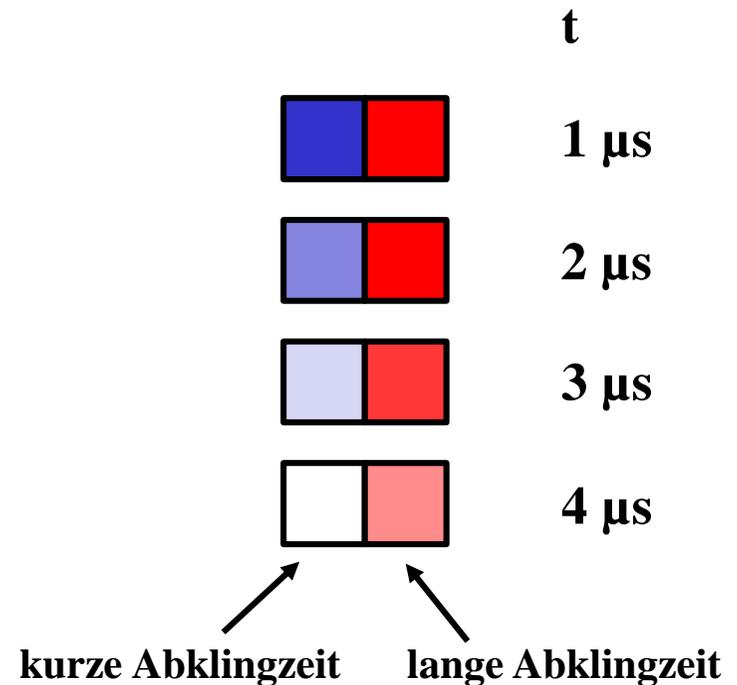
4.2.8 Zeitaufgelöste Spektroskopie

Time-Resolved Spectroscopy

Die Emission kann sich zeitabhängig ändern, wenn z. B.

- die Emission aus verschiedenen Komponenten mit unterschiedlichen Abklingzeiten besteht
- Sättigung auftritt
- Energietransfer auftritt

Um die Effekte zu beobachten, darf das System nicht im Gleichgewicht sein (Gepulste Anregung)!



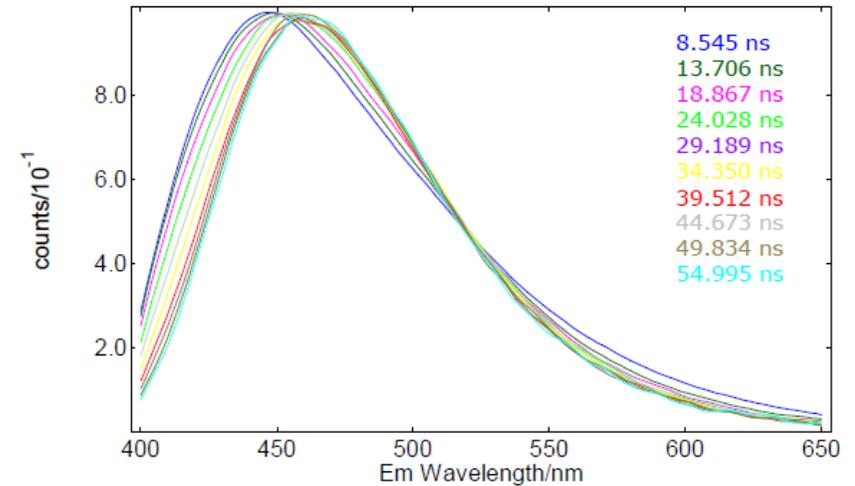
Beispiel für ein System mit einer schnell und einer langsam abklingenden Komponente

4.2.8 Zeitaufgelöste Spektroskopie

Time-Resolved Spectroscopy

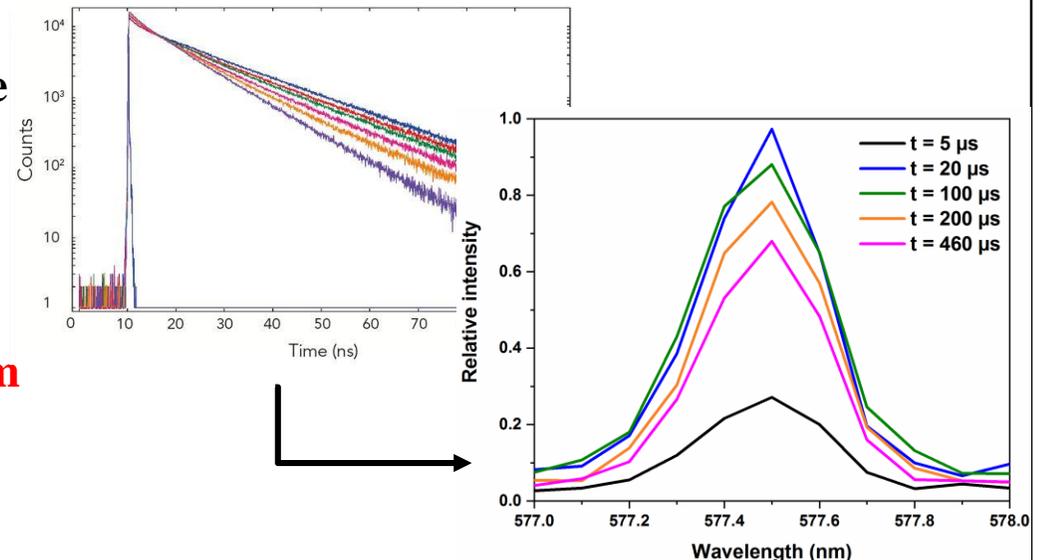
Messung mittels ICCD (intensified CCD)

- CCD mit Lichtverstärker
- Alle Wellenlängen werden simultan gemessen
- bis zu **200 ps** Zeitauflösung
- Wellenlängenauflösung ca. **0,5-1 nm**
- **kurze** Messdauer



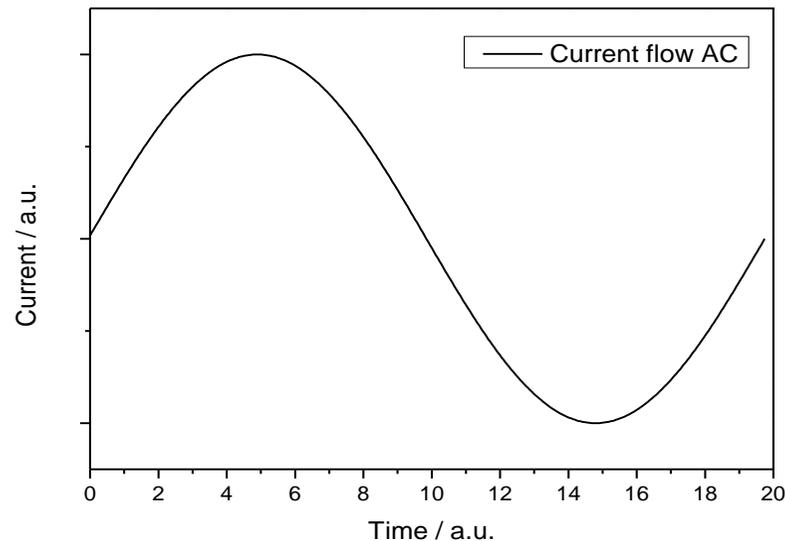
Messung über Abklingkurven

- Für jede Emissionswellenlänge wird eine **Abklingkurve** aufgenommen
- Aus den Abklingkurven wird ein **zeitaufgelöstes Spektrum** konstruiert
- bis **wenige ps** Zeitauflösung
- Wellenlängenauflösung bis unter **0,05 nm**
- **(sehr) lange** Messdauer



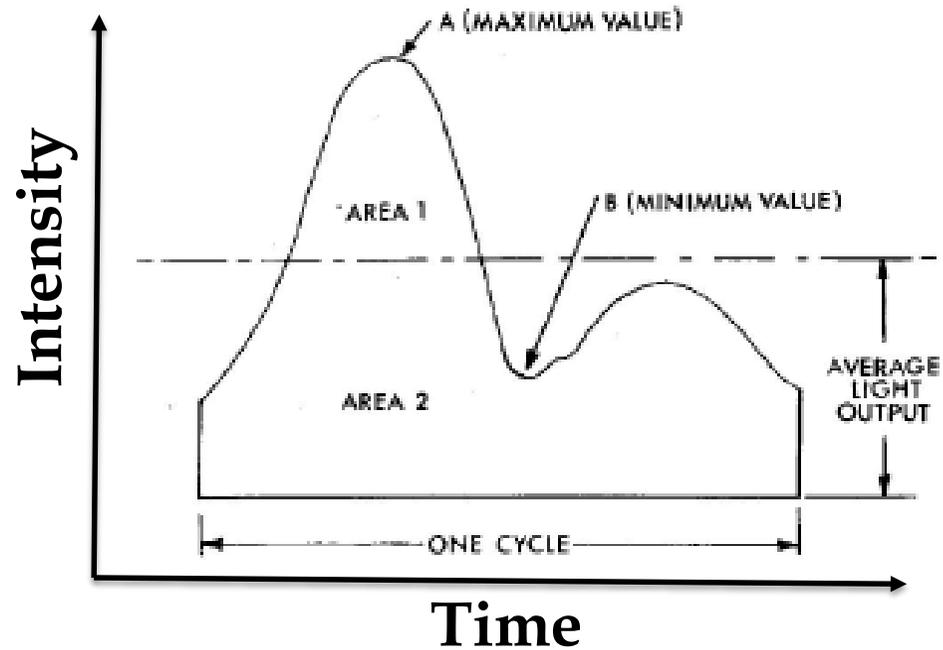
4.2.9 Flickermessung

- **Flicker ist eine schnelle, periodische Änderung der Intensität von Lichtquellen**
- **Inhärentes Problem elektrischer Leuchtmittel aller Art**
- **Wechselstrom (50 Hz) im Stromnetz verursacht Flicker**



4.2.9 Flickermessung

Quantifizierung von Flicker



$$\text{Percent Flicker} = \frac{\text{Max Value} - \text{Min Value}}{\text{Max Value} + \text{Min Value}} \cdot 100\% = \frac{A - B}{A + B} \cdot 100\%$$

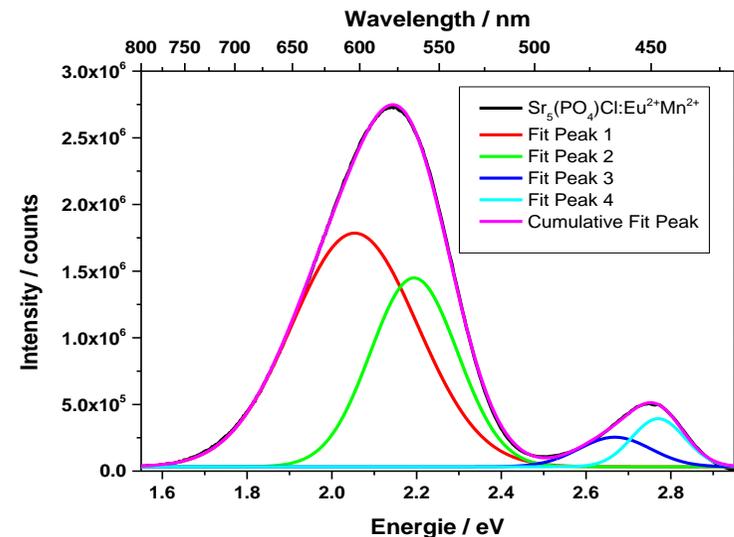
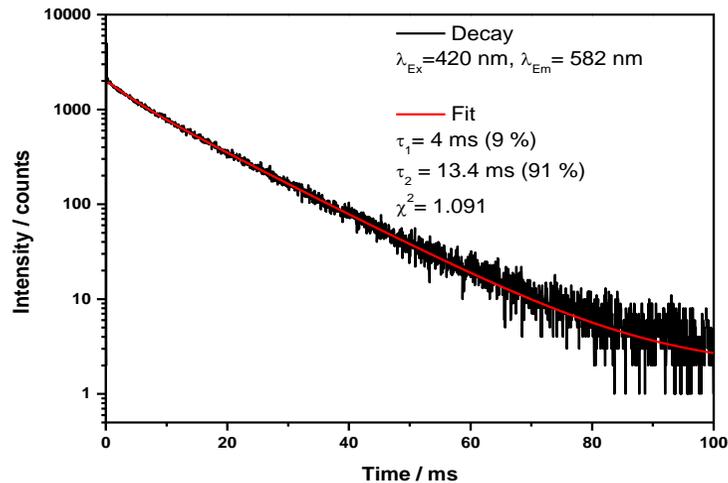
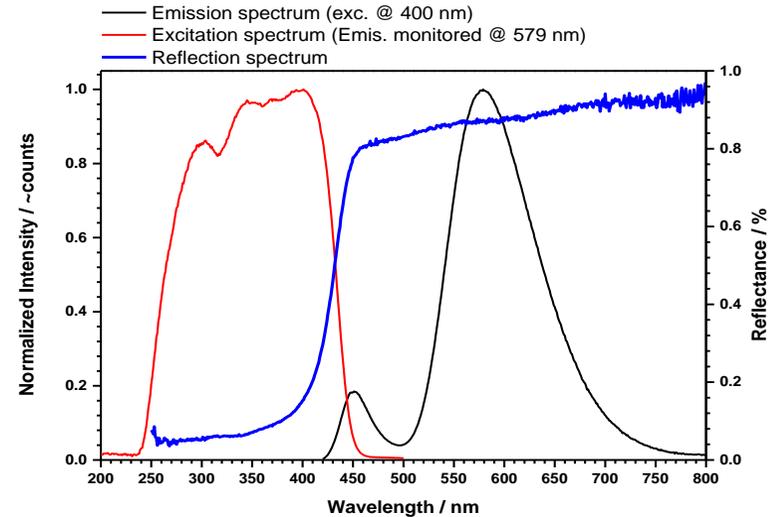
$$\text{Flicker index} = \frac{\text{Area above Mean}}{\text{Total area}} = \frac{\text{Area 1}}{\text{Area 1} + \text{Area 2}}$$

M. Rea, IESNA Lighting Handbook, 9th Edition, (2000)

4.2.9 Flickermessung



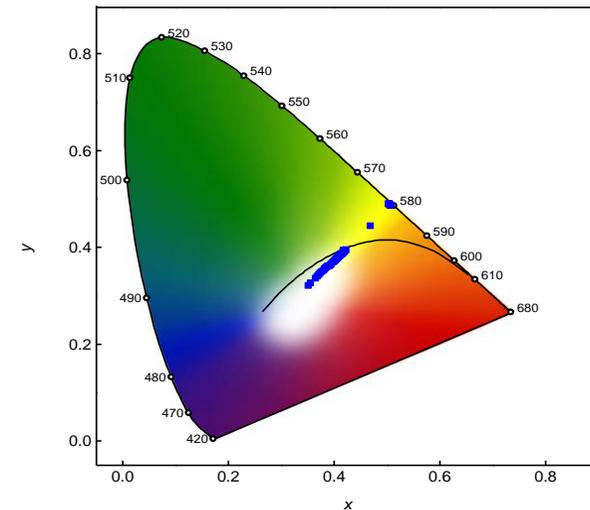
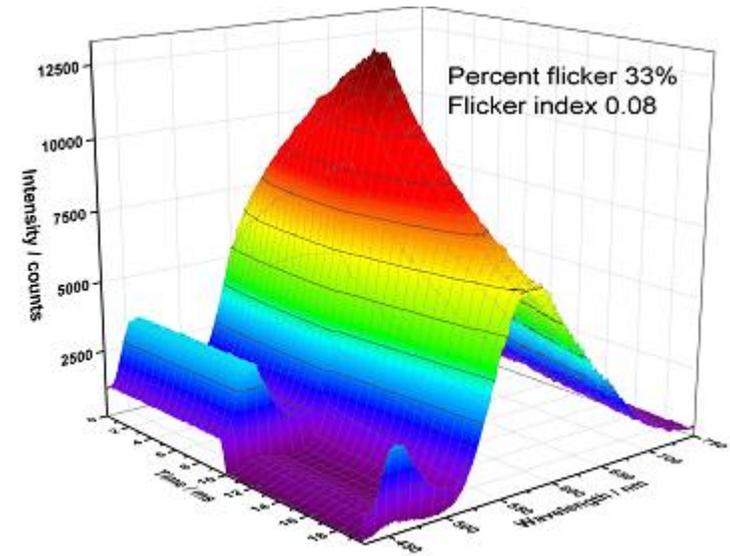
- Anregung 280 – 425 nm
- Emission 579 nm
 - Sr1 451 nm (KZ = 9)
 - Sr2 579 nm (KZ = 7)
- Abklingzeit 12,5 ms



4.2.9 Flickermessung



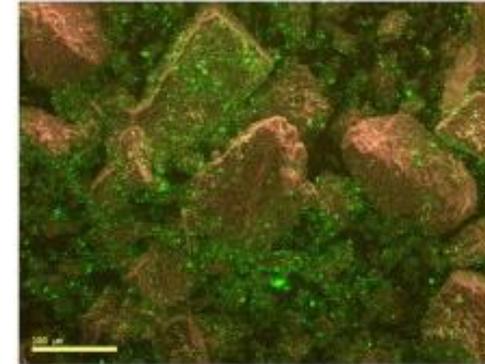
- **Percent Flicker 33%**
- **Flicker Index 0,08**
- **Farbpunktverschiebung von weiß nach gelb**
- **Farbpunkt (gemittelt) :**
 - $x = 0,453$; $y = 0,430$; $\text{LE} = 378 \text{ lm/W}_{\text{opt}}$
- **CCT = 2916 K**



4.2.10 Röntgen- und Kathodolumineszenz

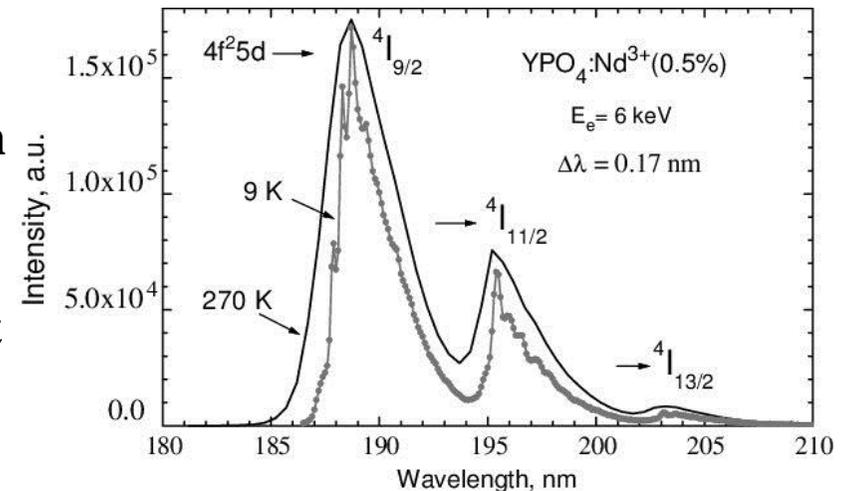
Anregung mit hochenergetischer Strahlung

- Unspezifische Anregung aller lumineszenten Spezies (Defekte, Bandübergänge, Aktivatoren)
- Auch Verunreinigungen im ppm Bereich lassen sich qualitativ nachweisen (z. B. Gd^{3+} in Y_2O_3)
- Die Probe kann μm -genau angeregt werden um ortsaufgelöste Spektren zu erhalten
- VUV oder UV-C Emission kann beobachtet werden, z. B. Nd^{3+} bei 190 nm



RGB image revealing the distribution of the API (green) and the lactose (brown) using CL spectroscopic imaging

DOI: 10.1016/j.ejps.2011.10.017



DOI: 10.1016/S0168-9002(02)00749-0

4.3. Reflexionsspektroskopie

4.3 Reflexionsspektroskopie

4.3.1 Messung in Reflexion

4.3.2 Schematischer Aufbau

4.3.3 Die Ulbricht-Kugel

4.3.4 VUV-Reflexion

4.3.5 Bandlückenbestimmung

4.3.6 Die Kubelka-Munk Funktion

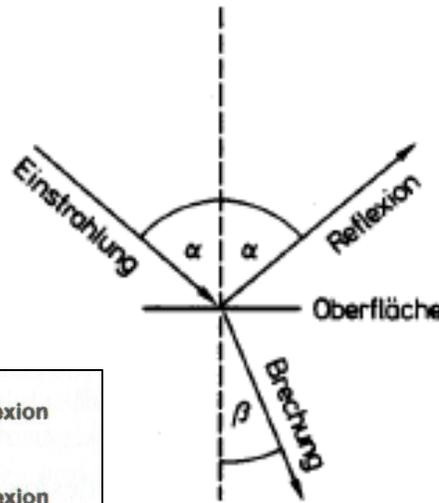
4.3.7 Anwendungsbeispiele

4.3.1 Messung in Reflexion

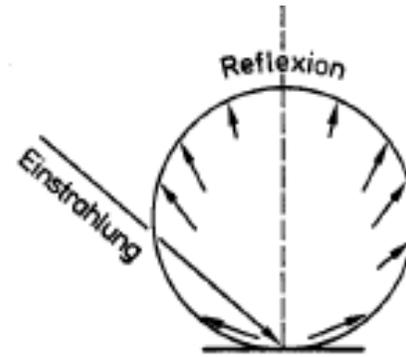
Messung in Reflexion

Gemessen wird immer relativ zu einem Weißstandard, z.B. BaSO₄, CaCO₃ oder Teflonpulver

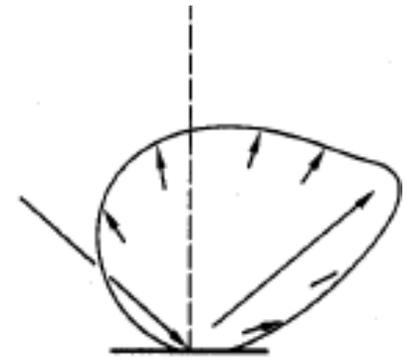
$$R_{\text{diff}} = I_{\text{Probe}} / I_{\text{Standard}}$$



**Reguläre
Reflexion**

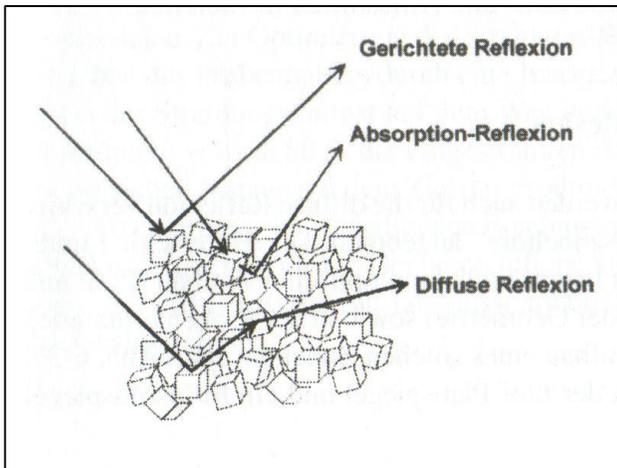


**Diffuse
Reflexion**

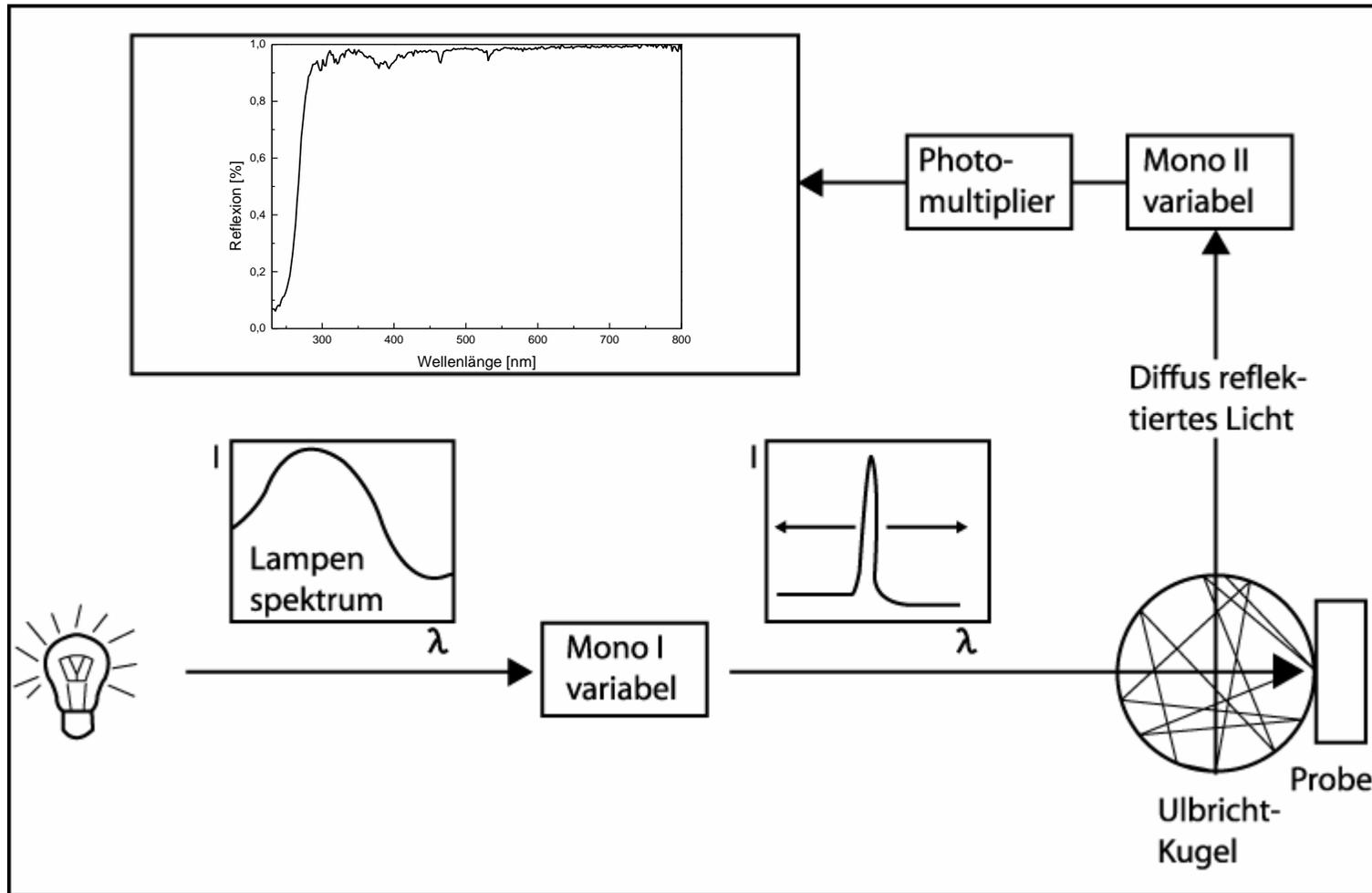


**Überlagerung
der beiden
Prozesse**

(nach D. Oelkrug in H. Naumer, W. Heller, Untersuchungsmethoden in der Chemie, Thieme-Verlag, 3. Auflage, 1997)

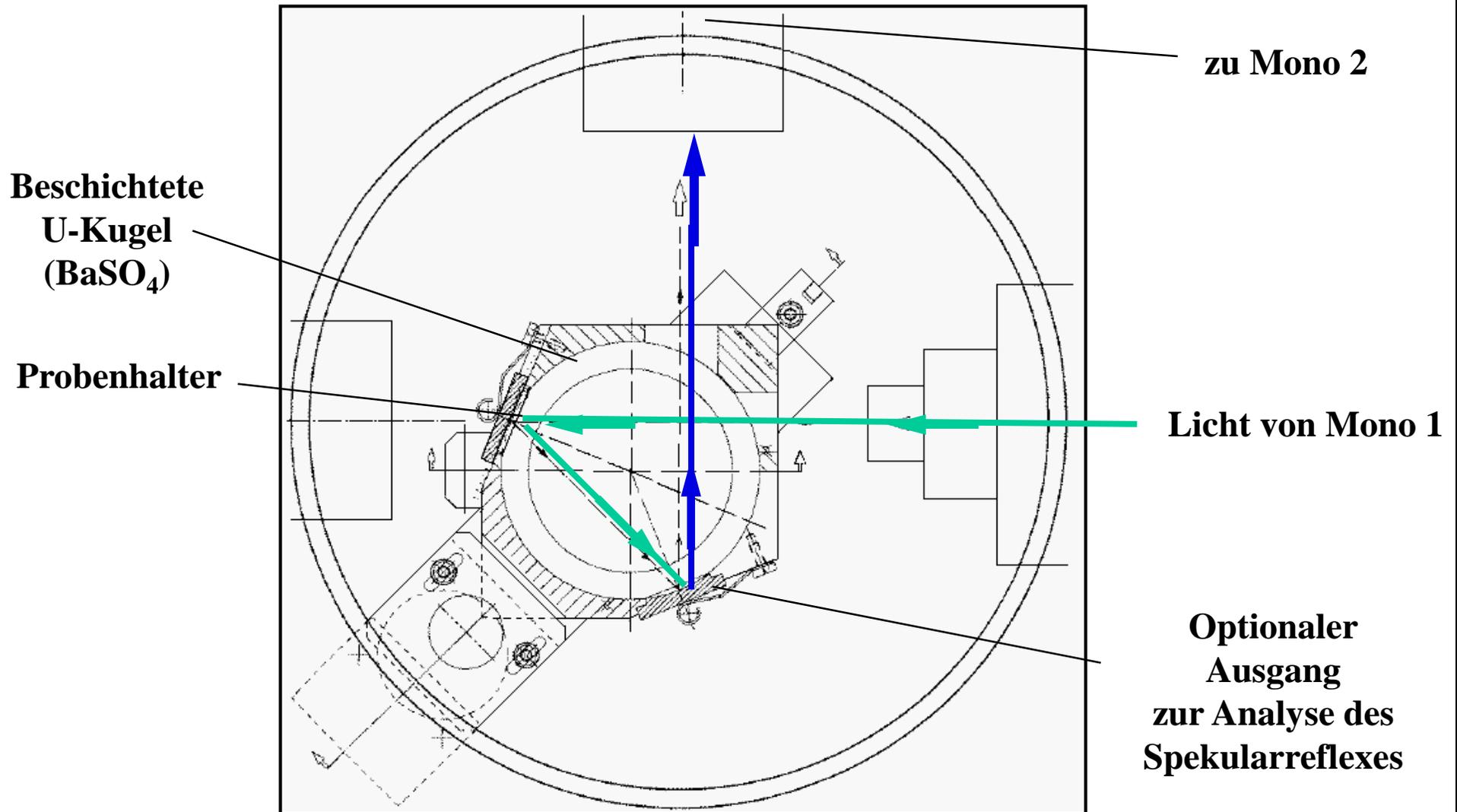


4.3.2 Schematischer Aufbau



Anregungs- und Emissionsmonochromator werden auf die gleiche Wellenlänge eingestellt und synchron durchgestimmt \Rightarrow sogenannter synchroscan

4.3.3 Die Ulbricht-Kugel



4.3.4 VUV-Reflexion

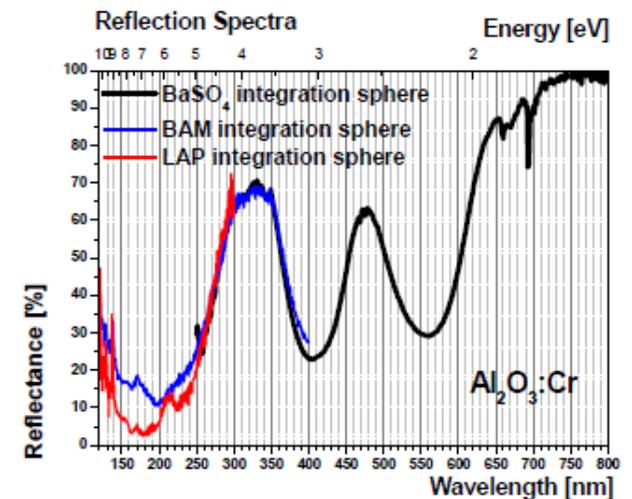
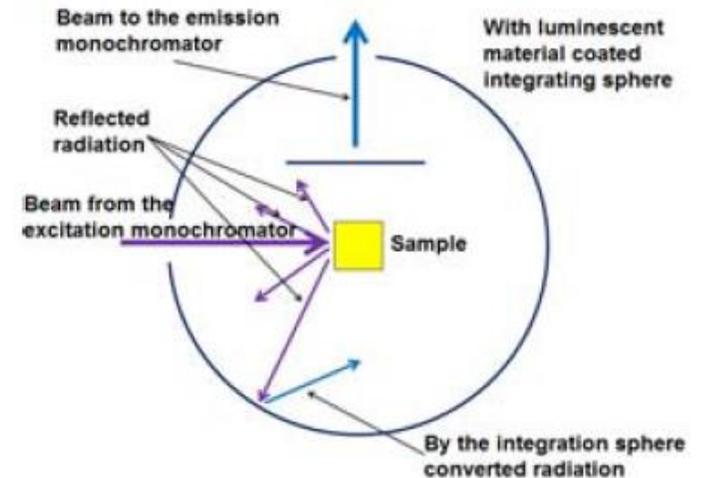
Probleme gegenüber UV/VIS-Reflexion:

- PMTs können VUV nicht detektieren
- Teflon und BaSO_4 absorbieren VUV

→ Szintillationsdetektor + LiF oder MgF_2
Beschichtung (hygroskopisch!)

Alternative: Beschichtung der U-Kugel mit einem Leuchtstoff zur Konversion von VUV in sichtbare Strahlung

Nachteile: Die Beschichtung ist anfälliger als Teflon, die Probe darf nicht im gleichen Spektralbereich emittieren wie der Konverter

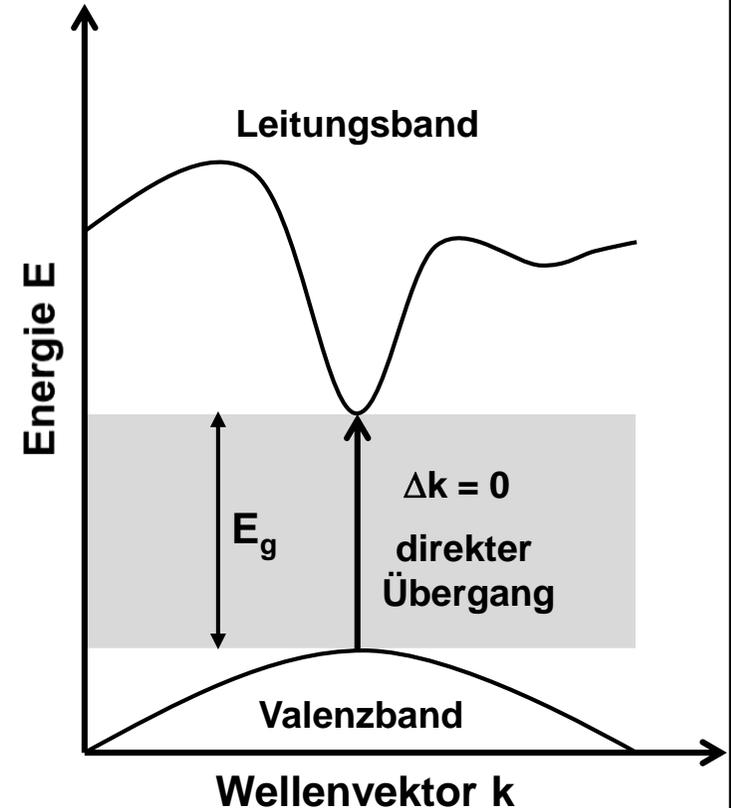


4.3.5 Bandlückenbestimmung

Motivation

- Die optische Bandlücke ist für die Beurteilung der Anwendbarkeit von Materialien von großer Bedeutung
- Sie beschreibt den Abstand zwischen der Oberkante des mit Elektronen gefüllten Valenzbandes und der Unterkante des leeren Leitungsbandes

<u>Materialklasse</u>	<u>E_g [eV]</u>
Metalle	0
Halbleiter	0.0 - ~3.0
Isolatoren	> ~3.0

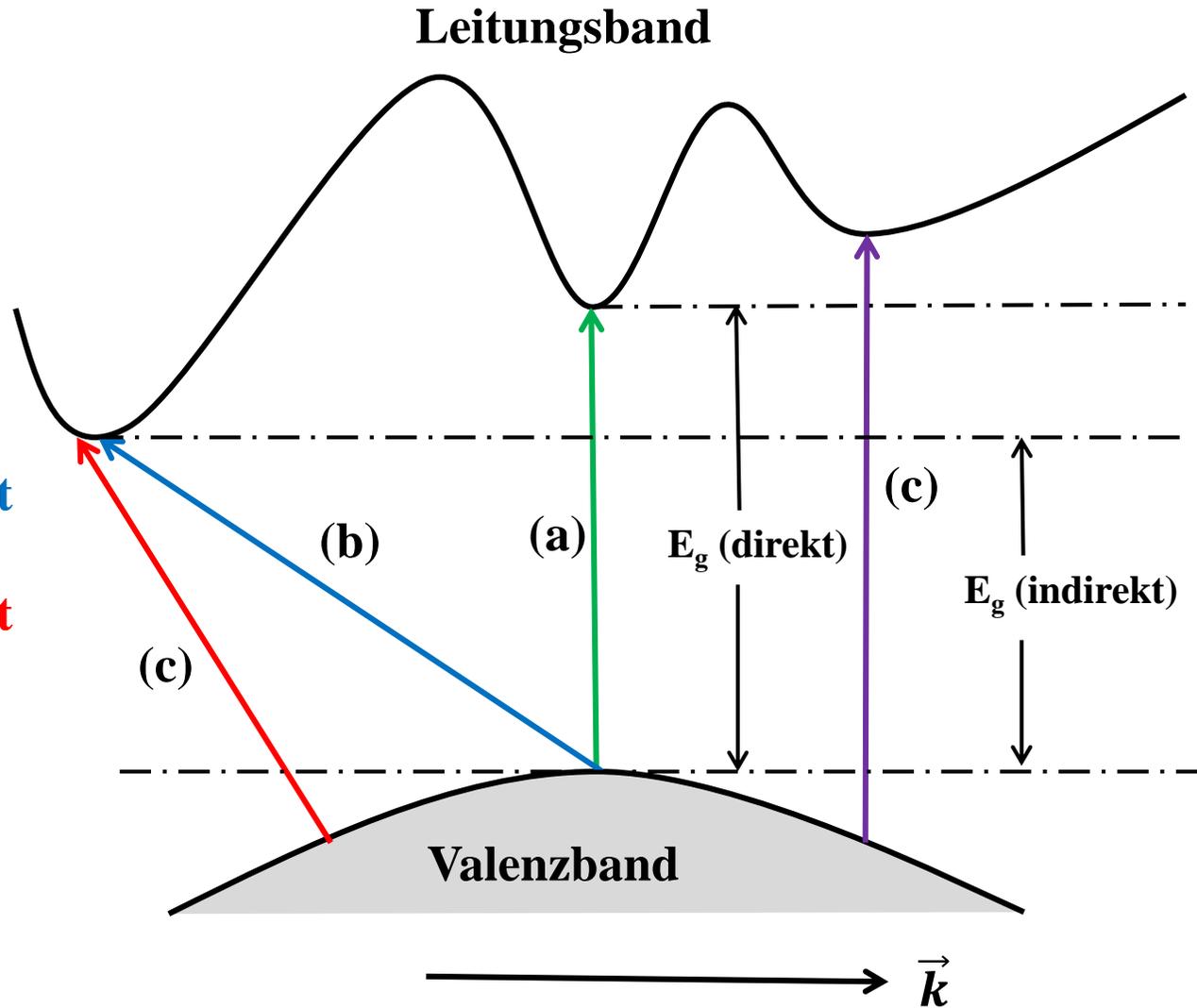


4.3.5 Bandlückenbestimmung

Motivation

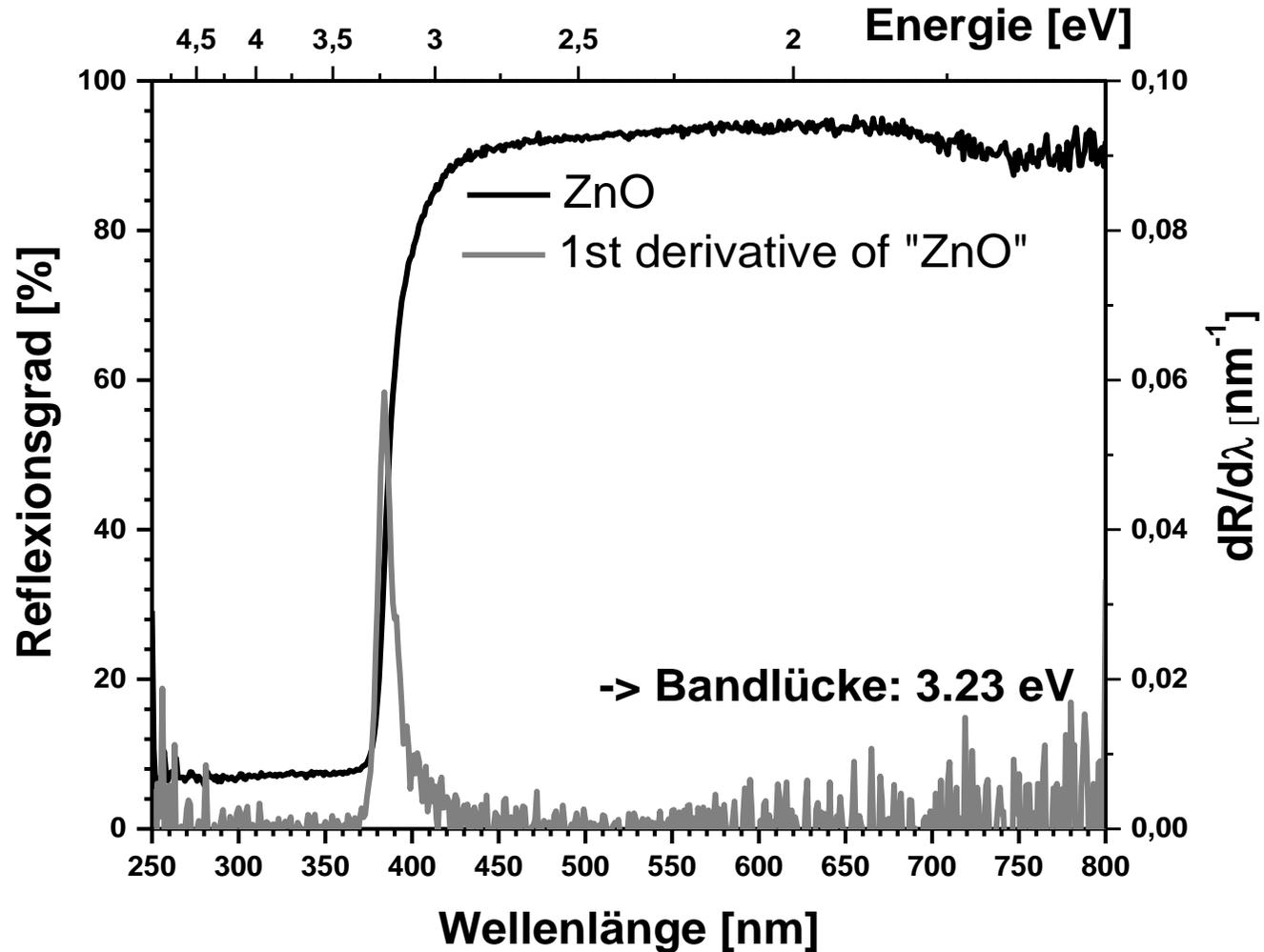
Übergangstyp

- (a) **Erlaubt** **direkt**
- (b) **Erlaubt** **indirekt**
- (c) **Verboten** **direkt**
- (d) **Verboten** **indirekt**



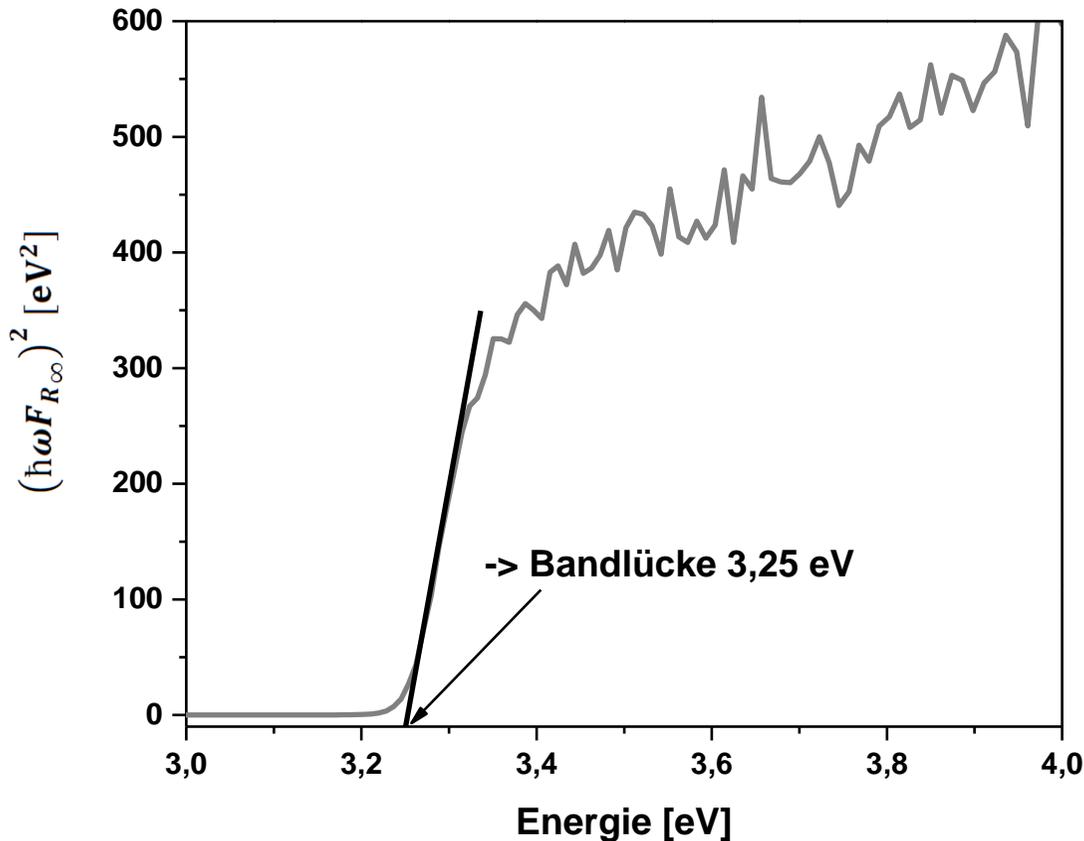
4.3.5 Bandlückenbestimmung

Wendepunktmethode



4.3.5 Bandlückenbestimmung

Tauc Plot Methode



Tauc-Gleichung

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g)$$

Für erlaubte direkte
Übergänge.....n = 1/2

Für verbotene direkte
Übergängen = 3/2

Für erlaubte indirekte
Übergängen = 2

Für verbotene indirekte
Übergängen = 3

J. Tauc (F. Abeles ed.), Optical Properties of Solids, North-Holland (1972)

4.3.6 Die Kubelka-Munk Funktion

Die diffuse Reflexion einer Probe hängt vom Verhältnis Absorption zu Streuung ab

Unter bestimmten Annahmen, d.h.

- diffuse Strahlung
- Unterdrückung der regulären Reflexion
- annähernd kugelförmige Teilchen mit $d \gg$ als die Wellenlänge des eingestrahlten Lichts
- schwache Absorptionsbanden in einer nicht absorbierenden Matrix
- keine Überlagerung von Absorptionsbanden
- unendliche Schichtdicke

ergibt sich ein mathematischer Zusammenhang zwischen Absorption, Streuung und Reflexion

⇒ Kubelka-Munk-Funktion:

$$F(R_\infty) = \frac{A}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2 \cdot R_\infty}$$

S = Streukoeffizient

R_∞ = diffuse Streuung

A = Absorption = $\varepsilon \cdot c$

Eine ideale schwarze Oberfläche $R_\infty = 0$ ist demnach nur schwer zu realisieren, denn für $R_\infty = 0$ gilt $A/S = \infty$, d.h. extrem hohe Absorption bzw. faktisch keine Streuung
Der Streukoeffizient S kann aus der Teilchengröße des Pulvers abgeschätzt werden:

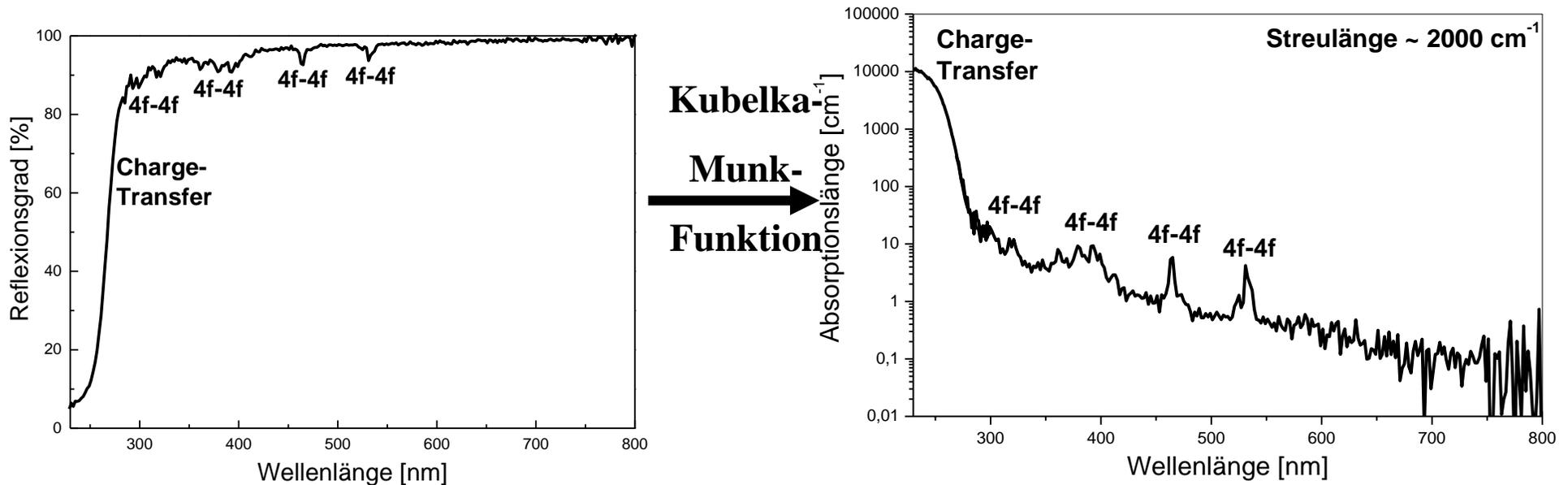
$S \sim 1/\text{Korngröße} \sim 1/d_{50} [\text{cm}^{-1}]$

4.3.7 Anwendungsbeispiele

Bestimmung der Absorptionsspektren von Pulverproben

Randbedingung: $T = 0$ „halb unendlich dicke Schicht“ $\Rightarrow R + A = 1$

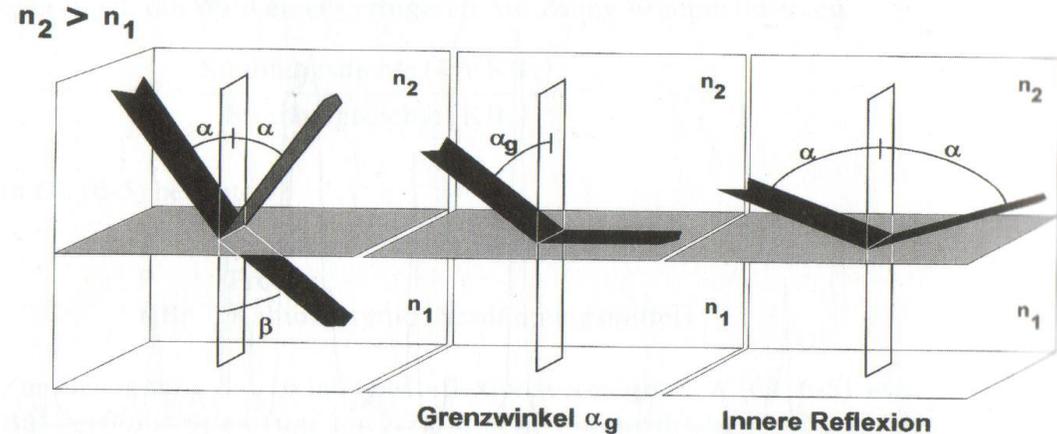
Beispiel: Leuchtstoff $Y_2O_3:Eu^{3+}(5\%)$ mit $d_{50} = 5 \mu m \Rightarrow S \sim 0.2 \mu m^{-1} = 2000 \text{ cm}^{-1}$



4.3.7 Anwendungsbeispiele

Abgeschwächte Totalreflexion (ATR) (Attenuated Total Reflection)

Phänomen Totalreflexion



Aber: Die total reflektierte Strahlung dringt auch in das optisch dünnere Medium ein (Goos, Hänchen 1947) und kann dort durch Absorption geschwächt werden

→ ATR-Spektroskopie

Achtung.: Die Eindringtiefe der Strahlung ist wellenlängenabhängig:
Je größer die Wellenlänge, desto intensiver erscheinen die Banden, außerdem verändert sich ihre Lage.

→ ATR-Korrektur erforderlich (z.B. OPUS-Software von Bruker)

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi \sqrt{(n_K^2 \sin^2 \Theta - n_P^2)}}$$

4.3.7 Anwendungsbeispiele

Abgeschwächte Totalreflexion (ATR)



ATR-Einheit für FTIR-Spektroskopie

Vorteile

- kaum Probenpräparation nötig für Pulver oder dünne Kristalle sowie Flüssigkeiten

Nachteile

- guter Kontakt zwischen Material und Kristall notwendig
- Kristall darf weder chemisch noch mechanisch beschädigt werden
- nur Raumtemperatur
- Einsatzbereich durch das Kristallmaterial limitiert, z.B. $17000 - 650 \text{ cm}^{-1}$ für ZnSe

