

Periodensystem der „Beleuchtungs“-Elemente

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

-  Aktivatorelemente
-  Plasmaelemente
-  Wirtgitterelemente

Neue Entwicklungen auf dem Gebiet lumineszierender Materialien für Beleuchtungs- und Displayanwendungen**

Thomas Jüstel,* Hans Nikol* und Cees Ronda*

Während in den siebziger und achtziger Jahren das Arbeitsgebiet der lumineszierenden Materialien als bereits gut erforscht eingestuft worden war, erhielt die Forschung hierzu in den neunziger Jahren sowohl von industrieller als auch von akademischer Seite neue Impulse. Verbesserte Eigenschaften vermeintlich ausgereifter „klassischer“ Materialien zeigten eindrucksvoll den Einfluß bislang wenig untersuchter Parameter wie Oberflächen- und Partikeleigenschaften. In einem ähnlich dem Beleuchtungsmarkt weitentwickelten Geschäftsfeld können neue Lampeneigenschaften wie ein verringerter Quecksilberver-

brauch zu einem Wettbewerbsvorteil und zu neuen Forschungsaktivitäten bei Leuchtstoffen führen. Quantenteilende Leuchtstoffe, die aus einem UV-Photon zwei Photonen im sichtbaren Spektralbereich zu erzeugen vermögen, stehen wiederum im Mittelpunkt des Interesses z.B. für Plasmadisplays als große, flache, an der Wand hängende Fernschirme. Vielversprechende Neuentwicklungen wie vollfarbige Elektrolumineszenzanzeigen oder die blaue (Laser-)diode haben Aufsehen erregt und vielfältige Forschungsaktivitäten rund um den Globus ausgelöst. Die direkte Umwandlung von elektrischer Energie in Licht,

die hinter beiden Anwendungen steht, ist eine Herausforderung für gegenwärtige Konzepte und vermag möglicherweise die Methoden, die bei Raumbeleuchtung, Autoscheinwerfern, Verkehrslichtsignalen oder Videodisplays angewendet werden, zu revolutionieren. Ein vertieftes Verständnis der Wechselwirkung von Licht und Materie zusammen mit der Chemie moderner Materialien bildet den Schlüssel zu verbesserten und neuartigen Lichtquellen und Displays.

Stichwörter: Displays • Fluoreszenz • Lumineszenz • Materialwissenschaften • Seltenerdverbindungen

1. Einleitung

Lumineszierende Materialien, auch Leuchtstoffe genannt (engl.: phosphors), finden sich in einer Vielzahl von Anwendungen des täglichen Lebens, z. B. in Kathodenstrahlröhren (cathode ray tubes, CRT^[*,2]), Projektionsfernsehgeräten (projection televisions, PTV), Leuchtstofflampen und Röntgendetektoren, um nur die wichtigsten zu nennen.^[1,2] Die in den letzten drei Jahrzehnten erzielten Verbesserungen haben zu Leuchtstoffen geführt, die nahe an den physikalischen Grenzen arbeiten. Es ist nicht zu erwarten, daß in der näheren Zukunft Eigenschaften wie Quantenausbeute und spektrale Energieverteilung verbessert oder neue Materialien mit deutlich besseren Eigenschaften gefunden werden.

Obwohl die Auswahl der Leuchtstoffe für CRTs und Leuchtstofflampen lange zurückliegt, gibt es immer noch bedeutende Forschungsanstrengungen zur Verbesserung der chemischen Stabilität und zur Anpassung der Materialien an die Produktionsverfahren der jeweiligen Anwendung.^[3,4] Die voranschreitende Miniaturisierung, Verbesserungen der Lebensdauer und die spektrale Stabilität der Leuchtstofflampen einerseits sowie Helligkeits- und Kontrastverbesserungen bildnerzeugender Systeme andererseits erfordern Leuchtstoffe mit hoher, von den Betriebsbedingungen unabhängiger Stabilität.

Einer der derzeitigen Forschungsschwerpunkte zur Herstellung verbesserter Leuchtstoffe ist die Optimierung der Oberfläche der Leuchtstoffpartikel. Dies wird im wesentlichen durch einen chemischen Reinigungsschritt nach der Synthese oder durch eine zusätzliche Beschichtung der Partikeloberfläche erreicht.^[5,6] Im Idealfall wird das chemische Verhalten dahingehend verändert, daß der Leuchtstoff sowohl in Suspension in Wasser oder einem organischen Medium während des Herstellungsprozesses als auch unter den extremen Bedingungen in Entladungslampen oder Fernschirmdröhren (Elektronen- bzw. Ionenbombardement sowie

[*] Dr. T. Jüstel, H. Nikol, C. Ronda
Philips Research Laboratories
Weisshausstraße 2, D-52066 Aachen
Fax: (+49) 241-6003-483
E-mail: juestel@pfa.research.philips.com
nikol@pfa.research.philips.com
ronda@pfa.research.philips.com

[**] Eine Liste der verwendeten Abkürzungen findet sich im Anhang.

Plasmawechselwirkungen) an Stabilität gewinnt. Im Gegensatz zu herkömmlichen Anwendungsgebieten hat die Suche nach neuen Materialien besondere Bedeutung für die zukünftige Lichterzeugung in Bildschirmen und Lampen. Das gesamte Forschungsgebiet läßt sich am besten anhand der Art der Anregungsquelle einteilen. Leuchtstoffe in Plasmaanzeigen (plasma display panel, PDP) und Feldemissionsdisplays (FED) nutzen den hochenergetischen Teil des UV-Spektrums, das Vakuum-UV (VUV), bzw. Elektronenstrahlen niedriger Energie. Leuchtstoffe in Lumineszenzdiolen (light emitting diode, LED) und teilweise auch in speziellen Fluoreszenzlampen werden durch nahes UV- oder blaues Licht angeregt. Die möglicherweise revolutionärste Entwicklung ist die direkte Anregung von Halbleitern und sowohl organischen als auch anorganischen Leuchtstoffen durch elektrischen Strom in LEDs, die Elektrolumineszenz (EL) organischer bzw. anorganischer Materialien. Entsprechend intensiv wird dieses Forschungsgebiet in Industrie- und Universitätslaboratorien bearbeitet. Klassische dotierte Festkörpermateriale weichen zunehmend neuen Materialklassen wie dotierten Zeolithen, organischen Leuchtstoffen, Komposit- und Nanomaterialien.

Nach einer kurzen Einführung in die physikalischen Grundlagen lumineszierender Materialien wird die gegenwärtige Situation bei Beleuchtungsanwendungen und in der Displaytechnologie in getrennten Abschnitten beschrieben. Neue Technologien und ihre Auswirkungen auf die Forschung an lumineszierenden Materialien bilden zusammen mit einer Diskussion der neuesten Trends auf diesem Gebiet der Materialwissenschaften den Abschluß.

2. Grundlegende Aspekte lumineszierender Materialien

Licht geeigneter Spektralverteilung in Entladungslampen oder Displays wird heutzutage fast ausschließlich unter Verwendung von Leuchtstoffen erzeugt, die als letzter Teil in einer Energietransferkette stehen und Photonen im sichtbaren, ultravioletten oder infraroten Spektralbereich emittieren (Abb. 1). Die Photonenemission eines zuvor energetisch angeregten Materials nennt man Lumineszenz. In Abhängigkeit von der anregenden Energiequelle unterscheidet man verschiedene Arten der Lumineszenz (Tabelle 1).

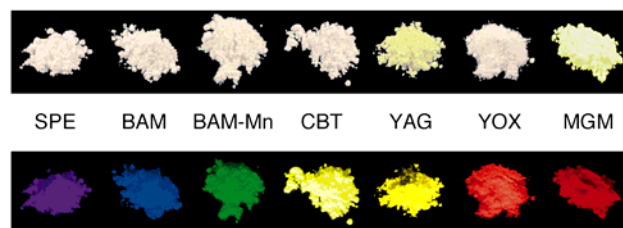


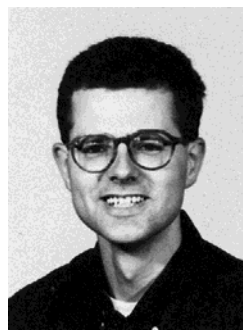
Abb. 1. Handelsübliche Leuchtstoffpulver, wie sie im allgemeinen in Fluoreszenzlampen und Displays eingesetzt werden. Oben: unter Bestrahlung mit weißem Licht. Unten: unter Bestrahlung mit UV-Licht (Anregungswellenlänge 254 nm). Zur Erläuterung der Abkürzungen und Anwendungsgebiete siehe Tabelle 2–4 und 6 bzw. Abschnitt 3.

Während Sono-,^[7] Solvato-, Chemo-, Bio- und Tribolumineszenz derzeit nicht in Beleuchtungs- und Anzeigeanwendungen eingesetzt werden, sind für alle anderen Formen der Lumineszenz eine Vielzahl von Materialien entwickelt

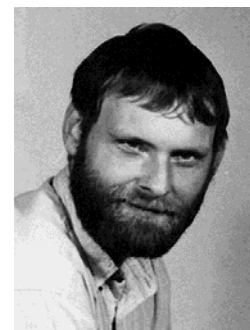
Thomas Jüstel, geboren 1968 in Witten, studierte von 1987 bis 1992 Chemie an der Universität Bochum und promovierte 1995 im Fach Komplexchemie bei Prof. Dr. K. Wieghardt. Nach einem halben Jahr als Postdoktorand am MPI für Strahlenchemie, Mülheim an der Ruhr, ging er im September 1995 zum Philips Research Laboratory in Aachen. Er arbeitet derzeit an Leuchtstoffen für Lampen- und Displayanwendungen.



T. Jüstel



H. Nikol



C. Ronda

Hans Nikol, geboren 1966, studierte von 1985 bis 1990 Chemie an der Universität Regensburg und promovierte 1993 im Fach Photochemie bei Prof. Dr. A. Vogler. Die folgenden zwei Jahre verbrachte er als Postdoktorand am California Institute of Technology in der Gruppe von Prof. H. B. Gray. Er ging 1995 zum Philips Research Laboratory in Aachen und arbeitet an Leuchtstoffen für Lampen- und Displayanwendungen.

Cees Ronda, geboren 1959 im niederländischen Groningen, studierte bis zur Promotion Festkörper- und Theoretische Chemie an der Staatlichen Universität Groningen. Seine Doktorarbeit behandelt optische und elektrische Eigenschaften schichtartiger Metallchalcogenide und -halogenide. 1986 ging er zu den Philips Research Laboratories in Eindhoven (Niederlande). 1989 wechselte er zu den Philips Research Laboratories in Aachen. Seitdem arbeitet er hier an Leuchtstoffen für Anwendungen in Lampen und Displays.

Tabelle 1. Verschiedene Formen von Lumineszenz.

Lumineszenztyp	Anregungsquelle	Anwendung
Kathodolumineszenz	Elektronen	Fernsehgeräte, Monitore
Photolumineszenz	(UV-)Photonen	Leuchtstofflampen, Plasmadisplays
Röntgenlumineszenz	Röntgenstrahlen	Röntgenstrahlenverstärker
Elektrolumineszenz	elektrisches Feld	LEDs, EL-Displays
Sonolumineszenz	Ultraschall	
Solvatolumineszenz	Photonen	Detektoren, analytische Geräte
Chemolumineszenz	chemische Reaktionsenergie	Analytische Chemie
Biolumineszenz	biochemische Reaktionsenergie	Analytische Chemie
Tribolumineszenz	mechanische Energie	

worden. Sie können in anorganische und organische Leuchtstoffe unterteilt werden, wobei erstere hauptsächlich Feststoffe bestehend aus 1–10 µm großen Partikeln, letztere hingegen entweder Polymere oder niedermolekulare Materialien sind, die als dünne Filme oder feste Lösungen eingesetzt werden.

„Klassische“ anorganische Leuchtstoffe bestehen für gewöhnlich aus einem Wirtgitter mit einer geringen Dotierung an Aktivatorionen in der Größenordnung von etwa 1 Mol-% oder weniger. Die Aktivatoren verfügen über Energieniveaus, die durch direkte Anregung oder indirekt durch Energietransfer besetzt werden können und letztlich für die Lumineszenz verantwortlich sind. Generell lassen sich Aktivatoren in zwei Klassen einteilen. Bei der ersten Klasse wechselwirken die am Emissionsprozeß beteiligten Energiezustände des Ions nur schwach mit dem Wirtgitter. Typische Beispiele sind viele der Lanthanoidionen Ln^{3+} , bei denen die optischen Übergänge ausschließlich zwischen 4f-Termen stattfinden, die durch die äußeren Elektronen gut von ihrer chemischen Umgebung abgeschirmt sind. Somit werden hier charakteristische Linienemissionsspektren beobachtet.

Die zweite Klasse von Aktivatoren weist eine starke Wechselwirkung mit dem Wirtgitter auf. Dies trifft bei Beteiligung von d-Elektronen zu, z.B. bei Mn^{2+} , Eu^{2+} und Ce^{3+} , sowie für s^2 -Ionen wie Pb^{2+} oder Sb^{3+} , oder für Komplexanionen wie MoO_4^{2-} oder NbO_4^{3-} . Die starke Kopplung der elektronischen Zustände mit Vibrationsmodi des Gitters führt zu mehr oder weniger stark verbreiterten Emissionsbanden. Die Halbwertsbreite der Bande, FWHM, ist mit der Stokes-Verschiebung S verknüpft [Gl. (1a) und (1b)], also der Energiedifferenz zwischen Absorptions- und Emissionsmaximum (harmonische Näherung und Hochtemperaturbetrachtung; gewöhnlich schon bei Raumtemperatur zutreffend und wenn derselbe Zustand emittiert, der durch Absorption erreicht wurde; S_e , S_g = Huang-Rhys-Parameter der angeregten bzw. des Grundzustands;^[3f] Abb. 2).

$$\text{FWHM} = \sqrt{8 \ln 2} \sqrt{2 k T} \sqrt{S} \text{ [eV]} \quad (1a)$$

$$S = S_e \hbar \omega_e + S_g \hbar \omega_g \quad (1b)$$

Für gewöhnlich weisen Leuchtstoffe mit großen Stokes-Verschiebungen eine niedrige Löschtemperatur der Lumineszenz auf, was für viele Anwendungen von Nachteil ist. Lumineszierende Materialien auf Basis von Lanthanoidionen umgehen dieses Problem, weil der eigentliche Lumineszenzprozeß weitgehend unabhängig von der chemischen Umgebung ist, was in der Welt der Lumineszenz einzigartig ist. Eu^{3+} -aktivierte Leuchtstoffe wie $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ absorbieren Photonen über einen Charge-Transfer-Zustand. In einem Folgeschritt wird die Energie auf die f-Terme übertragen, deren Desaktivierung das charakteristische f-f-Emissionslinienspektrum hervorruft ($^5\text{D}_J \rightarrow ^7\text{F}_J$).

Der Lumineszenzprozeß kann in die Teilschritte Energieabsorption, Energietransfer und Emission unterteilt werden. Die Energieabsorption muß nicht zwingend direkt am Aktivatorion ablaufen, sondern kann an einem beliebigen Ort im Gitter stattfinden. Dies bedingt einen Transfer der absorbierten Energie zum Lumineszenzzentrum, bevor eine Emission stattfinden kann. Die Übertragung der vom Gitter absorbierten Energie kann über einen der folgenden Prozesse ablaufen:

- Migration von elektrischer Ladung (Elektronen, Löcher),
- Migration von Excitonen,
- Resonanz zwischen Atomen mit genügend großen Überlappungsintegralen,
- Reabsorption von Photonen, die von einem anderen Aktivatorion oder einem Sensibilisator emittiert wurden.

Das Auftreten von Energietransferprozessen in einem lumineszierenden Material hat weitreichende Konsequenzen für seine Leuchtstoffeigenschaften. Einerseits kann die absorbierte Energie zur Kristalloberfläche oder zu Gitterdefektstellen wandern, wo sie durch strahlungslose Desaktivierung verlorengeht. Dadurch wird die Lumineszenzenergieausbeute, das Verhältnis von emittierter Lichtenergie zur ursprünglich absorbierten Energie, geringer. Leuchtstoffe, die UV-, IR- oder sichtbares Licht als Folge einer UV-Anregung emittieren, weisen dann einen Rückgang der Quantenausbeute QE auf [Gl. (2)]. Um eine hohe Lichtausbeute zu erzielen, sollten lumineszierende Materialien hochgradig kristallin sein, also so wenig Gitterdefekte und Verunreinigungen wie möglich aufweisen. Außerdem muß die Oberfläche der Primärpartikel minimiert werden, also sauber und glatt sein.

$$\text{QE} = \frac{n(\text{emittierte Photonen})}{n(\text{absorbierte Photonen})} [\%] \quad (2)$$

Allerdings ist aber der Einsatz von Sensibilisatoren zur Erhöhung der Lichtausbeute eines Leuchtstoffes nur aufgrund des Energietransfers überhaupt möglich. So werden

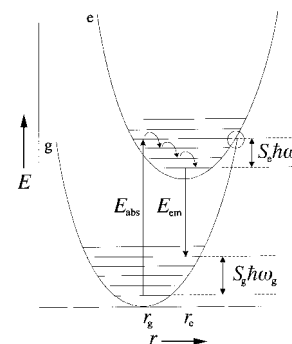


Abb. 2. Konfigurationskoordinatendiagramm zur Illustration eines elektronischen Übergangs vom Grund- in einen angeregten Zustand. Die Stokes-Verschiebung besteht aus den Beiträgen $S_e \hbar \omega_e$ und $S_g \hbar \omega_g$.

alle Tb³⁺-aktivierten Leuchtstoffe, die derzeit in Fluoreszenzlampen eingesetzt werden, durch Ce³⁺ sensibilisiert.^[2, 8] Tb³⁺ allein absorbiert zwar auch in den meisten Wirtgittern effizient, jedoch erst bei Wellenlängen kürzer als 230 nm. UV-Photonen mit einer Wellenlänge von 254 nm, wie sie hauptsächlich vom Quecksilberplasma in Fluoreszenzlampen emittiert werden, würden somit aber nicht effizient durch das Aktivatorion absorbiert. Ce³⁺ weist aber zwischen 250 und 350 nm einen sehr hohen Absorptionskoeffizienten auf und vermag die absorbierte Energie effektiv auf das Tb³⁺-Ion zu übertragen.

Neben der Quantenausbeute wird die Qualität eines Leuchtstoffes auch durch seinen Farbpunkt, das Lumenäquivalent, das Reflektionsspektrum und die Abklingzeit der Emission unter gegebenen Anregungsbedingungen charakterisiert. Der Farbpunkt wird aus der spektralen Energieverteilung der Emission abgeleitet und ist definiert über die Konvention der Commission Internationale d'Eclairage (CIE)^[9] in einem standardisierten, zweidimensionalen Koordinatensystem.

Aus den Farbkoordinaten im Farbdreieck (Abb. 3) kann nicht nur die Farbe, sondern auch die Farbsättigung abgelesen werden. Diese ist für Displayanwendungen sehr wichtig (siehe Abschnitt 3), weil zur Darstellung aller Farben des sichtbaren Spektrums durch Mischung der drei Primärfarben deren entsprechende Farben so weit wie möglich gesättigt sein müssen. Die Farbkoordinaten sollten also möglichst nah an den Kanten des Farbdreiecks positioniert sein.

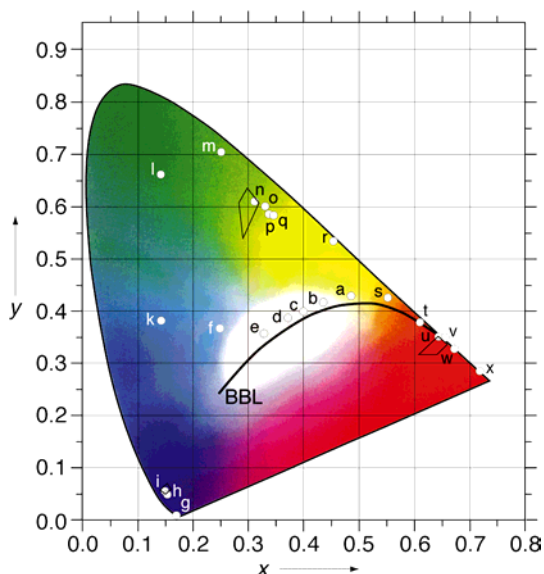


Abb. 3. CIE-Farbdreieck mit dem Farbpunktverlauf eines Schwarzkörperstrahlers (BBL) und den drei EBU-Normbereichen für Leuchtstoffe für Bildschirme. Die Punkte entsprechen den Farbpunkten der nachfolgend aufgeführten Leuchtstoffe. a–e) Halophosphate mit verschiedenen Farbtemperaturen, f) blau emittierendes Halophosphat, g) SPE, h) BAM, i) ZnS:Ag, k) SAE, l) BAM (grün), m) ZSM, n) ZnS:Cu,Au,Al, o) CAT, p) LAP, q) CBT, r) YAG, s) SPS, t) CBTM, u) YOx, v) Y₂O₂S:Eu, w) YVE, x) MGM.

Für Beleuchtungszwecke ist die Farbsättigung der eingesetzten Leuchtstoffe weniger wichtig. Hingegen sollte das lumineszierende Material ein Spektrum mit einem möglichst hohen Lumenäquivalent LE emittieren. Es wird berechnet^[9]

durch Multiplikation der spektralen Energieverteilung $P(\lambda)$ der Leuchtstoffemission, deren Integral zuvor normiert wurde, mit der spektralen Empfindlichkeit für das menschliche Auge $V(\lambda)$ [Gl. (3), Abb. 4].

$$LE = \int_{380}^{780} V(\lambda)P(\lambda)d\lambda [\text{lm W}^{-1}] \quad (3)$$

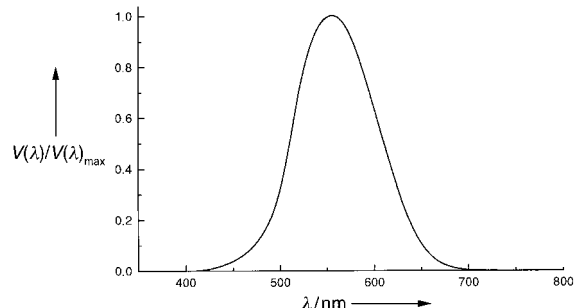


Abb. 4. Normierte Empfindlichkeit des menschlichen Auges $V(\lambda)/V(\lambda)_{\text{max}}$ als Funktion der Wellenlänge.

Um weißes Licht mit einem hohen Lumenäquivalent zu erhalten, ist es wichtig, daß die als Mischung eingesetzten Leuchtstoffe Emissionsspektren mit geringer Halbwertsbreite oder sogar Linien- statt Bandenspektren aufweisen, weil sonst auch Licht in Wellenlängenbereichen erzeugt wird, in denen die Empfindlichkeit des Auges zu gering ist. Selbstverständlich sollte auch das Emissionsspektrum eines Linien emittierenden Leuchtstoffes nicht zu weit weg vom Maximum der Augenempfindlichkeit liegen.

Neben der Quantität muß auch die Qualität einer Lichtquelle betrachtet werden, wobei in der Regel die Verbesserung der einen Eigenschaft auf Kosten der anderen geht. Die Lichtqualität einer Lichtquelle wird im wesentlichen durch die Farbwiedergabe bestimmt, also der Fähigkeit, die Farbe eines beleuchteten Gegenstands natürlich wiederzugeben. Ein quantitatives Maß ist der Farbwiedergabeindex (color rendering index, CRI), der definitionsgemäß Werte zwischen 0 und 100 annehmen kann.^[9] Er berechnet sich aus dem Vergleich der Reflektionsspektren ausgewählter Testfarben (8 oder 14), die unter Bestrahlung mit der zu prüfenden Lichtquelle erhalten werden, mit solchen, die durch Bestrahlung derselben Proben mit einem Schwarzkörperstrahler resultieren. Definitionsgemäß hat ein Schwarzkörperstrahler wie die Sonne oder eine Glühlampe einen Farbwiedergabeindex von 100. Hingegen wird einem Linienemitter mit einer einzelnen Emissionslinie an beliebiger Stelle des sichtbaren Lichtspektrums ein CRI von Null zugeordnet, weil Farben mit einer derartigen Lichtquelle nicht wiedergegeben werden können. Ein anschauliches Beispiel hierfür ist eine nächtliche Autobahnfahrt in Belgien. Zur Beleuchtung werden dort Niederdruck-Natriumentladungslampen eingesetzt. Dieser Lampentyp emittiert gelbes Licht, das durch die Emissionslinie des Natriumatoms bei 589 nm entsteht. Monochromatisches Licht erlaubt keine Farbwahrnehmung, weshalb die farbige Welt grau erscheint.

Entladungslampen mit Leuchtstoffen als UV-Lichtkonverter haben CRI-Werte zwischen 50 und 95. Der CRI von

Fluoreszenzlampen hängt sehr von den eingesetzten Leuchtstoffen ab. Während eine Kombination von Linienemittern eine hohe Lichtausbeute bei nur mäßiger Farbwiedergabe ergibt, können mit Breitbandemittern höhere CRI-Werte erreicht werden. Außerdem ist die Farbwiedergabe in starkem Maße abhängig von der spektralen Position des Emissionsmaximums und somit der spektralen Energieverteilung des eingesetzten Leuchtstoffes. Generell gilt es, einen Kompromiß zwischen guter Farbwiedergabe und hoher Lichtausbeute zu finden.

3. Fluoreszente Beleuchtung

90 % aller künstlich erzeugten Photonen auf der Erde stammen von Entladungslampen.^[10] Alle heutigen effizienten Lichtquellen basieren auf direkter oder indirekter Lichtemission von Plasmaentladungen. Am weitesten verbreitet ist die Anwendung des Quecksilberplasmas aufgrund seines hohen Wirkungsgrades von ca. 75 %.^[11] Allgemein hängt die spektrale Energieverteilung einer Plasmaentladung stark vom Dampfdruck des Plasmagases in der Lampe ab. Bei Niederdruck-Quecksilberentladungslampen liegt der Dampfdruck bei wenigen Torr und führt zu einem Linienpektrum mit Emissionslinien bei 185, 254 und 365 nm. Weitere Plasmalinen im blauen und grünen Spektralbereich mit geringer Intensität bewirken das schwache bläulich-grüne Leuchten des Plasmas. Unter Druckerhöhung verbreitern sich die Emissionslinien und bilden schließlich ein quasikontinuierliches Spektrum zwischen 250 und 550 nm. Der sichtbare Teil dieser Emission findet Verwendung in Quecksilber-Hochdruckdampflampen, die bei einigen 1000 Torr betrieben werden. Bei beiden Entladungstypen werden Leuchtstoffe benötigt, um weißes Licht mit ausreichender Farbwiedergabe und Effizienz zu erhalten.

3.1. Hochdruck-Quecksilberentladungslampen

Um das emittierte Licht des Hochdruck-Quecksilberplasmas für Beleuchtungszwecke einzusetzen, ist eine Farbkorrektur erforderlich, weil das bläulich-grüne Plasmalicht überhaupt keine Rotanteile enthält, was sich in einem niedrigen CRI-Wert von ca. 25 niederschlägt.^[11] Diese Anpassung wird durch die Verwendung eines rot emittierenden Leuchtstoffes erreicht (Tabelle 2), der den ultravioletten und Teile des blauvioletten Plasma-Spektrums absorbieren sollte. Eine weitere Anforderung an dieses Material ist eine hohe Emissionslöschtemperatur, weil die Temperatur der Lampe leicht

300 °C erreichen kann. Der erste, in den frühen fünfziger Jahren eingeführte Leuchtstoff war $\text{Mg}_2\text{GeO}_5\text{F:Mn}$,^[12] der eine deutliche Steigerung des CRI-Wertes auf etwa 50 ermöglichte. Zugleich sank die Lumenausbeute der Lampe aus zwei Gründen stark ab:

- Die Emission liegt im tiefroten Spektralbereich, wo die Augenempfindlichkeit und somit auch das Lumenäquivalent sehr niedrig sind.
- Der Leuchtstoff absorbiert sowohl im UV- als auch im blauen Spektralbereich und erniedrigt dadurch die Lichtintensität im sichtbaren Spektralbereich.

Der Leuchtstoff wurde später durch $(\text{Sr,Mg})_3(\text{PO}_4)_2\text{:Sn}$ ersetzt, welcher mit einem Emissionsmaximum bei 630 nm ein höheres Lumenäquivalent aufweist. Kürzlich wurde $\text{Y(V,B,P)O}_4\text{:Eu}$ als Linienemitter mit sehr hohem Lumenäquivalent und hoher Stabilität eingeführt (Tabelle 2). Nachteilig ist die geringe Absorption der Vanadatgruppe zwischen 340 und 400 nm, wodurch die UV-Emission des Plasmas nicht vollständig absorbiert und umgewandelt wird. Als Alternative könnte $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{:Ce}$ mit einer intensiven 4f5d-Absorption bei 460 nm verwendet werden, jedoch ist seine Quantenausbeute etwas niedriger als die von $\text{Y(V,B,P)O}_4\text{:Eu}$.

3.2. Niederdruck-Quecksilberentladungslampen

Niederdruck-Quecksilberentladungslampen, auch als Fluoreszenz- oder Energiesparlampen bekannt, haben den Industrie- und Heimbeleuchtungsmarkt in beeindruckendem Maße durchdrungen.^[11] Aufgrund des hohen Wirkungsgrades von fast 100 lm W^{-1} für weißes Licht ist das durchaus verständlich, entspricht der Wirkungsgrad der Energieumwandlung von 30 % doch in etwa dem achtfachen des Wertes einer herkömmlichen Glühlampe. Ein weiterer Vorteil liegt in der fast ausschließlichen Erzeugung von UV-Licht des Niederdruck-Quecksilberplasmas, was die Herstellung von Lampen ermöglicht, deren Spektrum nur von den eingesetzten Leuchtstoffen abhängt. Man erreicht damit eine Entkopplung der gewünschten Lampeneigenschaften von der zugrundeliegenden Lampenkonstruktion, so daß Spektrum und Lichtausbeute und damit auch der Einsatzbereich nur durch die auf die innere Glaswandung aufgebrachte Leuchtstoffmischung bestimmt werden (Abb. 5). Dies war ein entscheidender Faktor für den Erfolg dieses Lampentyps. Fluoreszenzlampen wurden sowohl für gewöhnliche Beleuchtungszwecke als auch für spezielle Anwendungen wie Hautbräunung, Fotokopiergeräte, Schwarzlicht, Leuchtreklamen und Displaybeleuchtungen entwickelt. Wegen der großen Bandbreite der Anwendungen werden derzeit etwa 50 verschiedene Leuchtstoffe für Fluoreszenzlampen hergestellt.

3.2.1. Halophosphatlampen

Um Niederdruck-Quecksilberentladungslampen für Beleuchtungszwecke einsetzen zu können, mußte ein Leuchtstoff gefunden werden, der das UV-Licht des Plasmas effizient in weißes Licht umzuwandeln vermag. Seit Beginn der Verwendung von Fluoreszenzbeleuchtungen sind die 1942 erfundenen Halophosphate der Zusammensetzung

Tabelle 2. Leuchtstoffe zur Farbkorrektur von Hochdruck-Quecksilberentladungslampen.

Leuchtstoff	Abkürzung	$\lambda_{\text{max}}(\text{Em.})$ [nm]	$\lambda_{\text{max}}(\text{Anregung})$ [nm]	QE [%]	LE [lm W^{-1}]
$\text{Mg}_2\text{GeO}_5\text{F:Mn}$	MGM	655	280, 420	80	80
$(\text{Sr,Mg})_3(\text{PO}_4)_2\text{:Sn}$	SPS	630	240	80	260
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{:Ce}$	YAG	565	450	80	450
$\text{Y(V,B,P)O}_4\text{:Eu}$	YVE	615	255	85	225

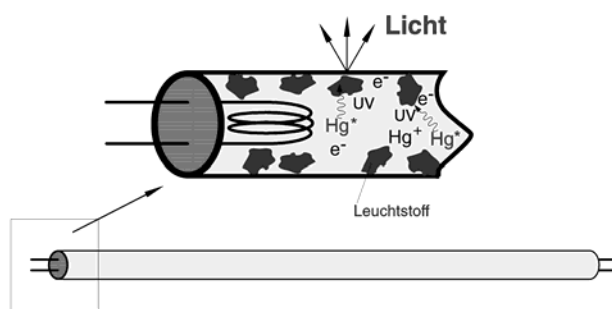


Abb. 5. Schematischer Aufbau einer Leuchtstofflampe mit Darstellung des Lichterzeugungsprozesses an den Leuchtstoffpartikeln.

$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{Cl})\text{:Sb,Mn}$ eingesetzt worden.^[13] Sie emittieren sowohl im blauen (Sb^{3+}) als auch im orangefarbenen Spektralbereich (Mn^{2+}), wodurch sich additiv weißes Licht ergibt. Jedoch erreicht die Farbwiedergabe CRI dieser Halophosphatlampen nur Werte von 60–65 bei Wirkungsgraden um 80 lm W^{-1} . Durch Veränderungen des Konzentrationsverhältnisses von Mn^{2+} - zu Sb^{3+} -Ionen im Wirtgitter kann die Farbtemperatur zwischen 2700 und 6500 K frei eingestellt werden. Mit den Halophosphaten war ein weiß emittierendes Material gefunden, mit dem Leuchtstofflampen mit ausreichendem Wirkungsgrad und unterschiedlichen Farbtemperaturen bei niedrigen Kosten hergestellt werden konnten. Dementsprechend wurde schon bald die Suche nach alternativen Breitband-Leuchtstoffen aufgegeben. Halophosphatlampen haben immer noch einen bemerkenswerten Marktanteil, und der Schwerpunkt der Entwicklungsarbeiten liegt bei der Verbesserung der Lebensdauer sowie der Verminderung der Verschiebung des Farbpunktes während des Lampenbetriebs. Beide werden durch den Abbau des Leuchtstoffes hervorgerufen und können durch Einsatz geschlossener anorganischer Beschichtungen der Leuchtstoffpartikel verbessert werden.

3.2.2. Das Drei-Banden-Konzept – Color-80-Lampen

Nach einer theoretischen Bearbeitung durch W. A. Thornton demonstrierten Opstelten und Koedam Anfang der siebziger Jahre, daß Fluoreszenzlampen mit sehr guter Farbwiedergabe und hoher Lichtausbeute hergestellt werden können, wenn man drei schmalbandige Emittier mit Emissionsmaxima bei 450, 540 und 610 nm verwendet.^[14] Diese Drei-Banden-Lampen haben CRI-Werte von 80–85 bei hohen Lichtausbeuten von 100 lm W^{-1} ! Abbildung 6 zeigt

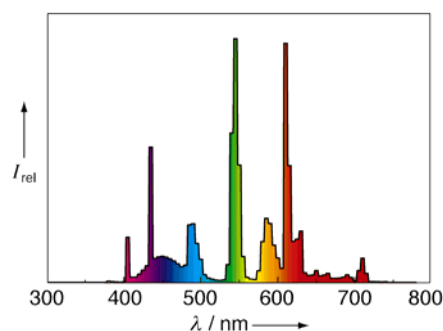


Abb. 6. Emissionsspektrum einer Drei-Banden-Leuchtstofflampe.

das Emissionsspektrum einer typischen Fluoreszenzlampe mit den Leuchtstoffen $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}\text{:Eu}$, $(\text{Ce,Gd,Tb})\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ und $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$.

Dieses neue und intelligente Konzept war der Anstoß für umfangreiche Forschungsaktivitäten sowohl in der Industrie als auch an Universitäten auf dem Gebiet der Lanthanoid-aktivierten Leuchtstoffe. Insbesondere Eu^{2+} -, Tb^{3+} - und Eu^{3+} -dotierte Wirtgitter waren vielversprechende Kandidaten wegen ihrer hohen Quantenausbeuten und den Lagen der Emissionen, was in einer Vielzahl von Arbeiten dokumentiert ist.^[2, 15] Die Materialauswahl war aber schon bald getroffen, so daß bis heute eine vergleichsweise geringe Zahl an Leuchtstoffen in diesen „Color-80“-Lampen zum Einsatz kommt (Tabelle 3).

Tabelle 3. Derzeit eingesetzte Leuchtstoffe für Color-80-Lampen.

Leuchtstoff	Abkürzung	$\lambda_{\text{max}}(\text{Em.})$ [nm]	Absorption bei 254 nm [%]	QE [%]	LE [lm W^{-1}]
$\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}\text{:Eu}$	BAM	450	90	90	90
$(\text{Ce,Tb})\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$	CAT	541	95	90	495
$(\text{Ce,Gd,Tb})\text{MgB}_5\text{O}_{10}$	CBT	542	95	90	490
$\text{LaPO}_4\text{:Ce,Tb}$	LAP	545	95	93	500
$\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$	YOX	611	75	90	280

Die in den modernen Drei-Banden-Lampen verwendeten Leuchtstoffe weisen sowohl exzellente Quantenausbeuten und Absorptionseigenschaften als auch hohe Lumenäquivalente auf. Dementsprechend kann man nicht erwarten, daß in der Zukunft Leuchtstoffe mit deutlich höherer Lichtausbeute gefunden werden. In den letzten Jahren hat sich die Forschung daher mehr auf die Verringerung der Kosten des Leuchtstoffmaterials konzentriert. Besonders die grün emittierenden Leuchtstoffe sowie $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ sind vergleichsweise teure Materialien aufgrund der hohen Preise für Tb-, Eu- und Y-Mineralien sowie der aufwendigen Trennung und Reinigung dieser Lanthanoide. Die wirkungsvollste Einsparung bei $(\text{Ce,Gd,Tb})\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ würde man durch eine Herabsetzung der Konzentration der Tb^{3+} -Dotierung erreichen, die aber gleichzeitig auch einen Einfluß auf den Energietransfer von Ce^{3+} über Gd^{3+} zu Tb^{3+} hat. Mn^{2+} -aktivierte Materialien wie $\text{Sr}_3\text{Gd}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{:Pb,Mn}$ ^[16] werden als preisgünstigere Alternativen diskutiert. Ihr Nachteil ist eine deutlich schlechtere Lebensdauer in der Lampe als die der Tb^{3+} -Leuchtstoffe $\text{LaPO}_4\text{:Ce,Tb}$, $(\text{Ce,Tb})\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$ oder $(\text{Ce,Gd,Tb})\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ (Tabelle 3). Außerdem sind Mn-Leuchtstoffe Bandenmitter mit in Abhängigkeit von Lage und Halbwertsbreite ihrer Emissionsbande deutlich niedrigeren Lumenäquivalenten als Seltenerd-Leuchtstoffe. Ähnlich schwierig ist die Situation bei $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$. Weder konnte die Konzentration an Eu^{3+} von derzeit etwa 5 Mol-% gesenkt werden noch wurden bessere Wirtmaterialien gefunden, obwohl eine Vielzahl an Materialien wie $\text{BaGdB}_5\text{O}_{16}\text{:Eu}$,^[17] $\text{BiSr}_2\text{V}_3\text{O}_{11}\text{:Eu}$ ^[18] oder $\text{BaZrO}_3\text{:Eu}$ ^[19] vielversprechende Eigenschaften aufweisen. Bislang konnte jedoch noch keine Substanz mit $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$, einem „Geschenk der Natur“, mithalten. Diesbezüglich wird es auch sehr interessant sein, welche Fortschritte bei der kombinatorischen Chemie zu erwarten sind. Zehntausende

Kombinationen können auf einem einzigen Substratträger hergestellt und untersucht werden. Eine Vielzahl oft ungewöhnlicher Leuchtstoffe ist bereits durch die Untersuchung von Bibliotheken sogar ternärer Systeme identifiziert worden.^[20] Kürzlich fand man $(Y,Al,La)VO_4:Eu$, dessen Effizienz der kommerzieller roter Leuchtstoffe nahe kommt.^[21]

Ein anderer Ansatzpunkt zur Erzielung kostengünstiger Leuchtstoffmaterialien ist die Anwendung von Zeolithen als Wirtgitter.^[22] Preiswerte Einsatzstoffe wie der X-Zeolith können derart modifiziert werden, daß sie für Wellenlängen oberhalb 240 nm vollkommen transparent sind, was für Lampenanwendungen wichtig ist. Diese Zeolithe können mit Eu^{3+} - oder Tb^{3+} -Ionen beladen werden, und man erhält in der Tat lumineszierende Materialien, jedoch mit bisher nur geringer Quantenausbeute und UV-Absorption. Die letztere kann durch Zusatz von organischen Sensibilisatoren wie Benzoaten oder anorganischen Übergangsmetallaten wie MoO_4^{2-} verbessert werden.^[5] Jedoch haben Eu^{3+} - und Tb^{3+} -Zeolithe bislang 7 bzw. 50 % Quantenausbeute nicht überschritten. Ein Grund dafür sind die Hydroxygruppen des Zeoliths mit hochfrequenten O-H-Schwingungen an den Bindungsstellen der Seltenerd-Metallionen, die wirkungsvoll insbesondere die Eu^{3+} -Emission zu löschen vermögen. Ein eleganter Weg zur Vermeidung dieses Problems ist die Umsetzung der Eu^{3+} - oder Tb^{3+} -dotierten Zeolithe zu verdichteten Alumosilikaten. Kürzlich konnte nach dieser Methode das quarternäre Alumosilikat $EuMoAl_2Si_4O_{16}$ einfach synthetisiert werden, das eine Quantenausbeute von 40 % aufweist.^[23]

3.2.3. Drei-Banden-Lampen mit hoher Lumenausbeute

Lichtausbeute und Farbwiedergabe der Drei-Banden-Lampen hängen entscheidend von der genauen Position der Emissionsmaxima des blauen und des roten Leuchtstoffs ab (Abb. 7). $Y_2O_3:Eu$ mit seiner stärksten Emissionslinie bei 612 nm eignet sich ideal für Lampen mit hoher Farbwiedergabe. Der Wirkungsgrad von Fluoreszenzlampen kann weiter gesteigert werden, wenn das Emissionsmaximum der roten Leuchtstoffkomponente zu kürzeren Wellenlängen hin verschoben wird und man bereit ist, einen Rückgang der Qualität der Farbwiedergabe zu akzeptieren. Wird das Emissionsmaximum des roten Leuchtstoffs von 612 nach 595 nm verschoben und die blaue und grüne Komponente unverändert gelassen, so fällt die Farbwiedergabe auf 60–65 und die Lumeneffizienz steigt um 12 % (Abb. 7). Dies erreicht man durch Ersatz von $Y_2O_3:Eu$ gegen einen anderen Linienemitter, dessen Emissionsmaximum bei 595 nm liegt. Solch ein Leuchtstoff auf der Basis von Eu^{3+} als Aktivator kann in bestimmten Wirtgittern erhalten werden. Die elektrischen Dipolübergänge von Eu^{3+} sind in Wirtgittern mit inversions-symmetrischen Plätzen für die Aktivatoren verboten. Dadurch wird die Leuchtstoffemission auf den $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ -Übergang bei 595 nm begrenzt. Wirtgitter, die dreiwertige Gitterplätze mit Inversionsymmetrie enthalten (z. B. D_{3d}), sind $InBO_3$, $ScBO_3$, $LuBO_3$ (Calcitstruktur)^[24] und $BaYB_9O_{16}$.^[16]

Verglichen mit dem „Standard“ $Y_2O_3:Eu$ zeigen diese orangefarben emittierenden Leuchtstoffe in der Tat ein deutlich erhöhtes Lumenäquivalent zwischen 340 und

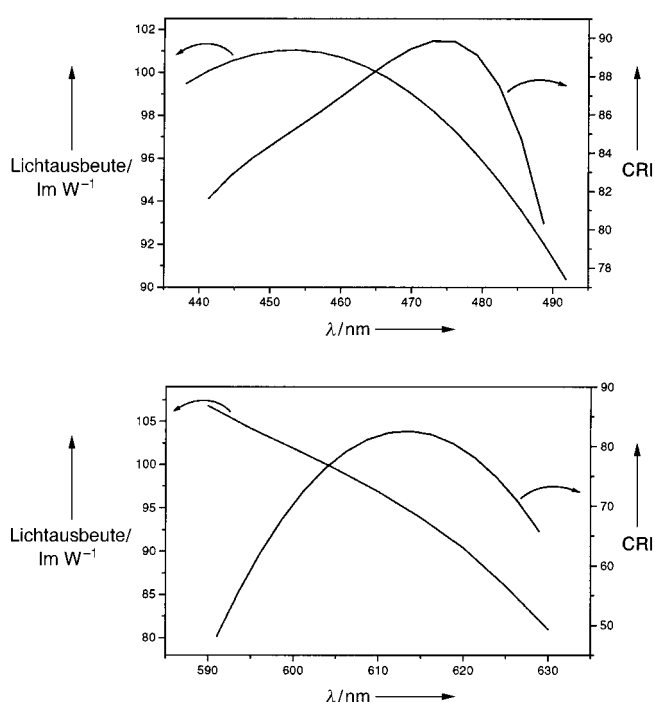


Abb. 7. Lumenausbeute und Farbwiedergabeindex einer 36-W-Drei-Banden-Lampe als Funktion der Emissionswellenlänge des eingesetzten Leuchtstoffs im Gemisch. Oben: Variation der Emissionswellenlänge der blauen Komponente. Unten: Variation der Emissionswellenlänge der roten Komponente.

360 $lm W^{-1}$. Ihre Quantenausbeuten erreichen aber nicht den fast das theoretische Maximum darstellenden Wert von $Y_2O_3:Eu$, was den Großteil der Lumenerhöhung zunichte machen würde. Darum müssen Materialien mit Quantenausbeuten, die der Vorgabe des $Y_2O_3:Eu$ nahe kommen, gefunden werden, um erfolgreich eingesetzt zu werden.

Kürzlich wurde ein neuer, orangefarben emittierender Eu^{3+} -Leuchtstoff auf Basis eines $(In,Gd)BO_3$ -Wirtgitters mit einer Quantenausbeute von 90 % entwickelt. Seine Hauptemissionslinien liegen bei 591 und 597 nm wodurch der Leuchtstoff ein Lumenäquivalent von 350 $lm W^{-1}$ aufweist.^[25] Zusammen mit $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ und $(Ce,Gd,Tb)MgB_5O_{10}$ (Tabelle 3) kann eine Leuchtstofflampe realisiert werden, die etwa 7 % mehr Licht liefert als die klassische Drei-Banden-Mischung. Die noch beträchtliche Emissionsintensität bei 612 und 700 nm entsprechend den $^5D_0 \rightarrow ^7F_{2,4}$ -Übergängen, die nicht vollständig verboten sind, ist verantwortlich für die Abweichung von der berechneten Erhöhung um 12 %. Es ist fraglich, ob man einen Leuchtstoff finden kann, bei dem diese langwelligen Übergänge vollständig unterdrückt sind.

3.2.4. Color-90-Lampen

Die oben erwähnten Drei-Banden-Lampen verwenden Linienemitter, die Licht in diskreten Wellenlängenintervallen erzeugen. Farbige Objekte, die außerhalb dieser Spektralbereiche absorbieren, erscheinen im Licht dieser Lampen in einer etwas anderen Farbe als bei einem Schwarzkörperstrahler wie der Glühlampe. Dies ist zwar für die meisten Anwendungen der Innen- und Außenbeleuchtung akzeptabel,

jedoch erfordern Bereiche mit speziellen Beleuchtungsanforderungen wie Museen und Schaufenster von Geschäften ein sehr natürliches Aussehen des beleuchteten Objekts. Für diesen Zweck wurden die Color-90- oder Deluxe-Lampen entwickelt.^[8, 10]

Zwei Maßnahmen eignen sich zur Verbesserung der Farbwiedergabe von Drei-Banden-Lampen. Zum einen kann das Emissionsspektrum des blauen Leuchtstoffs zu längeren Wellenlängen verschoben werden (Abb. 7). So führt der Ersatz von $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}$ durch $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}$ zu Leuchtstofflampen mit einem CRI von 90. Zum anderen können die roten und grünen Linienemitter gegen Breitbandemitter, die den gesamten Spektralbereich abdecken, ersetzt werden, wodurch eine noch höhere Farbwiedergabe erzielt wird. Hierzu wurde $(\text{Ce,Gd,Tb})\text{MgB}_5\text{O}_{10}:\text{Mn}$ als roter Bandenemitter entwickelt. Der Energietransfer von Ce^{3+} über Gd^{3+} auf Mn^{2+} ergibt eine zusätzliche breite Emissionsbande bei 630 nm.

Leider gibt es bis heute noch keinen grünen Bandenemitter, der in puncto Lumenausbeute und Stabilität den Anforderungen genügt. Jedoch kann eine Emission in diesem Bereich „simuliert“ werden, indem man die grüne Tb-Linie von $(\text{Ce,Gd,Tb})\text{MgB}_5\text{O}_{10}:\text{Mn}$ (Tabelle 4) mit der Mn^{2+} -Emission

Tabelle 4. Leuchtstoffe für Color-90-Lampen.

Leuchtstoff	Abkürzung	λ_{max} (Em.) [nm]	Absorption bei 254 nm [%]	QE [%]	LE [lm W ⁻¹]
$\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}$	SAE	490	90	80	270
$(\text{Ce,Gd,Tb})\text{MgB}_5\text{O}_{10}:\text{Mn}$	CBTM	630	90	80	215
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$	YAG	565	45	80	450
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F,Cl}):\text{Sb,Mn}$	Halo	585	90	80	390
$(\text{Ba,Sr,Ca})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$	BOSE	560	90	65	475

sion von $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F,Cl}):\text{Sb,Mn}$ kombiniert. Mit einer Leuchtstoffmischung aus $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}$, $(\text{Ce,Gd,Tb})\text{MgB}_5\text{O}_{10}:\text{Mn}$ ^[26] und $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F,Cl}):\text{Sb,Mn}$ kann eine Leuchtstofflampe mit einem CRI-Wert von 95 erhalten werden. Im Gegenzug geht aufgrund der Emissionsintensität in Spektralbereichen, für die das Auge weniger empfindlich ist, die Lumenausbeute auf 65 lm W⁻¹ zurück.

Color-90-Lampen mit einer niedrigen Farbtemperatur ($T_c < 3000$ K) erfordern eine Verminderung der blauen Emissionslinien (405, 435 nm) des Quecksilberplasmas. Solche Fluoreszenzlampen enthalten einen vierten Leuchtstoff mit einer relativ langwelligen Absorption, wie $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$.^[27] Dieses Material absorbiert den blauvioletten Teil des Spektrums sehr wirkungsvoll und wandelt ihn in eine gelbe Emission bei 565 nm um.

Als alternativer grüner Bandenemitter wurde $(\text{Ba,Sr,Ca})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$ entwickelt.^[28] In Abhängigkeit von seiner exakten Zusammensetzung emittiert der Leuchtstoff zwischen 550 und 580 nm mit hoher Quantenausbeute. Leider ist dieser Leuchtstoff in Wasser nicht stabil, was seine Aufbringung auf den Lampenkörper als wässrige Suspension ausschließt. Aus Umweltschutzgründen verwenden aber mehr und mehr Lampenhersteller Wasser statt Butylacetat als Suspensionsmittel für die Leuchtstoffe in der Produktion.

3.2.5. Bräunungslampen

Lampen für Bräunungszwecke werden seit über 30 Jahren produziert. Neben Hochdruck-Quecksilberentladungslampen, die ohne Zusatz eines Leuchtstoffes arbeiten, werden zunehmend Niederdruck-Quecksilberlampen mit Leuchtstoff eingesetzt. Der gewonnene Freiheitsgrad bei der Abstimmung des (UV-)Lampenspektrums durch die Leuchtstoffmischung (siehe Abschnitt 2.2) ist hier eine wichtige Eigenschaft. Ein empfindlicher Parameter für attraktive kosmetische Bräunung ist das Verhältnis von langanhaltender (indirekter) zu kurzfristiger (direkter) Pigmentierung der Haut. Während UV-A-Strahlung (320–400 nm) im wesentlichen eine sofortige Oxidation vorhandener Pigmente verursacht, was eine rasche Bräunung und eine gräulich-braune Hautfarbe hervorruft, bewirkt UV-B-Strahlung (280–320 nm) die Bildung neuer Pigmente und damit eine langanhaltende, rötlich-braune Färbung der Haut (Abb. 8).^[10] In

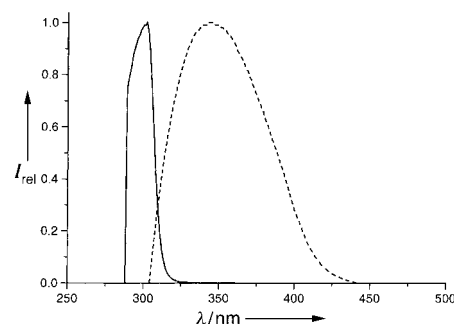


Abb. 8. Langanhaltende (durchgezogene Linie) und kurzzeitige (gestrichelte Linie) Pigmentierungsempfindlichkeit der Haut in Abhängigkeit von der Wellenlänge des einfallenden UV-Lichts.

den 70er Jahren wurde daher weithin der Breitbandemitter $(\text{Sr,Zn})\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Pb}$ (Tabelle 5) in Bräunungslampen eingesetzt.^[29] Dieser Leuchtstoff mit einem Emissionsmaximum bei 365 nm und einer Halbwertsbreite von 70 nm lieferte ein

Tabelle 5. Leuchtstoffe für Bräunungslampen.

Leuchtstoff	Abkürzung	λ_{max} (Em.) [nm]	Absorption bei 254 nm [%]	QE [%]	FWHM [nm]
$\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Ce}$	SAC	310	85	95	34
$\text{BaSi}_2\text{O}_5:\text{Pb}$	BSP	350	85	95	38
$(\text{Sr,Zn})\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Pb}$	SMS	365	88	85	70
$\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Eu}$	SBE	370	95	90	20

ausgewogenes UV-A/UV-B-Verhältnis und führte zu relativ guten Bräunungsergebnissen. Der wesentliche Nachteil des Materials besteht in seiner niedrigen Stabilität und der resultierenden niedrigen Lebensdauer der Lampe. Außerdem führt die große Halbwertsbreite der Emissionsbande zu deutlicher Emission im sichtbaren Bereich, wo die Empfindlichkeit der Haut für Bräunung und somit der Bräunungseffekt nur gering ist (Abb. 9).

Abgesehen von den eigentlichen Problemen des Leuchtstoffs $(\text{Sr,Zn})\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Pb}$ mehrten sich in den 70er Jahren die wissenschaftlichen Indizien dafür, daß UV-B-Strahlung für direkte Schäden der DNA verantwortlich ist. Direkte

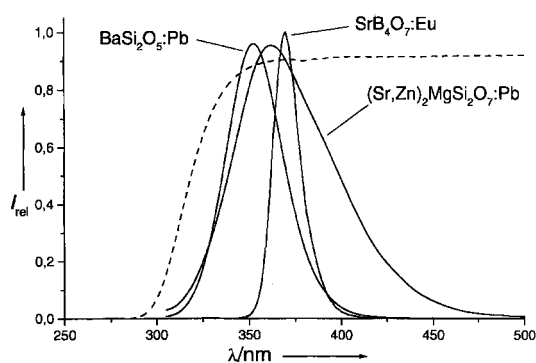


Abb. 9. Emissionsspektren der UV-Leuchtstoffe $\text{BaSi}_2\text{O}_5:\text{Pb}$, $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Eu}$ und $(\text{Sr,Zn})_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Pb}$ für Leuchtstofflampen mit einer typischen Glas-transmissionskurve (gestrichelte Linie).

Schädigung der DNA durch UV-A-Strahlung wurde nicht nachgewiesen. Daher wurde $\text{SrMgSi}_2\text{O}_7:\text{Pb}$ durch $\text{BaSi}_2\text{O}_5:\text{Pb}$ ersetzt, das bei 350 nm mit einer geringeren Halbwertsbreite der Emissionsbande emittiert. Die Emission konzentriert sich dadurch auf die UV-A-Region, die zu einer schnellen Bräunung der Haut führt. Außerdem wird die akkumulierte UV-B-Dosis auf der Haut gesenkt. Leider geht in gleichem Maße die langanhaltende Pigmentierung zurück.

In den 80er Jahren konzentrierte sich die boomende Bräunungsindustrie auf UV-Lampen, die im wesentlichen UV-A-Strahlung emittierten. Die Absenkung des UV-B/UV-A-Verhältnisses wurde durch zwei Maßnahmen erreicht. Zum einen wurde die Transmission des Lampenglasses im UV-B-Bereich herabgesetzt, zum anderen verwendeten einige Hersteller einen zweiten UV-A-Leuchtstoff, $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Eu}$ in einer Mischung mit $\text{BaSi}_2\text{O}_5:\text{Pb}$.^[30] Die UV-A-Emission der Bräunungslampen wurde im Glauben daran gesteigert, daß UV-A-Strahlung unbedenklich sei.

Seit Beginn der 90er Jahre haben photobiologische Untersuchungen aufgedeckt, daß auch UV-A-Strahlung bösartige (maligne) Melanome, also gefährlichen Hautkrebs, auslösen kann.^[31] Diese Befunde sowie die Nachfrage nach einer Verbesserung der langanhaltenden Bräunung haben in jüngerer Zeit zur Entwicklung von UV-Lampen mit höherem UV-B/UV-A-Verhältnis geführt. Typischerweise wird heutzutage $\text{BaSi}_2\text{O}_5:\text{Pb}$ in Verbindung mit $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}$ eingesetzt.^[32] Die Einführung dieses UV-B-Leuchtstoffs mit einer Emission bei 350 nm ermöglicht die Feinabstimmung des UV-B/UV-A-Verhältnisses.

Aus Anlaß der Diskussion um Gesundheitsrisiken durch Bräunung arbeiten viele Lampenhersteller an der weiteren Verbesserung des Lampenspektrums. Positive Wirkungen der UV-Strahlung wie Pigmentbildung, Vitamin-D-Produktion, Epidermisverdickung und Stimulation der Bildung von Immunoglobulinen können durch genauere Feinabstimmung des UV-Spektrums gefördert werden, während negative Effekte wie Photokeratitis, Photoconjunktivitis und Photodimerisierung von Pyrimidinbasen zurückgedrängt werden sollten. Daher werden neue Leuchtstoffkombinationen und auch neue Leuchtstoffe getestet, um die spektrale Energieverteilung zukünftiger Bräunungslampen weiter zu optimieren.

3.2.6. Spezialanwendungen

Neben den bereits diskutierten dominierenden Einsatzgebieten von Niederdruck-Quecksilberentladungslampen sind eine Vielzahl an Speziallampen entwickelt und in den Markt eingeführt worden.^[2, 10] Die Entwicklung dieser Spezialitäten war möglich, weil Leuchtstoffe mit jedem gewünschten Emissionsspektrum entwickelt werden können, die damit beliebige spektrale Energieverteilungen von Fluoreszenzlampen ermöglichen. Speziallampen für Fotokopiergeräte, Anzeigetafeln, zur Wachstumsförderung von Pflanzen, zur Behandlung von Hautkrankheiten^[33] etc. verwenden Leuchtstoffe, deren Emissionsspektren den speziellen Anforderungen der jeweiligen Anwendung angepaßt sind. Tabelle 6 faßt die wichtigen Anwendungsgebiete sowie die optischen Eigenschaften der verwendeten Leuchtstoffe zusammen.

Tabelle 6. Leuchtstoffe für Speziallampen.

Leuchtstoff	Abkürzung	λ_{max} (Em.) [nm]	Anwendungsgebiet
$(\text{Gd,Lu})\text{B}_3\text{O}_6:\text{Bi}$	GLBB	311	Psoriasislampen
$\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}$	SPE	420	Photokopierlampen
$\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu,Mn}$	BAM-Mn	520	Neonröhren
$\text{Mg}_4\text{GeO}_5\text{F}:\text{Mn}$	MGM	655	Dekorationslampen, Metzgerlampen

3.3. Verbesserung der Lebensdauer

Die Lichtausbeute von Leuchtstoffen nimmt in der Regel während des Lampenbetriebs ab. Die Lebensdauer eines Materials ist definiert als das Verhältnis der Lichtausbeute nach einer bestimmten Betriebsdauer, z. B. 1000 h, zu seiner ursprünglichen Helligkeit in einer neuen Lampe. Die folgenden Vorgänge sind am Alterungsprozeß beteiligt:

- Adsorption von Quecksilber aus dem Plasma,
- Zerstörung der Leuchtstoffoberfläche durch das Plasma,
- Vergrauerung des Leuchtstoffs.

Es ist naheliegend, daß die Alterung des Leuchtstoffs während des Lampenbetriebs stark von der chemischen Natur des Materials, also der Zusammensetzung des Wirtgitters und der Art des Aktivators, abhängt. So weisen einige Wirtsmaterialien wie Silicate (z. B. Zn_2SiO_4) eine starke Affinität zu Quecksilber auf.^[34] Die Quecksilberadsorption auf dem Leuchtstoff löst eine komplexe Chemie aus, die zu Oberflächendefekten der Leuchtstoffpartikel oder sogar zur Bildung einer absorbierenden Quecksilberschicht auf der Oberfläche führt, wobei dem Plasma Hg entzogen wird. Redoxempfindliche Aktivatorionen wie Mn^{2+} oder Ce^{3+} gehen leicht photochemisch induzierte Reaktionen wie Photooxidation oder -reduktion ein. Die Vergrauerung des Leuchtstoffs entsteht durch die direkte Erzeugung von Defektstellen in den Leuchtstoffpartikeln, die im allgemeinen als Farbzentren wirken und Licht im sichtbaren oder im UV-Bereich absorbieren.

Die Abnahme der Lichtausbeute eines Leuchtstoffes während des Lampenbetriebs kann durch die folgenden Vorgänge erklärt werden:

- Rückgang der UV-Absorption des Aktivators relativ zum Wirtgitter, also ein Energieverlust im Wirtgitter,
- Abfall der Quantenausbeute aufgrund von Energietransferprozessen zu „Killerzentren“,
- Zunahme der Absorption emittierten Lichts im Leuchtstoffpartikel oder in der Leuchtstoffschicht, wodurch die Lichtabgabe nach außen vermindert wird (z. B. durch absorbierende Defektstellen sowie photochemisch erzeugte Absorber),
- intrinsische Abnahme der Quantenausbeute des Aktivators, z. B. durch Oxidations- oder Reduktionsprozesse.

Leuchtstoffe mit hoher Lebensdauer basieren oft auf Wirtgittern mit hohen Bindungsenergien, wie $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ oder Aluminaten. Die tatsächliche Anwendung eines Leuchtstoffes in Lampen hängt aber im wesentlichen von seinen optischen Eigenschaften und vom Materialpreis ab, so daß auch weniger stabile Materialien eingesetzt werden. In vielen Fällen läßt sich die Lebensdauer eines Leuchtstoffes durch nachträgliche Beschichtung der Partikel durch einen Coating-Prozeß steigern.^[4] Vom Beschichtungsmaterial wird gefordert, daß es eine hohe Stabilität und eine große Bandlücke aufweist, so daß auftreffendes UV-Licht nicht schon in der nichtemittierenden Oberflächenbeschichtung absorbiert wird. Typischerweise eingesetzte Materialien sind Al_2O_3 , Y_2O_3 oder La_2O_3 , die in der Regel durch Fällung löslicher Vorstufen in wäßriger Lösung^[35] oder durch Aufdampfen und Oxidation organischer Vorstufen (chemical vapor deposition, CVD) aufgebracht werden.^[36] Die erstgenannte Methode ist vergleichsweise kostengünstig, die letztere ermöglicht die Herstellung sehr dichter und gleichförmig geschlossener Beschichtungen. Eine Vielzahl von Leuchtstoffen konnte durch Anwendung der Beschichtungstechnologie deutlich verbessert werden (Tabelle 7).

Neben einer verbesserten Lebensdauer können auch andere Eigenschaften der Leuchtstoffe positiv beeinflusst werden. So verwenden viele Lampenhersteller zunehmend wäßrige Suspensionen, um die Lampenkolben mit den Leuchtstoffen zu beschichten (Abschnitt 3.2.3). Hydrolyseempfindliche Leuchtstoffe wie $\text{BaSi}_2\text{O}_5\text{:Pb}$ und $\text{Mg}_4\text{GeO}_5\text{:F:Mn}$ könnten dann nicht eingesetzt werden. Beide Materialien

lassen sich aber gut durch CVD beschichten und somit der jeweiligen Suspensionstechnologie anpassen. Mit Beschichtungen kann auch dem Quecksilberverbrauch durch die Leuchtstoffoberfläche sowie Verschiebungen des Farbpunktes des Leuchtstoffes während dem Lampenbetrieb entgegen gewirkt werden.^[37]

Die Verbesserungen der Lebensdauer der Leuchtstoffmaterialien sind von zunehmender Bedeutung für die Leuchtstoffhersteller. Partikelbeschichtungen und die Entwicklung neuer Beschichtungsverfahren verbessern sowohl die prinzipielle Anwendbarkeit als auch die Anwendungsbreite von Leuchtstoffen.

3.4. Alternative Entladungstypen und Quantenteiler

Der Gesamtwirkungsgrad von Niederdruck-Quecksilberentladungslampen, ϵ_{Lampe} , liegt nahe bei 30%. Er wird im wesentlichen durch die Effizienz des Quecksilberplasmas (75%), $\epsilon_{\text{Entladung}}$, den Energieverlust bei der Umwandlung der UV-Strahlung in sichtbares Licht sowie die Quantenausbeute QE der eingesetzten Leuchtstoffe bestimmt [Gl. (4)].

$$\epsilon_{\text{Lampe}} = \epsilon_{\text{Entladung}} [\lambda_{\text{UV}}/\lambda_{\text{vis}}] \text{QE} \quad (4)$$

Besonders aufgrund von Umweltschutzaspekten untersucht man heute verstärkt alternative Plasmatypes, die das Quecksilberplasma ersetzen könnten. Unter Berücksichtigung der Entladungseffizienz ist ein Xenon-Excimerplasma der vielversprechendste Kandidat, für den kürzlich Werte für die Energieeffizienz von bis zu 65% beschrieben wurden.^[38] Eine Xenonentladung wird auch in Plasmadisplays (plasma display panels, PDP) verwendet (Abschnitt 4.2.2). Die Hauptemissionen liegen im Vakuum-UV (VUV) bei 147 (Xe-Grundlinie) und bei 172 nm (Xe-Excimerbande). Ihr Verhältnis zueinander ist abhängig vom Gasdruck in der Entladungszelle. Durch die kürzeren Wellenlängen im Vergleich zur Quecksilberplasmaemission ist die Energieeffizienz einer entsprechenden Lampe durch den viel größeren Bandabstand zwischen Anregung und Emission herabgesetzt. Eine wissenschaftlich recht anregende Lösung dieses Problems sind Leuchtstoffe, die wohldefiniert mehr als ein Photon pro absorbiertes VUV-Photon emittieren. Solche „Quantenteiler“ wurden erstmals Mitte der 70er Jahre von zwei Forschungsgruppen unabhängig voneinander beschrieben.^[39] Bei den Leuchtstoffen $\text{YF}_3\text{:Pr}$ und $\text{NaYF}_4\text{:Pr}$ kann das Pr^{3+} -Aktivatorion durch ein VUV-Photon in den energetisch hochliegenden $^1\text{S}_0$ -Zustand angeregt werden. Aus diesem emittiert es in einer Kaskade (photon cascade emission, PCE) zwei Photonen unterschiedlicher Energie im sichtbaren Bereich. Die eigentliche Absorption erfolgt im Wirtgitter über einen $4f5d$ -Übergang bei etwa 185 nm. Es ist wichtig, daß der angeregte $4f5d$ -Zustand oberhalb des $^1\text{S}_0$ -Niveaus liegt, damit durch Energietransfer der $^1\text{S}_0$ -Zustand besetzt werden kann. Nur dann können die beiden f-f-Zustände des Pr^{3+} -Ions erreicht werden und

Tabelle 7. Beispiele für gegenwärtig eingesetzte Leuchtstoffe mit Oberflächenbeschichtungen.

Leuchtstoff	Beschichtungsmaterial	Herstellungsprozeß	Nutzen
$\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}\text{:Eu}$	Y_2O_3 oder Al_2O_3	Fällung aus homogener Lösung	verbesserte Standzeit
$\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$	Al_2O_3	CVD	verbesserte Standzeit
$\text{BaSi}_2\text{O}_5\text{:Pb}$	Al_2O_3	CVD	verbesserte Standzeit, anwendbar in wäßriger Suspension
$\text{YVO}_4\text{:Eu}$	Y_2O_3 oder Al_2O_3	CVD	verbesserte Standzeit
$\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$	Al_2O_3	CVD	anwendbar in wäßriger Suspension
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)(\text{F,Cl})\text{:Sb,Mn}$	Al_2O_3	CVD	verminderte Quecksilberaufnahme

anschließend emittieren, so daß eine Quantenausbeute von 140 % beobachtet wird. Liegt der 5d-Zustand nahe am oder unterhalb vom 1S_0 -Niveau wie bei $\text{LiYF}_4:\text{Pr}$ oder $\text{YPO}_4:\text{Pr}$, so tritt keine Quantenteilung mehr auf. Dies betrifft Wirtgitter mit starkem Kristallfeld. Leider haben Fluoride deutliche Nachteile, die ihrer Anwendung bislang entgegenstanden. Sie sind bei der Produktion schwierig zu handhaben und weisen in Gegenwart von Plasmaentladungen eine schlechte Lebensdauer auf. Daher konzentriert sich die Forschung auf andere Wirtssysteme wie Oxide, Aluminate oder Borate. Oxidationen haben im allgemeinen ein stärkeres Kristallfeld als Fluoride; die Kristallfeldaufspaltung ist jedoch auf Gitterplätzen mit hohen Koordinationszahlen deutlich herabgesetzt. Dieses Konzept wurde kürzlich erfolgreich von Shrivastava et al. bei Pr^{3+} -dotierten Wirtgittern mit Koordinationszahlen von 10 oder 12, wie $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$,^[40] LaB_3O_6 ^[41] und $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$, angewendet.^[42] Quantenteilung wurde beobachtet, jedoch liegt die kumulierte äußere Quantenausbeute aufgrund der sehr niedrigen Übergangswahrscheinlichkeiten in diesen Wirtssystemen unter 100 %. Ein weiterer Nachteil der Pr^{3+} -Quantenteiler ist das Emissionsspektrum, das im wesentlichen aus zwei Emissionslinien bei 610 und 410 nm besteht, wobei die kurzwellige Linie für Fluoreszenzlampen nicht sehr nützlich ist, weil sie zu schlechter Farbwiedergabe und geringerer Lumenausbeute führt (Abschnitt 3.2.3).

Kürzlich präsentierten Meijerink et al. ein völlig neues Quantenteilerkonzept auf der Basis des Materials $\text{LiGdF}_4:\text{Eu}$.^[43] Es ist in besonderem Maße attraktiv, weil es ausschließlich die „nützliche“ Eu^{3+} -Emission bei 612 nm mit einer nachgewiesenen internen Quantenteilungseffizienz von 195 % aufweist. Ein VUV-Photon wird durch den Sensibilisator Gd^{3+} absorbiert und in zwei Schritten auf das Eu^{3+} -Ion übertragen. Zunächst wird Eu^{3+} über eine Kreuzrelaxation angeregt, in einem zweiten Schritt wird ein anderes Eu^{3+} -Ion durch Energietransfer von Gd^{3+} auf Eu^{3+} aktiviert (Abb. 10). Obwohl es ebenfalls auf einem Fluorid-Wirt-

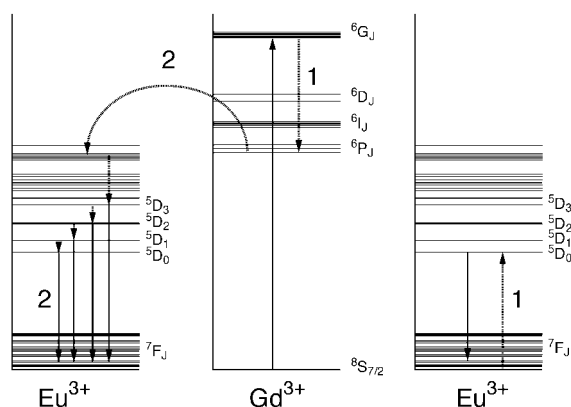


Abb. 10. Energieniveauschema des Quantenteilers $\text{Li}(\text{Gd,Y})\text{F}_4:\text{Eu}$ mit den Übergängen 1 und 2, die zur Emission von zwei Photonen führen.^[43]

gitter basiert, könnten dieses Material und das dahinter steckende Konzept neue Wege zu Quantenteilern mit sinnvollen Emissionen in neuartigen Lampenanwendungen eröffnen.

3.5. Leuchtdioden im Vergleich zu sowie in Kombination mit lumineszierende Materialien

Die Erfindung der blauen Leuchtdiode (light emitting diode, LED) auf der Basis von GaN kann als Triumph der Materialwissenschaften betrachtet werden. Elektrolumineszenz auf der Basis von III-V-Nitridhalbleitern war bereits aufgegeben worden, als S. Nakamura die Thematik Ende der 80er Jahre erneut aufgriff und in nur fünf Jahren zu einem beeindruckenden Reifegrad entwickelte. An dieser Stelle sei auf ausgezeichnete Übersichtsartikel über die zugrundeliegende Halbleiterphotophysik als auch über die MOCVD-Technik, die zur Produktion von LED-Chips eingesetzt wird, verwiesen.^[44, 45] Externe Quantenausbeute, Stabilität und andere vorteilhafte Eigenschaften dieser Materialklasse ermöglichen sogar die Konstruktion einer blauen Laserdiode, die die Speicherdichte von Compact Discs revolutionieren wird. Jüngst wurde über Lebensdauern von mehr als 10000 h berichtet, womit der Weg für eine rasche Einführung des blauen Lasers im Markt frei ist.^[46] Die blaue Diode selbst aber markiert vielleicht den Beginn einer allmählichen Revolution auf dem Beleuchtungsmarkt. Externe Wirkungsgrade von fast 10 % sind bereits erzielt worden. Die Lichtauskopplung vom LED-Chip in die Epoxidharzkappe sowie die Chiparchitektur lassen noch genügend Spielraum für Verbesserungen, womit wesentlich höhere Wirkungsgrade erreichbar sind. Durch Veränderung des In-Gehalts in der aktiven InGaIn-Schicht wurde das Emissionsspektrum der GaN-LEDs unter Beibehaltung hoher Effizienzen erfolgreich in den grünen Spektralbereich ausgedehnt. Somit kann erstmals weißes Licht durch direkte Umwandlung von elektrischem Strom in LEDs mit höherer Effizienz als in Halogenlampen erzeugt werden. Zwei Methoden zur Erzeugung von weißem Licht erscheinen am wahrscheinlichsten. Zum einen kann man blaue, grüne und rote Dioden kombinieren, um weißes Licht zu erhalten; in diese Richtung weisende „Cluster“-Lampen sind bereits auf dem Markt. Zum anderen kann man sehr kostengünstig eine einzelne weiße LED erhalten, indem man eine blaue LED mit grün, gelb und/oder rot emittierenden Leuchtstoffen kombiniert, die einen Teil des blauen Lichts absorbieren und umwandeln. Dies führt im Vergleich zu der aus drei LEDs bestehenden Anordnung zu einem Rückgang der Gesamteffizienz, weil das Quantendefizit der Umwandlung des blauen in gelbes/rotes Licht berücksichtigt werden muß. Im folgenden wird diese Möglichkeit unter den Gesichtspunkten der Lichtqualität und der Lumenausbeute diskutiert.

Prinzipiell ist es möglich, die Emissionswellenlänge der blauen GaN-LEDs zwischen 370 nm, der Bandlücke des reinen GaN, und 470 nm durch Anheben des Indiumgehalts einer InGaIn-Verbindung zu variieren. Nimmt man eine Umwandlung dieses Lichts durch einen Leuchtstoff an, der bei 555 nm emittiert (der spektrale „Mittelwert“ für weißes Licht), so verringert sich in dieser Richtung das erwähnte Quantendefizit von 33 auf 15 %. Die günstigere Option ist daher die Kombination einer blauen Leuchtdiode, die bei 470 nm emittiert, mit einem breitbandigen Leuchtstoff, der bei dieser Wellenlänge angeregt werden kann und bei etwa 550 nm emittiert; durch die Kombination aus blauer und

gelbgrüner Emission entsteht so weißes Licht. Solch eine Anordnung wurde mit $(Y_{1-x}Gd_x)_3(Al_{1-y}Ga_y)_5O_{12}:Ce$ (YAG:Ce) als breitbandigem gelben Leuchtstoff realisiert (Abb. 11).^[44] Durch Variation der chemischen Zusammensetzung kann die YAG:Ce-Emission zwischen 510 und 580 nm verschoben und so die Farbtemperatur des weißen Lichts von

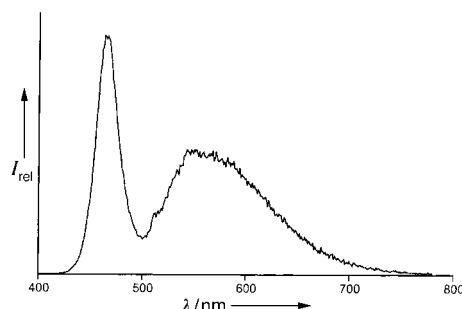


Abb. 11. Emissionsspektrum einer weißen Leuchtstoff-LED, bestehend aus einer blauen LED, welche einen YAG:Ce-Leuchtstoff anregt, der als dünne Schicht auf dem LED-Chip aufgebracht ist.

8000 bis herab zu 3000 K angepaßt werden. Für die kommerzielle Vermarktung im japanischen Markt wurde eine Farbtemperatur von 6000 K gewählt, da dort hohe Farbtemperaturen gefragt sind. Durch die breite YAG:Ce-Emissionsbande ist der CRI hoch und erreicht einen Wert von 85. Die Lumenausbeute liegt mit 5 lm W^{-1} bereits bei der Hälfte des Wertes einer Glühlampe. Dies zeigt klar das Potential der blauen LEDs und ihre Bedeutung für den zukünftigen Beleuchtungsmarkt. Alle Weißlichtquellen niedriger Leistung mit hohen Anforderungen an die Lebensdauer könnten mittelfristig durch weiße LEDs ersetzt werden. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß immer noch etwa 80 solcher LEDs benötigt werden, um eine 10-W-Glühlampe zu ersetzen, unterstellt man eine mittlere Leistungsaufnahme von 50 mA bei 5 V. Der wesentliche Nachteil dieser Kombination ist die bei Absenkung der Farbtemperatur stark abfallende Gesamteffizienz. Dies wird durch die breite YAG:Ce-Emission hervorgerufen, die bei Verschiebung zu größeren Wellenlängen eine zunehmend geringer werdende Überlappung mit der Empfindlichkeitskurve des Auges aufweist (Abb. 4), wodurch die Lumeneffizienz sinkt. Alternativ hierzu können auch rein organische, auf Perylen basierende Materialien (Lumogen-Farbstoffe)^[47] und lichtemittierende Polymere^[48] zur Farbumwandlung eingesetzt werden. Ihr Vorteil liegt in der hohen Absorption des blauen Diodenlichts. Die erzielte Ausbeute an weißem Licht ist aber niedriger als beim YAG-Leuchtstoff. Eine attraktive Alternative zu den diskutierten breitbandigen Leuchtstoffen wäre analog zu den Lampenleuchtstoffen der Einsatz von Linienemittern (Abschnitt 2). Die Anforderungen können aus der obigen Diskussion abgeleitet werden: Der Leuchtstoff muß eine genügend hohe Absorption bei der Emissionswellenlänge der blauen Diode aufweisen, die Quantenausbeute bei UV/Vis-Anregung sollte hoch sein und die Halbwertsbreite (full width at half maximum, FWHM) der Emissionsbande sollte so klein wie möglich ausfallen, um eine hohe Lumenausbeute zu erzielen. Ausgewählte Seltenerd-Leuchtstoffe auf Basis von Eu^{3+} und Tb^{3+} erfüllen die beiden letztgenannten Anforderungen. Man kann jedoch zeigen, daß es eine theoretische untere Energiegrenze

für die Wellenlänge des Maximums der Anregungsbande gibt. Selbst wenn man passende Anregungsschemata findet, z. B. Sensibilisatoren, deren Energieniveaus nahe an den ^5D -Termen von Eu^{3+} und Tb^{3+} liegen, können diese Ionen dennoch nicht durch Wellenlängen größer als 420 bzw. 370 nm angeregt werden. Dies beruht auf der abwärts gerichteten Energiekaskade, die für eine effiziente Sensibilisierung des Seltenerd-Ions ohne Energierücktransfer erforderlich ist.^[49] GaN-LEDs mit einer Emission bei 370 nm (siehe oben) könnten zur Anregung verwendet werden, hätten aber den Nachteil des größeren Quantendefizits.^[50] Anorganische Eu^{3+} -Leuchtstoffe mit hohen Quantenausbeuten, die zufriedenstellend bei 370 nm absorbieren, sind $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:S:Eu}$ und $\text{Y(V,P,B)O}_4\text{:Eu}$. Tb^{3+} -dotierte Materialien sind schwierig zu finden. Das hauptsächlich in Fluoreszenzlampen eingesetzte $(\text{Ce,Tb,Gd})\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ absorbiert nur zu etwa 10 % bei 370 nm. Organische Leuchtstoffe mit an lichtabsorbierende Liganden koordiniertem Eu^{3+} und Tb^{3+} können so gestaltet werden, daß sie effizient zwischen 370–400 nm absorbieren.^[51] Jedoch müssen diese Materialien hinsichtlich Stabilität und Sättigung noch weiter verbessert werden. Trotz dieser Schwierigkeiten und des höheren Quantendefizits wäre eine LED, die UV-Licht bei 370 nm emittiert und mit einem Seltenerd-Leuchtstoffgemisch bedeckt ist, vom Produktionsstandpunkt aus betrachtet eine attraktive Option. Im Unterschied zu einem auf einem bei 470 nm blau emittierenden LED-Chip abgeschiedenen Leuchtstoff, der das blaue Licht nur teilweise absorbieren darf, um weißes Licht zu erzeugen, absorbiert eine Mischung aus blauen, grünen und roten Leuchtstoffen auf einer UV-LED das gesamte durch den Chip erzeugte Licht. Die Farbkoordinaten des weißen Lichts sind dann nur durch die Anteile der Leuchtstoffe an der Mischung bestimmt (siehe Abschnitt 3.2), die sich sehr genau einstellen lassen. Dementsprechend können weiße LEDs hergestellt werden, deren Farbkoordinaten sich von LED zu LED nur sehr wenig unterscheiden. Dies ist bei einer LED, deren weißes Licht aus der blauen Emission der Diode und gelb/rotem Licht des Leuchtstoffs zusammengesetzt ist, bedeutend schwieriger zu erreichen. Die Abscheidung einer wohldefinierten Leuchtstoffschicht auf dem etwa 1 mm^2 großen LED-Chip zur Erzielung einer kontrollierten Absorption ist eine große Herausforderung für die Produktion. Außerdem kann das zusätzliche Quantendefizit von etwa 15 % durch die Farbumwandlung von 370 nm gegenüber 470 nm in beachtenswertem Maße durch die hohen Lumenäquivalente Eu^{3+} - und Tb^{3+} -aktivierter Leuchtstoffe kompensiert werden. Wie auch bei den Fluoreszenzlampen (siehe oben) kann gleichzeitig auch eine gute Farbwiedergabe erzielt werden. Die Suche nach stabilen anorganischen Seltenerd-Leuchtstoffen mit hohen Absorptionen im nahen UV- bzw. blauen Spektralbereich ist daher eine attraktive Forschungsaufgabe.

4. Displays

4.1. Kathodenstrahlröhren und Projektionsfernseher

Die als Braun'sche Röhre vor über 100 Jahren erfundene klassische Kathodenstrahlröhre hat sich zu einem bemerkens-

wert ausgereiften Produkt entwickelt, bedenkt man das komplexe Herstellungsverfahren. Ein anschauliches Beispiel ist die Abscheidung des Leuchtstoffmaterials auf einer gewölbten (!) Bildschirmfront durchschnittlicher Größe: In drei aufeinanderfolgenden photolithographischen Schritten werden mehr als eine Million Leuchtstoffpixel mit Größen von unter 300 µm für jede Farbe aufgetragen. Dabei darf nicht ein Pixel fehlen. Die heutige Massenproduktion von mehr als 100 Millionen Röhren pro Jahr hat den Preis auf ein Niveau fallen lassen, wo es schwierig wird, Innovationen durchzusetzen. Allerdings ist es aber gerade diese Zahl, die der Forschung an CRT-Leuchtstoffen immer noch ihre Bedeutung verleiht, tragen diese doch insgesamt mit nur etwa 2 g Leuchtstoff (rot, grün und blau, durchschnittliche Bildgröße) wenig zur gesamten Röhre bei. Der harte Wettbewerb lenkt die Forschungsaktivitäten bei lumineszierenden Materialien in zwei Richtungen, und zwar hinsichtlich billigerer Leuchtstoffe (insbesondere rot emittierender) sowie der Hinzufügung neuer Eigenschaften für verbesserte Leistung. Die grundlegenden Anforderungen an Displayleuchtstoffe sind Stabilität (20000 Betriebsstunden) und Farbreinheit gemäß den durch die European Broadcasting Union (EBU) definierten Standards.^[2, 52] Die geforderten Farbreinheiten werden im Farbdreieck als blaue, rote und grüne Regionen dargestellt, zu denen die Emissionsfarbkoordinaten des Leuchtstoffes passen müssen (siehe Abb. 3). Die blauen und grünen Leuchtstoffe basieren nach wie vor auf dem kostengünstigen ZnS, das im Prinzip schon in den ersten Farbfernsehgeräten der 50er Jahre enthalten war. Die Lumineszenz beider Leuchtstoffe beruht auf Donor-Acceptor-Übergängen im ZnS-Wirtgitter, das mit etwa 200 ppm Cl⁻ als Donor und Ag⁺ (bei blau) oder Cu⁺, Au, Al (bei grün) als Acceptor dotiert ist.^[53] Diese Sulfidgitter sind in Gegenwart des mit 30 keV anregenden Elektronenstrahls bemerkenswert stabil, von dessen Elektronen jedes einzelne bis zu 3000 Photonen im sichtbaren Wellenlängenbereich im Leuchtstoffpartikel zu erzeugen vermag. Die Energiedichte dieser Anregungsquelle ist sehr plastisch von H. A. Klasens, einem Pionier auf dem Gebiet der Leuchtstoffe, beschrieben worden: „Wenn man die UV-Anregung dem Anschlag einer Taste eines Klaviers gleichsetzt, so entspricht es der Kathodenstrahl- oder Röntgenanregung, das Klavier die Treppe hinunterzuwerfen.“^[2] Wie wir aus der Anregung bei niedriger Spannung wissen, ist diese Stabilität keine naturgegebene Eigenschaft (siehe unten). Ursprünglich wurde zusätzlich mit Cd versetztes, mit Ag⁺ und Cl⁻ dotiertes ZnS als roter Leuchtstoff eingesetzt. Es weist als intrinsische Eigenschaft von Donor-Acceptor-Übergängen ein breites Emissionsspektrum auf, hier bei 650 nm, woraus ein eher niedriges Lumenäquivalent resultiert, da ein großer Anteil des Emissionsintegrals außerhalb der Empfindlichkeitskurve des Auges liegt (siehe Abschnitt 2). Aus diesen und aus Umwelt-schutzgründen wurde es durch das teurere Y₂O₂S:Eu (einem Linienemitter wie Y₂O₃:Eu) mit Hauptemissionslinien bei 612 und 628 nm ersetzt.

Die entscheidenden Eigenschaften einer modernen Bildröhre eines Computermonitors oder eines Fernsehapparates sind Helligkeit und Kontrast. Das Verhältnis der beiden wird durch das Luminanz-Kontrast-Verhältnis (Luminance (*L*))

Contrast Performance (LCP)) beschrieben [Gl. (5)]. Dabei ist *R* die Reflektion von Umgebungslicht an der Leuchtstoffschicht.

$$LCP = L/\sqrt{R} \quad (5)$$

Aus der Gleichung lassen sich zwei Vorgehensweisen zur Verbesserung der LCP ableiten:

- Anhebung der Luminanz *L*, was allerdings kaum mehr möglich ist, da alle drei Leuchtstoffe nahe an der physikalisch möglichen Grenze arbeiten.
- Verminderung von *R* durch Einsatz von Farbfiltren, die das Umgebungslicht absorbieren und nur das durch die Leuchtstoffe emittierte Licht passieren lassen.

Farbfiltren können auf zweierlei Art und Weise eingesetzt werden, und zwar entweder extern als transparente Schicht(en) auf dem Schirmglas oder intern als Pigment auf der Leuchtstoffoberfläche. Die heutige Forschung konzentriert sich hier auf die Pigmentierung der blauen und roten Leuchtstoffe. Das Leuchtstoffkorn wird mit nanopartikulären Pigmenten mit Größen um 100 Å, wie α-Fe₂O₃ (rot) und CoAl₂O₄ (blau), in einem naßchemischen Prozeß beschichtet. Abbildung 12 zeigt die Absorptionskanten der beiden Pigmente sowie die Emissionsbanden von ZnS:Ag,Cl und

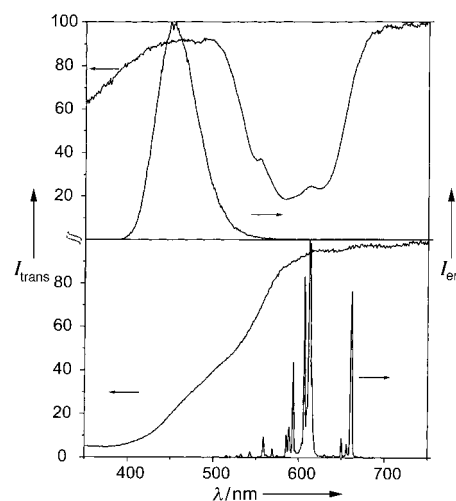


Abb. 12. Farbfilterkonzept bei Kathodenstrahlröhren. Emissions- und Transmissionsspektren des blauen ZnS:Ag-Leuchtstoffs zusammen mit einem CoAl₂O₄-Farbfilter (oben) und des roten Y₂O₂S:Eu-Leuchtstoffs zusammen mit einem Fe₂O₃-Farbfilter (unten).

Y₂O₂S:Eu. Der grüne Leuchtstoff wird nicht beschichtet, weil Rechnungen zufolge hier mit den geringsten LCP-Verbesserungen zu rechnen ist und auch noch kein geeignetes Pigment gefunden wurde. Es ist leicht einzusehen, daß die Pigmentierung zu deutlichen Veränderungen der Leuchtstoffoberfläche führt und daher die Eigenschaften der Leuchtstoffsuspension im industriellen Herstellungsprozeß beeinflusst. Auch kann die Pigmentabsorption zu Beeinträchtigungen beim photolithographischen Abscheideprozeß führen. Die derzeit in der Entwicklung befindlichen Materialien müssen so angepaßt werden, daß die industriellen Abscheidetechniken möglichst wenig verändert werden müssen.

Projektionsfernsehen (Projection TV, PTV) hat ebenfalls eine lange Geschichte. Interessanterweise kann man die

ersten, in den 50er Jahren entwickelten Farbfernseher als Projektionsgeräte auffassen. Die Anforderungen an die in Projektionsgeräten eingesetzten Leuchtstoffe sind anders als bei Bildröhren.^[2, 54] PTV wird für große Bildflächen eingesetzt (> 90 cm Bilddiagonale) oder in speziellen Umgebungen, z. B. in Flugzeugen. Drei monochrome Bilder (rot, grün und blau) werden auf einer in einem bestimmten Abstand postierten Leinwand überlagert. Der Bedarf nach hoher Lichtausbeute und Auflösung führt zu höheren Anregungsdichten im Vergleich zur konventionellen Farbbildröhre. Die meisten Leuchtstoffmaterialien beginnen unter diesen Bedingungen, nichtlineares Verhalten aufzuweisen, d. h., die Luminanz (Lichtabgabe) L steigt bei zunehmender Anregungsdichte D [J cm^{-2} pro Puls] nicht mehr linear an. Sättigungseffekte und Erwärmung des Leuchtstoffkorns auf bis zu 100°C sind hierfür die Ursachen. Die erstgenannte Ursache ist der Grund für einen Wechsel von $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S:Eu}$ zu dem in Leuchtstofflampen eingesetzten Material $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$, das wesentlich weniger sättigungsempfindlich ist. Als grüner Leuchtstoff wird meist $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Tb}$ verwendet. Einschränkungen finden sich beim blauen Leuchtstoff, der lange Zeit Gegenstand von Forschungsarbeiten war. Die Einführung blauer Lampenleuchtstoffe (siehe Abschnitt 3) scheitert hier daran, daß alle auf Eu^{2+} basierenden Materialien rasch altern. Ein gehöriges Maß an Forschungsanstrengung, unter anderem auch in unserem Labor, wurde in die Untersuchung von $(\text{La,Gd})\text{OBr:Ce}$ investiert, weil dieses Material ein gutes, lineares Sättigungsverhalten aufweist, jedoch wurde die technische Reife nicht erreicht.^[55] Daher wird trotz Sättigungseffekten bei hohen Anregungsdichten ZnS:Ag,Cl als blauer Leuchtstoff eingesetzt. Der Triumphzug der LCD-Technologie (liquid crystal display, LCD) wird jedoch mit hoher Wahrscheinlichkeit auch die Leuchtstoffbildschirme verdrängen. Neu entwickelte, besonders leistungsfähige Entladungslampen hoher Intensität können durch drei dünne, hochauflösende monochrome LCD-Bildschirme Bilder projizieren und in Analogie zu den von Leuchtstoffbildschirmen dargestellten Bildern überlagernd abbilden.^[56]

4.2. Flachbildschirme

Der Wettlauf um die Flachbildschirme hat bereits begonnen. Die großen Elektronikfirmen versuchen, die besten Bildschirmkonzepte für die jeweiligen Anwendungen voranzutreiben. Bei kleineren Bildgrößen bis zu 21" (Monitore) wird mit hoher Wahrscheinlichkeit ausschließlich die LCD-Technologie zum Einsatz kommen. Als nichtemittierendes Display wird es im folgenden nicht weiter besprochen. Hervorragende Übersichten sind dazu bereits erschienen.^[57] Für größere Bildformate (42" und > 1 m Bilddiagonale) in Fernsehgeräten gibt es mehrere Konzepte. Außer dem plasmaadressierten Flüssigkristalldisplay (plasma-addressed liquid crystal, PALC), bei dem die LCD-Technologie zum Einsatz kommt, basieren alle anderen auf der Erzeugung von Licht durch lumineszierende Materialien und werden im folgenden vorgestellt. Jüngste Entwicklungen wie die der Elektrolumineszenz organischer und anorganischer Materialien beschließen diesen Abschnitt.

4.2.1. Niederspannungsdisplays

Für die Anregung in diesem Displaytyp werden Elektronen eingesetzt, die durch Spannungen zwischen einigen hundert Volt und 8 kV (Fernsehröhre: 30 kV) beschleunigt werden. Am bekanntesten sind die flachen Elektronenstrahlröhren und Feldemissionsdisplays (FED). Die flache Bildröhre war Gegenstand eines großen Forschungsprojekts bei Philips und hatte einen beachtlichen Reifegrad erreicht.^[58] Sie sollte bei mittleren und großen Bildschirmdiagonalen als ein an der Wand hängendes Gerät die große, wuchtige Elektronenstrahlröhre ersetzen. An einer flachen Kathode, der „Rückplatte“, werden Elektronen erzeugt, die durch ein intelligentes Kanalsystem tunneln und eine „Selektionsplatte“ erreichen, wo sie zur Adressierung der Bildpixel verteilt werden, welche aus roten, grünen und blauen Leuchtstoffpunkten bestehen.

Der sehr kurze, mit den Kanalplatten gefüllte Abstand zwischen vorderer und hinterer Platte gestattet nur Beschleunigungsspannungen von 4–6 kV, da ansonsten Kurzschlüsse auftreten. Der rote CRT-Leuchtstoff $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ kann unter diesen Bedingungen problemlos angeregt werden. Die grünen und blauen ZnS -Leuchtstoffe unterliegen unter diesen Bedingungen jedoch sehr rascher Alterung. Dies erscheint auf den ersten Blick überraschend, werden doch energieärmere Elektronen verwendet als bei Farbbildröhren. Die Erklärung ist in Abbildung 13 dargestellt. Im Unterschied zu Elektronen hoher Beschleunigungsspannungen können Elektronen niedriger Spannung das Leuchtstoffkorn mit einer mittleren Größe von $5\text{ }\mu\text{m}$ nicht mehr vollständig durchdringen. Statt dessen führen sie zu einer sehr dichten

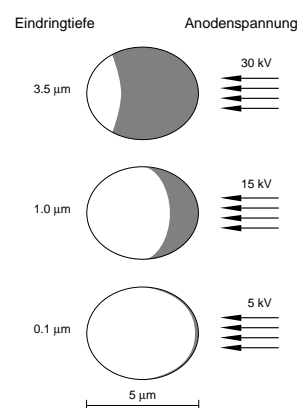


Abb. 13. Eindringtiefe eines Elektronenstrahls in ein Leuchtstoffkorn von $5\text{ }\mu\text{m}$ Durchmesser in Abhängigkeit von der Anodenspannung einer Kathodenstrahlröhre.

Oberflächenanregung. Dies hat physikalische und chemische Folgen. Die beim Rückgang der Anodenspannung sinkende Zahl verfügbarer Lumineszenzzentren führt zu einer massiven Leuchtstoffsättigung, die noch dadurch gesteigert wird, daß die Energiedichte zur Anregung gesteigert werden muß, um eine zu den herkömmlichen Farbbildröhren ähnliche Luminanz zu erhalten. Darüber hinaus ist einer der hauptsächlichsten Löschkanäle der Emission im Leuchtstoffkorn der, der durch überwiegend an der Oberfläche auftretende Gitterdefekte verursacht wird. Die Oberflächenanregung bei niedriger Spannung wird somit stärker gelöscht als eine Anregung, welche im Leuchtstoffkorn stattfindet. Der Sättigungseffekt im Niederspannungsbereich ähnelt sehr der Anregungssituation beim PTV. Daher wurde der dort verwendete grüne Leuchtstoff $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Tb}^{3+}$ (siehe oben) für die Niederspannungsanregung erfolgreich übernommen und als Ersatz für ZnS:Cu eingesetzt.

Zusätzlich zu diesen photophysikalischen Verlusten findet in ZnS-Leuchtstoffen bei niedriger Anregungsspannung eine chemische Degradation statt. Obwohl der Reaktionsmechanismus im Detail noch nicht vollständig verstanden ist, geht man bei der Gesamtreaktion von einem Schwefelverlust im Wirtgitter aus, der durch eine Oxidation der Sulfidanionen hervorgerufen wird und somit neue emissionslöschende Defektzentren an der Oberfläche liefert.^[59] Auch hier ist es schwierig, einen besseren blauen Leuchtstoff als ZnS:Ag zu finden. Daher wurde die Suche nach neuen Materialien durch Forschungsbemühungen ersetzt, eine schützende Beschichtung zur Verhinderung rascher Zersetzung von ZnS:Ag bei Niederspannungsanregung zu entwickeln. Es wurden anorganische Beschichtungen gefunden, die eine vollständig geschlossene, glatte und nur 20 nm dicke Schicht auf der Oberfläche bilden. Es konnte gezeigt werden, daß diese Coulomb-Degradation bei beschichtetem ZnS:Ag erheblich vermindert ist. Es ist anzunehmen, daß die dichte Beschichtung als Diffusionsbarriere wirkt, welche den Schwefelgehalt des Wirtgitters aufrechterhält.

Die Forschung an Feldemissionsdisplays findet hauptsächlich in den Vereinigten Staaten statt. Das Funktionsprinzip ähnelt dem der oben beschriebenen flachen Bildröhre.^[60] Anstelle eines Elektronentransfermechanismus durch Kanäle werden die Elektronen in FEDs an mikroskopisch kleinen Spitzen erzeugt, die als miniaturisierte Kathoden fungieren. Jede Kathode adressiert einen Bildpunkt auf der Frontplatte, die in einem bestimmten Abstand zu den auf der Rückwand aufgebrachtten Spitzen angeordnet ist. Die Spannungen in FEDs liegen typischerweise etwas niedriger als in Flachbildröhren: zwischen einigen 100 V und wenigen kV. Die in Flachbildröhren eingesetzten Niederspannungsleuchtstoffe können ebenso in FEDs eingesetzt werden, es ist jedoch klar ersichtlich, daß die zuvor geführte Diskussion der Alterungsprobleme bei niederen Spannungen hier in noch stärkerem Maße zutrifft. Oxidische Wirtgitter wären bevorzugt, sind aber wenig effizient. Die heute allgemein eingesetzten Leuchtstoffe sind in Tabelle 8 aufgeführt. Die Effizienz der Erzeugung von weißem Licht liegt immer noch deutlich unter 5 lm W^{-1} , was heute schon mit LCDs erzielt werden kann. FEDs weisen aber andere deutliche Vorteile auf wie einen sehr weiten Betriebstemperaturbereich, sie können unter rauen Bedingungen arbeiten und das emissive Display ermöglicht weite Betrachtungswinkel. Die derzeitigen FEDs werden hauptsächlich im Hinblick auf militärische Anwen-

dungen entwickelt.^[61] Vor kurzem ist ein Display mit einer anders gearteten Kathodenstruktur realisiert worden: ein Oberflächenleiter-Elektronenemissionsdisplay (surface-conduction electron emitter display, SCE).^[62] Es besteht aus einem strukturierten PdO-Film, der einfach durch ein Tintenstrahl-druckverfahren hergestellt werden kann. Es arbeitet bei höheren Anodenspannungen (6 kV), und konventionelle Bildröhrenleuchtstoffe wurden erfolgreich eingesetzt. Die Leistung eines 10"-Prototyps (Luminanz 690 cd m^{-2} ; Wirkungsgrad 5.3 lm W^{-1}) liegt weit über der „klassischer“ FED-Konzepte, was unter anderem auch darauf zurückzuführen ist, daß viele Leuchtstoffprobleme durch die höhere Anregungsenergie umgangen wurden.

4.2.2. Plasmadisplays

Die Erzeugung von Licht durch eine Plasmaentladung im einzelnen Bildpixel beruht eigentlich auf einer recht alten Erfindung (das Display der ersten Laptop-Computer basierte auf einer Plasmaentladung). Vor wenigen Jahren erlebte das Prinzip durch verbesserte Ausbeuten und verfeinerte Produktionstechniken eine Renaissance. Heute forschen alle wichtigen Elektronikfirmen auf dem Gebiet der PDPs, und die Massenproduktion hat vor etwa einem Jahr begonnen. Das Prinzip ist in Abbildung 14 skizziert.^[63] Eine Entladung

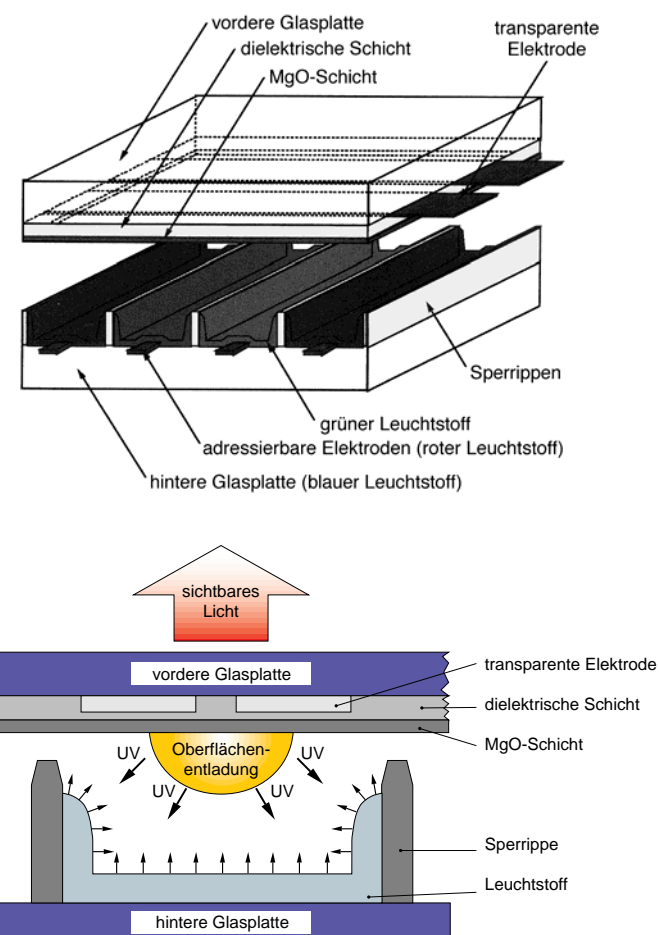


Abb. 14. Oben: Schematische Darstellung eines Plasmadisplays. Unten: Querschnittsansicht einer einzelnen Plasmaentladungszelle mit der Darstellung des Lichterzeugungsvorgangs.

Tabelle 8. Überblick über gegenwärtig eingesetzte FED-Leuchtstoffe.

Leuchtstoff	Wirkungsgrad ^[a] [lm W^{-1}]	Farbkoordinaten ^[a]		Farbe
		x	y	
SrTiO ₃ :Pr	0.4	0.670	0.329	rot
Y ₂ O ₃ :Eu	0.7	0.603	0.371	
Y ₂ O ₂ S:Eu	0.57	0.616	0.368	
Zn(Ga,Al) ₂ O ₄ :Mn	1.2	0.118	0.745	grün
Y ₃ (Al,Ga) ₅ O ₁₂ :Tb	0.7	0.354	0.553	
Y ₂ SiO ₅ :Tb	1.1	0.333	0.582	
ZnS:Cu,Al	2.6	0.301	0.614	blau
Y ₂ SiO ₅ :Ce	0.4	0.159	0.118	
ZnGa ₂ O ₄	0.15	0.175	0.186	
ZnS:Ag,Cl	0.75	0.145	0.081	

[a] Bei Low-voltage-Anregung.

wird zwischen zwei Elektroden in jeder Bildpunktzelle der Frontplatte, welche mit einer Xenongasmischung gefüllt ist, gezündet und führt zu einem Xenonplasma. Angeregte Xenonmonomere und Excimere mit Emissionen bei 147 bzw. 172 nm werden gebildet (Abschnitt 3.4). Dieses Licht regt die Leuchtstoffschicht an der Wand der Entladungszelle an. Bedingt durch die Geometrie dieser Zelle ist die Entladungseffizienz relativ niedrig (um 6 %), was der wesentliche Nachteil dieses Displaytyps ist. Derzeit erreicht man nur etwa 1 lm W^{-1} Bildschirmeffizienz (weißes Licht), konventionelle Bildröhren erreichen etwa 3 lm W^{-1} . Daher ist es besonders wichtig, daß die Leuchtstoffe eine optimale Leistung aufweisen.^[64] Für die blaue Farbe wird hauptsächlich $\text{BaMg-Al}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ verwendet, weil es sehr effektiv angeregt werden kann. Bei VUV-Anregung treten allerdings Alterungseffekte auf, die möglicherweise durch Beschichtungen vermieden werden können. Für Grün wird der schon lange bekannte Leuchtstoff $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ (Willemite) verwendet, weil seine grüne Emissionsfarbe eine hohe Farbsättigung aufweist (Farbkoordinaten: $x = 0.250$, $y = 0.704$; siehe Abb. 3). Jedoch ist der optische Übergang der Mn-Dotierung vom d-d-Typ und somit ein streng verbotener elektrischer Dipolübergang. Daher ist die Abklingzeit recht lang und beträgt typischerweise mehr als zehn Millisekunden. Dies würde das Material für die Fernsehanwendung ausschließen, weil bei schnell bewegten Bildern, z. B. eines Fußballspiels, grüne Nachleuchtspuren das dargestellte Bild ständig verwischen würden. Interessanterweise können magnetische Wechselwirkungen zwischen Mn^{2+} -Ionenpaaren^[65] die Übergangswahrscheinlichkeit verändern. Als Folge davon beginnt durch Erhöhung der Konzentration der Mn^{2+} -Dotierung die Abklingzeit zu sinken, während die Quantenausbeute zunächst konstant bleibt.^[66] Bei hohen Aktivatorkonzentrationen führt Konzentrationslöschung zu einem Abfall der Quantenausbeute. Dieser einzigartige Effekt kann dazu genutzt werden, ein für PDPs geeignetes Material zu entwickeln. Als roter Leuchtstoff wird derzeit meist $(\text{Y,Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}$ eingesetzt. Borate haben wesentlich höhere VUV-Absorptionen als z. B. $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$. Durch die hohe Symmetrie der dreiwertigen Gitterplätze des Boratwirtgitters gewinnt der $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ -Übergang von Eu^{3+} bei 595 nm stark an Bedeutung. Dies führt zu einem, gemessen an den CIE-Standards, zu stark nach Orange verschobenen Farbpunkt. Die Einführung eines geeigneten roten Quantenteilerleuchtstoffs (Abschnitt 3.4) würde die Leistungsfähigkeit von PDPs deutlich erhöhen.

4.2.3. Elektrolumineszenz

Wie bei LED-Lichtquellen wird auch bei der Elektrolumineszenz (EL) in Displays elektrischer Strom direkt in Licht umgewandelt. Man kann mit einiger Vorsicht behaupten, daß wenn überhaupt, nur die EL eine Chance hat, mit der sehr ausgereiften LCD-Technologie zu konkurrieren, die heutzutage in jedem Notebook-Computer oder Flachbildschirm gegenwärtig ist. Anorganische und organische EL-Materialien sind voneinander sehr verschieden. Die EL anorganischer Materialien ist schon über 30 Jahre untersucht worden und wird bereits eingesetzt, z. B. als Informationsanzeige in den neuen ICE-Zügen. Die EL organischer Materialien ist eine

sehr junge Entdeckung und wird ihr Anwendungspotential erst noch beweisen müssen.

Elektrolumineszenz anorganischer Materialien

In diesem Abschnitt werden neue Entwicklungen bei Materialien für Dünnschicht-Wechselstrom-Elektrolumineszenz (alternating current thin film electroluminescence, ACTFEL) vorgestellt. Basierend auf diesem Funktionsprinzip können sehr dünne Farbdisplays mit wenigen Zentimetern Dicke (inklusive der Steuerungselektronik) hergestellt werden.^[67] Vollfarbige ACTFEL-Displays beruhen auf einem von zwei Prinzipien:

- Farbe aus Weiß: Hier wird weißes Licht durch einen Leuchtstoff (einem mehrschichtigen System aus $\text{ZnS}:\text{Mn}/\text{SrS}:\text{Ce}$) erzeugt. Farbe wird durch den Einsatz von Farbfiltern erhalten. Dieses Prinzip hat den Vorteil einer einfachen Schichtstruktur des Leuchtstoffs.
- Drei-Farben-Aufbau: Bei diesem Prinzip wird weißes Licht durch den Einsatz dreier Leuchtstoffe (mit blauer, grüner und roter Emission, wie in einer Kathodenstrahlröhre) erzeugt. Die Schichtstruktur des Leuchtstoffs und somit die Herstellung des Displays sind aufwendiger als bei der Farbe-aus-Weiß-Anordnung. Außerdem erfüllen der blaue und der rote Farbpunkt des Emissionsspektrums nicht die EBU-Anforderungen. Daher werden auch in diesem Fall Farbfilter eingesetzt. Nichtsdestotrotz haben diese Displays eine höhere Leuchtstärke als die auf weißem Licht basierenden Anordnungen (siehe unten).

Der folgende Aufbau ist bei beiden Prinzipien gleich: Glasträger/Elektroden/Isolator/Leuchtstoff/Isolator/Elektroden/Farbfilter.^[68]

Die Leuchtstoffe werden in dünnen Schichten aufgebracht (in der Größenordnung von $1 \mu\text{m}$), und zwar durch Techniken wie Atom- oder Molekülstrahlepitaxie. Die verwendeten elektrolumineszierenden Materialien sind Sulfide, allerdings werden auch Oxide dahingehend untersucht. Die ACTFEL-Materialien werden hohen Feldstärken ausgesetzt, wobei in diesen Materialien Elektronen beschleunigt werden. Diese regen die Aktivatorionen durch Stoß an. Bislang existiert noch keine allgemeingültige Vorstellung über die vorliegenden Mechanismen für die ACTFEL. Einer der wichtigsten Faktoren, welcher den Erfolg der ACTFEL bestimmen wird, ist die Effizienz der Anordnungen, deren Abschätzung kurz im folgenden beschrieben wird.^[4] Die maximale Effizienz η wird durch Gleichung (6) beschrieben, wobei E_{em} die Photonenenergie der emittierten Strahlung, σ der Einfangquerschnitt für Stoßanregung, N die optimale Konzentration lumineszierender Zentren und F das angelegte elektrische Feld ist. $(\sigma N)^{-1}$ ist die mittlere Weglänge, die ein Elektron im lumineszierenden Material zwischen zwei Anregungsereignissen zurücklegt.

$$\eta = E_{\text{em}} \sigma N / e F \quad (6)$$

Der Einfangquerschnitt ist nicht a priori bekannt. Bei dem bislang effizientesten ACTFEL-Material $\text{ZnS}:\text{Mn}$ kann man ihn unter Verwendung atomarer Dimensionen abschätzen und erhält $\sigma = 10^{-16} \text{ cm}^2$ (die Mn^{2+} -Ionen haben die gleiche Ladung wie die Zn^{2+} -Ionen). Weitere charakteristische Grö-

Ben sind: $E_{\text{em}} = 2 \text{ eV}$, $N = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ und $F = 10^6 \text{ V cm}^{-1}$. Damit ergibt sich die Energieeffizienz zu etwa 2 %, was sehr gut mit dem Experiment übereinstimmt. Bei dieser Betrachtung haben wir allerdings eine Reihe von Vereinfachungen benutzt: Die Stokes-Verschiebung und die Lichtauskopplung aus den dünnen Schichten wurde nicht berücksichtigt. Diese Phänomene verringern die Effizienz. Es ist nicht anzunehmen, daß sie deutlich verbessert werden kann, und zwar im wesentlichen wegen des niedrigen Einfangsquerschnitts, weil N unter Berücksichtigung von konzentrationsbedingten Löscheffekten nicht zu groß gewählt werden kann.

Die mittlere Energie, die ein Ladungsträger vom elektrischen Feld zwischen zwei Stoßanregungen aufgenommen hat, beträgt unter Vernachlässigung von Verlusten durch Phononemissionen $eF/\sigma N$. Die minimale Weglänge L_{crit} , die ein Elektron bis zur Anregung eines Aktivatorions zurücklegen muß, beträgt $L_{\text{crit}} = E_{\text{exc}}/eF$, wobei E_{exc} die zur Lumineszenzanregung erforderliche Energie ist. Man beachte, daß L_{crit} von der elektrischen Feldstärke abhängt. Einsetzen von L_{crit} in Gleichung (6) ergibt Gleichung (7). Bei Lumineszenzanregung über Wirtgitterzustände läßt sich die Effizienz sehr allgemein formulieren [Gl. (8)].

$$\eta = E_{\text{em}}/E_{\text{exc}} \cdot \sigma N \cdot L_{\text{crit}} \quad (7)$$

$$\eta = E_{\text{em}}/E_{\text{exc}} \cdot \eta_{\text{t}} \cdot \eta_{\text{act}} \cdot \eta_{\text{esc}} \quad (8)$$

Hierbei steht η_{t} für die Wahrscheinlichkeit eines Energietransfers vom Wirtgitter zu den Aktivatorionen, η_{act} ist die Quanteneffizienz des Aktivators und η_{esc} ist die Austrittswahrscheinlichkeit, das Verhältnis zwischen der Zahl der Photonen, die das Material verlassen, und der Zahl der im Material erzeugten Photonen. Setzt man η_{act} und η_{esc} gleich eins, so ergibt sich die maximale Energieeffizienz des ACTFEL-Prozesses nach Gleichung (9).

$$\eta = E_{\text{em}}/E_{\text{exc}} \cdot \eta_{\text{t}} \quad (9)$$

Die Betrachtung der Gleichungen (7) und (9) führt zu dem Schluß, daß $\sigma N \cdot L_{\text{crit}}$ die Transfereffizienz ist. Bei der Kathodenstrahlanregung kann sie eins sein, wie es bei den effizienten Bildröhrenleuchtstoffen der Fall ist. Für ZnS:Mn liegt der errechnete optimale Wert bei nur 0.02. Die niedrige Effizienz des Energietransfers von Wirtgitterzuständen auf Aktivatorzustände ist der Hauptgrund für die niedrige Energieeffizienz dieses Materials, welches aber trotzdem noch das leistungsfähigste bekannte System ist!

Die Zahl der bekannten leistungsfähigen ACTFEL-Materialien ist eher gering. Besonders ein gut funktionierendes, blau emittierendes System fehlt bislang, was der Grund dafür ist, daß Vollfarbanzeigen noch nicht auf dem Markt sind. Kürzlich wurde SrS:Cu als effizienter blau elektrolumineszierender Leuchtstoff vorgestellt,^[69] jedoch ist seine Abscheidung als dünner Film ein noch zu lösendes Problem. Eine allgemeine Theorie zur Beschreibung der EL muß ebenfalls noch entwickelt werden, wodurch eine gezielte Forschung nach einem blauen Emittter derzeit noch beeinträchtigt ist. Die wichtigsten Materialien sind in Tabelle 9 zusammengefaßt. Die dort angegebenen EBU-Effizienzen sind Werte, die

Tabelle 9. Überblick über die leistungsfähigsten EL-Leuchtstoffe.

Leuchtstoff	Effizienz [lm W ⁻¹]	EBU-Effizienz [lm W ⁻¹]	Farbe
ZnS:Mn	5.0	1.1	rot
ZnS:Tb	0.8	0.8 ^[a]	grün
SrS:Ce	1.6 ^[66]	0.07	blau
CaGa ₂ S ₄ :Ce	0.1 ^[67]	0.025	blau

[a] Kein Filter erforderlich.

nach Filterkorrektur erhalten werden, damit die Emissionsspektren den EBU-Standards genügen.

Anhand der in der Tabelle genannten Zahlen kann man mit einer Vorgehensweise, die hier nicht weiter beschrieben wird, für EBU-konforme Elektrolumineszenzdisplays mit Dreifarben-Struktur eine Bildschirmeffizienz für weißes Licht von 0.44 lm W⁻¹ im Falle von SrS:Ce und 0.27 lm W⁻¹ für Thiogallat als blauen Primäremittler errechnen. Für Kathodenstrahlröhren ergibt sich mit derselben Methode ein Wert von etwa 3 lm W⁻¹ (siehe Abschnitt 4.1).

In Tabelle 10 sind die vom weiß emittierenden Mehrschichtsystem SrS:Ce/ZnS:Mn nach Filtern der drei Primärfarben erhaltenen Effizienzwerte sowie die resultierenden Farbkoordinaten angegeben. Für Grün und Blau treten Abweichungen von den EBU-Vorgaben auf (Grün: $0.28 < x < 0.315$ bei $y = 0.61$; Blau: $y < 0.072$, $x > 0.143$). Damit errechnet sich eine Bildschirmeffizienz von 0.18 lm W⁻¹ für weißes Licht aus additiver Mischung der drei Primärfarben.^[68, 70, 71]

Tabelle 10. Effizienz der drei Primärfarben, erhalten durch Filtern der Strahlung des weiß emittierenden mehrschichtigen Emitters SrS:Ce/ZnS:Mn.

	Wirkungsgrad [lm W ⁻¹]	CIE-x-Koordinate	CIE-y-Koordinate
kein Filter	2.0 ^[68]	0.39	0.48
rot	0.11	0.65	0.34
grün	0.26	0.20	0.61
blau	0.06	0.13	0.26

Bei der Beurteilung der Helligkeitsangaben von Elektrolumineszenzdisplays hat man zu berücksichtigen, daß deren Kontrast höher ist als der von Kathodenstrahlröhren derselben Helligkeit, da nichtstreuende dünne Filme und Farbfilter verwendet werden.

Elektrolumineszenz organischer Materialien

Die Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der EL organischer Materialien stiegen 1987 drastisch an, als C. W. Tang und Mitarbeiter eine elektrolumineszente Dünnschichtanordnung auf der Basis niedermolekularer Materialien vorstellten. Damit war erstmals nachgewiesen, daß Licht durch direkte Rekombination von Ladungsträgern in organischen Materialien effizient erzeugt werden kann.^[72] Der typische Aufbau einer EL-Anordnung mit einem niedermolekularen organischen Material ist in Abbildung 15 gezeigt. Ein Glas-träger wird mit einem transparenten Leiter, in der Regel Indiumzinnoxid (indium tin oxide, ITO) beschichtet. In

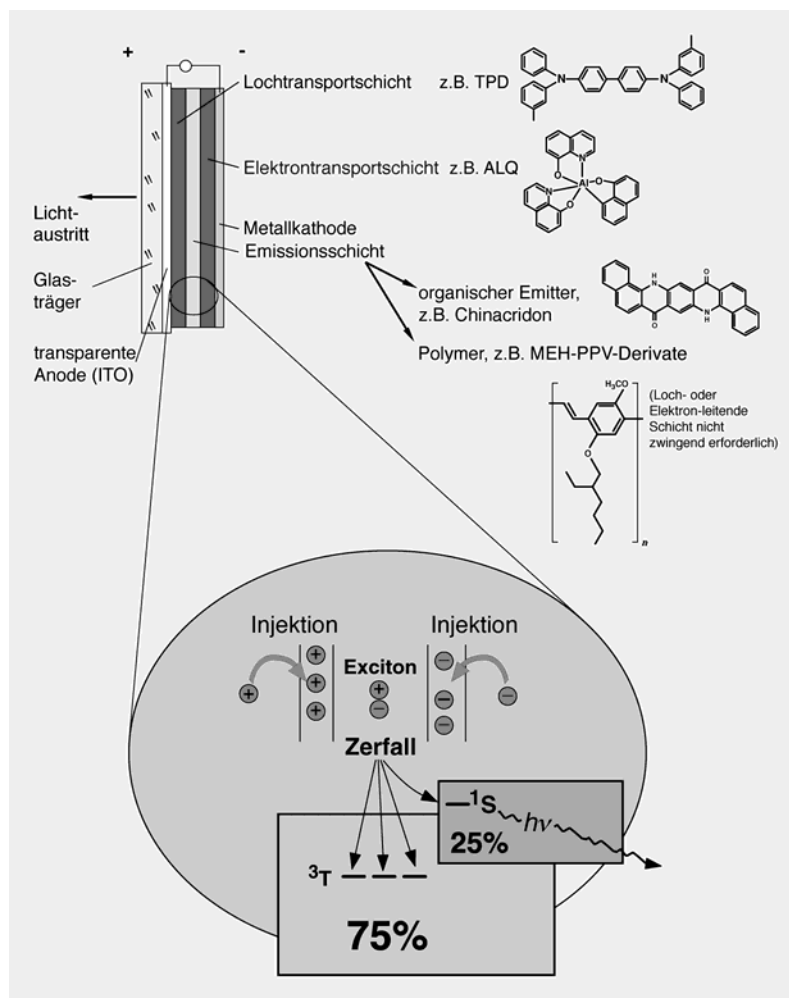


Abb. 15. Oben: Schematische Darstellung einer Elektrolumineszenzanordnung mit den Strukturformeln einiger häufig verwendeter Materialien (rechts). Unten: Vergrößerte Darstellung der Schlüsselschritte der Lichterzeugung in den Schichten.

aufeinanderfolgenden Verdampfungsschritten werden eine Lochtransportschicht (hole transport layer, HTL), falls erforderlich eine Emissionsschicht, eine Elektronentransportschicht (electron transport layer, ETL) und schließlich eine Kathode aufeinander abgeschieden. Die chemischen Anforderungen an die Ladungstransportschichten und die organischen Emittoren sind sehr hoch. Die Materialien müssen verdampfbar sein, ohne sich zu zersetzen, sie müssen eine hohe Glastemperatur (T_g) haben, um Kristallisation bei erhöhten Temperaturen zu vermeiden, und sie müssen chemisch besonders stabil sein. Lochtransportmaterialien basieren auf aromatischen Aminen, die für ihr niedriges Oxidationspotential und ihre hohe Lochbeweglichkeit bekannt sind.^[73] Um Kristallisation zu vermeiden, tragen die Phenylgruppen der Amine oft sterisch anspruchsvolle Substituenten. Ein bekanntes und oft als Lochtransportmaterial in Photokopierern und Laserdruckern verwendetes Material ist Triphenyldiamin (TPD; Abb. 15).^[72, 74] Das am häufigsten eingesetzte Elektronentransportmaterial ist ein 8-Hydroxychinolin-Aluminiumkomplex (AlQ, Abb. 15), da es eine hohe morphologische Stabilität aufweist. Diese ist wichtig, da in der Regel sehr dünne Filme von AlQ aufgetragen werden, um die

niedrige Elektronenbeweglichkeit des Materials zu überwinden. Eine nur aus AlQ und einem HTL bestehende Anordnung ist bereits elektrolumineszierend, weist jedoch nur eine geringe Effizienz auf. Stabile organische fluoreszierende Farbstoffe, die in niedrigen Konzentrationen in die ETL dotiert oder als Schicht zwischen ETL und HTL eingebracht werden, verbessern die EL-Effizienz und die Stabilität der Struktur bedeutend.^[75] Ähnlich einem anorganischen Leuchtstoff können strahlende Übergänge nach einem Energie-transfer vom Wirt auf die Dotierung (siehe unten) sehr effektiv sein, wenn Konzentrationslöschung vermieden wird. Auch ist durch die Wahl des fluoreszierenden Farbstoffs eine Farbabstimmung der EL-Emission möglich. Typische Dotierungen sind Chinacridon (Grün), Cumarin 6 (Grün) oder Rubren (Orange).^[76] Blaue EL wurde mit Perylen als Dotierung in Kombination mit einer modifizierten ETL erzielt.^[77] Darüber hinaus bieten auch Spiroverbindungen interessante Möglichkeiten.^[78] Als Kathodenmaterialien werden in der Regel Metalle mit niedriger Austrittsarbeit wie Li, Ca, Mg oder Legierungen derselben mit Al oder Ag verwendet.^[79]

Das Prinzip der EL organischer Materialien ist in Abbildung 15 (unten) erläutert.^[80] Eine Gleichspannung von 5 bis 10 V wird zwischen ITO- und Metallkathodenschicht der EL-Anordnung angelegt. Positive Ladungen gelangen vom ITO in das HOMO der HTL und Elektronen von der Metallkathode in das LUMO der ETL. Für diesen Schritt ist es wichtig, daß die Fermi-Niveaus

der injizierenden Schichten und der Acceptor-Energieniveaus der Ladungstransportschichten aufeinander abgestimmt sind, um Potentialbarrieren zu vermeiden.^[81] Gleichzeitig muß die Bildung von Raumladungen vermieden werden, was durch Ladungstransportschichten als ultradünne Filme mit Stärken von wenigen tausend Angström oder weniger gelingt.^[76] Die HTLs sind für gewöhnlich gute Elektronenbarrieren, während die ETLs positive Ladungen gut abblocken können. Das bedeutet, daß die injizierten Ladungen zur HTL-ETL-Grenzfläche transportiert werden, an der aufgrund der Potentialbarriere die Wahrscheinlichkeit für Rekombinationen einen Maximalwert erreicht. Die Ladungsrekombination führt zu Excitonen, die aufgrund der Spinstatistik zu 25% als Singulett und zu 75% mit Triplettcharakter vorliegen.^[82] Bei organischen Fluoreszenzfarbstoffen kann nur der 1S -Zustand des fluoreszierenden Farbstoffs besetzt werden, der daraufhin unter Lichtemission relaxiert, wobei im Prinzip dieselbe Quantenausbeute gemessen wird wie bei Photolumineszenz. Die Triplettexcitonen gehen in nichtstrahlenden Übergängen verloren oder können sogar photochemische Nebenreaktionen eingehen, die die Stabilität des Systems beeinträchtigen können. Dieser Nachteil organischer Fluoreszenzfarbstoffe

hat Forschungsaktivitäten zur Verwendung von Seltenerd-Ionen als Emittier in organischen EL-Materialien ausgelöst, z.B. von Eu^{3+} oder Tb^{3+} als Komplexe mit organischen Liganden.^[83] Hierbei fungiert der organische Ligand als Sensibilisator für das ansonsten schlecht absorbierende Seltenerd-Ion. Bei der Photolumineszenz wird UV-Licht durch den Liganden absorbiert, was zu einem angeregten Singulettzustand führt. Durch die Nähe des Seltenerd-Metallions findet ein effektives Inter-System-Crossing in diesen Verbindungen statt, wodurch der Triplettzustand des Liganden besetzt wird. Von dort wird die Energie effizient auf die f-Niveaus des Lanthanoidions übertragen. Bei der EL können wahrscheinlich die Triplettzustände der Liganden direkt nach der Ladungsrekombination besetzt werden. Theoretisch sollten somit interne Wirkungsgrade von 100 % erreicht werden können. Ein anderer Vorteil der organischen Seltenerd-EL-Materialien ist die Farbreinheit der erzeugten Emission (siehe Abschnitt 2): ein reines Grün und ein reines Rot bei Eu- bzw. Tb-aktivierten Systemen.

Der oben diskutierte Aufbau zeigt, daß das Thema Stabilität bei organischen EL-Materialien ein ernstes Problem ist. Erstens ist die Kathode hochgradig korrosionsanfällig, was bedeutet, daß Sauerstoff und Wasser strikt ausgeschlossen werden müssen. Legierungen bieten eine gewisse Stabilität, das Substrat sollte aber nach wie vor unter Argon gehandhabt werden. Zweitens beträgt der Abstand zwischen Kathode und Anode nur wenige 100 nm, woraus elektrische Feldstärken in der Größenordnung von 10^6 V cm^{-1} resultieren! Unebene Substrate und Verunreinigungen können leicht zu Kurzschlüssen führen. Die industrielle Display-Entwicklung konzentriert sich auf eine Verringerung der Betriebsspannung und auf intelligente Verkapselungstechniken. Eine einfarbige Struktur, welche im wesentlichen aus mit Chinacridon dotiertem TPD/AIQ aufgebaut ist, mit externen Effizienzen von bis zu 5 %^[84] und einer Lebensdauer von mehreren tausend Stunden ist bereits hergestellt worden.

Ein alternativer Ansatz mit bedeutend einfacher aufgebauter Anordnung ist die EL polymerer Materialien (PLEDs). Kürzlich wurden Polymere entdeckt, die gleichzeitig als Ladungsträger- und als Emissionsschicht fungieren können.^[85] Wie in Abbildung 15 gezeigt, besteht eine typische PLED-Anordnung aus einer durch Spin-Coating oder In-situ-Polymerisation aufgetragenen Polymerschicht auf einem leitfähigen Substrat und einer aufgedampften Metallkathode. Viele Polymermaterialien wurden synthetisiert und umspannen einen EL-Farbbereich von Rot bis Blau. Die bekanntesten Materialien sind Poly(*p*-phenylenvinyl) (PPV) und seine Derivate, die 1990 von der Gruppe von R. H. Friend entdeckt wurden.^[86] Eine Herausforderung für diese Materialklasse ist die Substanzreinheit, die nicht so leicht erreicht werden kann wie bei niedermolekularen Materialien, bei denen der Verdampfungsschritt gleichzeitig eine Reinigungsoperation ist. Auch die Photolumineszenzquantenausbeute, die häufig Hinweise auf die EL-Effizienz zuläßt, ist bei EL-Polymeren immer noch schlechter als bei niedermolekularen Materialien. Doch in nur sechs Jahren hat sich die EL polymerer Materialien beeindruckend weiterentwickelt, und flexible Displays^[87] sowie Polymer-Festkörperlaser^[88] liegen heute im Blickfeld der Polymer-EL-Forscher.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Das intelligente Drei-Banden-Konzept, das vor etwa 30 Jahren bei Fluoreszenzlampen eingeführt wurde, hat zusammen mit den einzigartigen Eigenschaften der Seltenerd-Metallionen den Markt für Beleuchtungsmittel revolutioniert. Sowohl Wirkungsgrad als auch Lichtqualität wurden bemerkenswert verbessert. Als beeindruckendes Ergebnis von etwa 50 Jahren Leuchtstoffforschung arbeiten die modernen lumineszierenden Materialien in den heutigen Lampen und Displays nahe an ihren physikalischen Grenzen, so daß prinzipielle Verbesserungen kaum noch möglich erscheinen. Neue Anwendungen wie Plasmadisplays, die Elektrolumineszenz anorganischer Materialien, Feldemissionsdisplays oder quecksilberfreie Fluoreszenzlampen können auf bereits entwickelten Materialien zurückgreifen. Trotzdem scheint die Einführung neuer Leuchtstoffe hier nach wie vor möglich. Die direkte Umwandlung von elektrischer Energie in Licht durch Halbleiter-LEDs und organische Elektrolumineszenz, wobei letztere noch in einem sehr frühen Entwicklungsstadium ist, könnte die Lichterzeugung in Beleuchtungen und Displayanwendungen revolutionieren. Die Wirkungsgrade der primären Plasmaerzeugung und die Energiekaskade begrenzen die klassische, auf Leuchtstoffen beruhende Lichterzeugung auf einen maximalen Wirkungsgrad von etwa 50 %, wohingegen keine grundlegenden Einschränkungen bei LEDs oder organischen Elektrolumineszenz-Materialien erkennbar sind. Obwohl diese Systeme noch einen langen Weg vor sich haben, bevor sie in Preis und Effizienz mit Fluoreszenzbeleuchtungen konkurrieren können, zeigt doch das bereits erreichte Leistungsniveau in puncto Lebensdauer und interner Effizienz klar das zukünftig mögliche Potential. Die Forschung an klassischen Leuchtstoffen, nach wie vor unverzichtbar für die Feinabstimmung heutiger Produkte und für die Entwicklung neuer zukünftiger Anwendungen, wird fortgeschrittenen Formen der Materialforschung weichen. Diese Arbeit wird zunehmend unter Reinraumbedingungen stattfinden, und viele Anstrengungen werden sich auf Dünnschichttechnologien konzentrieren. Hochauflösende Farbbildschirme von Laptop- bis zur Heimkinogröße sowie Lichtquellen mit wesentlich höheren Wirkungsgraden als heutige Lampen werden in der Zukunft viele Bereiche des alltäglichen Lebens neu definieren.

Anhang: Abkürzungen

ACTFEL	alternating current thin film electroluminescence (Dünnschicht-Wechselstrom-Elektrolumineszenz)
AIQ	Aluminium-8-hydroxychinolinat
CIE	Commission Internationale d'Eclairage
CRI	color rendering index (Farbwiedergabeindex)
CRT	cathode ray tube (Kathodenstrahlröhre)
CVD	chemical vapor deposition (chemische Dampfab-scheidung)
EBU	European Broadcasting Union
EL	Elektrolumineszenz

ETL	electron transport layer (Elektronentransportschicht)
FED	field emission display (Feldemissionsdisplay)
FWHM	full width at half maximum (Halbwertsbreite)
HTL	hole transport layer (Lochtransportschicht)
ITO	indium tin oxide (Indiumzinnoxid)
LCD	liquid crystal display (Flüssigkristallanzeige)
LCP	luminance contrast performance (Luminanz-Kontrast-Verhältnis)
LE	Lumenäquivalent
LED	lichtemittierende Diode
MOCVD	metal-organic chemical vapor deposition
PALC	plasma addressed liquid crystal (plasmaadressierter Flüssigkristall)
PCE	photon cascade emission (Photokaskadenemission)
PDP	plasma display panel (Plasmadisplays)
PLED	polymere lichtemittierende Diode
PPV	Poly(<i>p</i> -phenylenvinyl)
PTV	projection television (Projektionsfernsehen)
QE	quantum efficiency (Quantenausbeute)
TPD	Triphenyldiamin
TV	Television
VUV	Vakuum-Ultraviolet

Eingegangen am 15. Dezember 1997,
veränderte Fassung am 22. Mai 1998 [A 264]
Übersetzt von Kathrin Eiermann, Limburgerhof

- [1] G. Blasse, *J. Alloys Compd.* **1995**, 225, 529.
- [2] G. Blasse, B. C. Grabmeier, *Luminescent materials*, 1. Aufl., Springer, Berlin, **1994**.
- [3] a) K. A. Franz, W. G. Kehr, A. Siggel, J. Wiczorek, W. Adam in *Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. A15, VCH, Weinheim, **1990**, S. 519; b) T. Welker, *J. Lumin.* **1991**, 48/49, 49; c) G. Blasse, *J. Alloys Compd.* **1993**, 192, 17; d) C. R. Ronda, *J. Alloys Compd.* **1995**, 225, 534; e) C. R. Ronda, *J. Lumin.* **1997**, 72–74, 49; f) C. R. Ronda, T. Jüstel, H. Nikol, *J. Alloys Compd.*, im Druck.
- [4] C. R. Ronda in *Spectroscopy and Dynamics of Collective Excitations in Solids*, Vol. 356, Plenum, New York, **1997**, S. 339.
- [5] M. Bredol, U. Kynast, C. Ronda, *Adv. Mater.* **1991**, 3, 361.
- [6] M. Bredol, U. Kynast, C. Ronda, *Chem. Unserer Zeit* **1994**, 28, 36.
- [7] *Advances in Sonochemistry*, Vol. 1–5 (Hrsg.: J. Mason), Jai Press, London, **1990–1998**.
- [8] B. Smets in *Advances in Nonradiative Processes and Solids*, Vol. 249 (Hrsg.: B. Di Bartolo, X. Chen), Plenum, New York, **1991**, S. 380.
- [9] K. H. Butler, *Fluorescent Lamp Phosphors*, The Pennsylvania State University Press, University Park, PA, **1980**.
- [10] W. J. van den Hoek, A. G. Jack in *Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. A15, VCH, Weinheim, **1990**, S. 115.
- [11] C. Meyer, H. Nienhuis, *Discharge Lamps*, Kluwer, Deventer, **1988**.
- [12] L. Thorington, *J. Opt. Soc. Am.* **1950**, 40, 579.
- [13] a) A. H. McKeag, P. W. Ranby (General Electric Company), GB-B 578.192, **1942**; b) H. G. Jenkins, A. H. McKeag, P. W. Ranby, *J. Electrochem. Soc.* **1949**, 96, 1.
- [14] a) W. A. Thornton, *J. Opt. Soc. Am.* **1971**, 61, 1155; b) M. Koedam, J. J. Opstelten, *Light. Res. Technol.* **1971**, 3, 205; c) J. M. P. J. Verstegen, D. Radielovic, L. E. Vrenken, *J. Electrochem. Soc.* **1974**, 121, 1627.
- [15] a) D. van der Voort, G. Blasse, *Chem. Mater.* **1991**, 3, 1041; b) A. Bril, W. L. Wanmaker, *J. Electrochem. Soc.* **1964**, 111, 1363; c) G. Blasse, A. Bril, W. C. Nieuwpoort, *J. Phys. Chem. Solids* **1966**, 27, 1587; d) G. Blasse, A. Bril, *Philips Res. Repts.* **1967**, 22, 46.
- [16] a) W. M. P. van Kemenade, H. C. G. Verhaar, *J. Mater. Chem. Phys.* **1992**, 31, 213; b) R. Chapoulie, S. Dubernet, M. Schvoerer, *J. Mater. Chem. Phys.* **1991**, 30, 47.
- [17] F. Wen-Tian, C. Fouassier, P. Hagenmuller, *Mater. Res. Bull.* **1987**, 22, 899.
- [18] R. Jagannathan, *J. Lumin.* **1996**, 68, 211.
- [19] J. Alarcon, D. van der Voort, G. Blasse, *Mater. Res. Bull.* **1992**, 27, 467.
- [20] X.-D. Sun, C. Gao, J. Wang, X.-D. Xiang, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 70, 3353.
- [21] E. Danielson, J. H. Golden, E. W. McFarland, C. M. Reaves, W. H. Weinberg, X. D. Wu, *Nature* **1997**, 389, 944.
- [22] a) T. Arakawa, T. Takata, G.-Y. Adachi, J. Shiokawa, *J. Lumin.* **1979**, 20, 325; b) O. A. Serra, E. J. Nassar, G. Zapparolli, I. L. V. Rosa, *J. Alloys Compd.* **1995**, 225, 63; c) S. B. Hong, J. S. Seo, C.-H. Pyun, C.-H. Kim, Y. S. Uh, *Catal. Lett.* **1995**, 30, 87; d) G. Blasse, G. J. Dirksen, M. E. Brenchley, M. T. Weller, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 234, 177.
- [23] a) C. Borgmann, J. Sauer, T. Jüstel, F. Schüth, U. Kynast, unveröffentlichte Ergebnisse; b) C. Borgmann, T. Jüstel, F. Schüth (Philips N.V.), EP-B 972016653, **1997**.
- [24] F. J. Avella, O. J. Sovers, C. S. Wiggins, *J. Electrochem. Soc.* **1967**, 114, 613.
- [25] T. Jüstel, C. Ronda (Philips N.V.), EP-B 96202416.2, **1996**.
- [26] G. Blasse, M. Saakes, M. Leskelä, *Mater. Res. Bull.* **1984**, 19, 83.
- [27] M. V. Hoffmann, *J. Illum. Eng. Soc.* **1977**, 17, 89.
- [28] a) M. Ouwerkerk, D. M. de Leeuw, C. A. Mutsaers, G. P. J. Geelen (Philips N.V.), EP-B 0550937 A2, **1993**; b) G. H. van der Linden, A. J. de Ridder, B. M. Smets (Philips N.V.), EP-B 0552513 A1, **1993**.
- [29] E. C. Malarkey, M. R. Natale, J. W. Ogland (Westinghouse Electric Corporation), US-A 3,766,084, **1973**.
- [30] R. Doeckel, F. A. S. Ligthart (Philips N.V.), DE-B 3544800 A1, **1987**.
- [31] A. R. Young, *Eur. J. Dermatol.* **1996**, 6, 225.
- [32] L. Endres (Patent-Treuhand-Gesellschaft für elektrische Glühlampen mbH), DE-B 3729711 A1, **1989**.
- [33] P. J. M. Willemsen, R. C. Peters, W. L. Konijndijk (Philips N.V.), DE-B 3024438 A1, **1981**.
- [34] D. E. Harrison, *J. Electrochem. Soc.* **1960**, 107, 210.
- [35] S. Sakka, *Struct. Bonding (Berlin)* **1996**, 85, 3.
- [36] W. S. Rees, *CVD of Nonmetals*, Wiley-VCH, Weinheim, **1996**.
- [37] C. R. Ronda, *Proc. 2nd Int. Display Workshops* (Hamamatsu, Japan), **1995**, 69.
- [38] F. Vollkommer, L. Hitzschke (Patent-Treuhand-Gesellschaft für elektrische Glühlampen mbH), WO-A 94/23442, **1994**.
- [39] a) W. W. Piper, J. A. DeLuca, F. S. Ham, *J. Lumin.* **1974**, 8, 344; b) J. L. Sommerdijk, A. Bril, A. W. de Jager, *J. Lumin.* **1974**, 8, 341.
- [40] A. M. Srivastava, W. W. Beers, *J. Lumin.* **1997**, 71, 285.
- [41] A. M. Srivastava, D. A. Doughty, W. W. Beers, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144, L190.
- [42] A. M. Srivastava, D. A. Doughty, W. W. Beers, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 143, 4113.
- [43] R. T. Wegh, H. Donker, A. Meijerink, *Abstr. Pap. 192. Meeting of the Electrochemical Society*, Paris, **1997**, S. 1766.
- [44] a) S. Nakamura, G. Fasol, *The Blue Laser Diode*, Springer, Berlin, **1997**; b) S. Nakamura, *MRS Bulletin* **1997**, 29.
- [45] a) A. Dodabalapur, *Solid State Commun.* **1997**, 102, 259; b) W. Gebhardt, B. Hahn, H. Stanzl, M. Deufel, *J. Cryst. Growth* **1996**, 159, 238; c) T. Matsuoka, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 469; d) S. Strite, in *Advances in Solid State, Festkörperprobleme Series* (Hrsg.: H.-J. Queisser), Springer, Berlin, **1994**.
- [46] Regelmäßig aktualisierte Informationen zu GaN-LEDs und Lasern finden sich in Internet im *MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research* unter <http://nsr.mij.mrs.org/>.
- [47] P. Schlotter, R. Schmidt, J. Schneider, *Appl. Phys.* **1997**, A64, 417.
- [48] F. Hide, P. Kozodoy, S. P. Denbaars, A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 70, 2664.
- [49] V. Balzani, F. Scandola, *Supramolecular Chemistry*, Ellis Horwood, New York, **1991**.
- [50] Y. Sato, N. Takahashi, S. Sato, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1996**, 35, L838.
- [51] H. Boerner, T. Jüstel, H. Nikol, C. Ronda (Philips N.V.), DE-B 19708407.9, **1997**.
- [52] T. Hase, T. Kano, E. Nakazawa, H. Yamamoto, *Adv. Electron. Electron Phys.* **1990**, 79, 271.
- [53] a) S. Shionoya in *Luminescence of Inorganic Solids* (Hrsg.: P. Goldberg), Academic Press, London, **1966**, S. 205; b) K. Era, S. Shionoya, Y. Washizawa, *J. Phys. Chem. Solids* **1968**, 29, 1827;

- c) K. Era, S. Shionoya, Y. Washizawa, H. Ohmatsu, *J. Phys. Chem. Solids* **1968**, 29, 1843.
- [54] H. Yamamoto, H. Matsukiyo, *J. Lumin.* **1991**, 48/49, 43.
- [55] a) C. R. Ronda, H. Bechtel, U. Kynast, T. Welker, *J. Appl. Phys.* **1994**, 75, 4631; b) T. Welker, C. R. Ronda, K. J. B. M. Nieuwesteeg, *J. Electrochem. Soc.* **1991**, 138, 602; c) C. R. Ronda, H. Bechtel, U. Kynast, T. Welker, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1991**, 28 (Suppl.), 545.
- [56] P. C. Candry, *Proc. 15th Int. Display Res. Conf.* (Hamamatsu, Japan) **1995**, 75.
- [57] a) M. Schadt, *Ann. R. Mater.* **1997**, 27, 305; b) H. Katoh, *Proc. 15th Int. Display Res. Conf.* (Hamamatsu, Japan) **1995**, 689; c) aktualisierte Informationen sind bei Stanford Resources, Inc., im WWW unter <http://www.webcom.com/sr/main/homepage.html> zu finden.
- [58] H. Bechtel, W. Czarnojan, M. Haase, W. Mayr, H. Nikol, *Philips J. Res.* **1996**, 50, 433.
- [59] S. Itoh, T. Kimizuka, T. Tonegawa, *J. Electrochem. Soc.* **1989**, 136, 1819.
- [60] S. Itoh, T. Wanatabe, T. Yamaura, K. Yano, *Proc. 15th Int. Display Res. Conf.* (Hamamatsu, Japan) **1995**, 617.
- [61] B. E. Gnade, *Abstr. Pap. 3rd Int. Conf. Sci. Technol. Display Phosphors* (Huntington Beach) **1997**, 1.
- [62] E. Yamaguchi, K. Sakai, I. Nomura, T. Ono, M. Yamanobe, N. Abe, T. Hara, K. Hatanaka, Y. Osada, H. Yamamoto, T. Nakagiri, *J. SID* **1997**, 5/4, 345.
- [63] L. F. Weber, *Proc. 15th Int. Display Res. Conf.* (Hamamatsu, Japan) **1995**, 373.
- [64] J. Koike, *Abstr. Pap. 3rd Int. Conf. Sci. Technol. Display Phosphors* (Huntington Beach) **1997**, 13.
- [65] C. R. Ronda, T. Amrein, *J. Lumin.* **1996**, 69, 245.
- [66] C. Barthou, J. Benoit, P. Benalloul, A. Morell, *J. Electrochem. Soc.* **1994**, 141, 524.
- [67] a) Y. A. Ono, *Electroluminescent Displays*, World Scientific, Singapore, **1995**; b) A. Pakkala, *ITG-Fachbericht Display and Vacuum Electronics*, VDE, Berlin, **1998**, S. 85.
- [68] a) R. H. Mauch, K. O. Velthaus, B. Hüttel, U. Troppenz, R. Herrmann, *SID'95 Int. Symp. Digest Technical Papers* (Orlando) **1995**, 720; b) K.-O. Velthaus, *ITG-Fachbericht Display and Vacuum Electronics*, VDE, Berlin, **1998**, S. 93.
- [69] W. Park, T. C. Jones, W. Tong, B. K. Wagner, C. J. Summers, *Abstr. Pap. 3rd Int. Conf. Sci. Technol. Display Phosphors* (Huntington Beach) **1997**, 57.
- [70] W. A. Barrow, R. C. Coovert, E. Dickey, C. N. King, C. Laakso, S. S. Sun, R. T. Tuenge, R. Wentross, J. Kane, *SID'93 Digest of Technical Papers* (Seattle) **1993**, 761.
- [71] K. O. Velthaus, B. Hüttel, U. Troppenz, R. Herrmann, R. H. Mauch, *SID'97 Int. Symp. Digest Technical Papers* (Boston) **1997**, 411.
- [72] C. W. Tang, S. A. Van Slyke, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, 51, 913.
- [73] P. M. Borsenberger, J. J. Fitzgerald, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 4815.
- [74] C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui, S. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1988**, 27, L269.
- [75] C. W. Tang, S. A. Van Slyke, C. H. Chen, *J. Appl. Phys.* **1989**, 65, 3610.
- [76] C. W. Tang, *J. SID* **1997**, 5/1, 11.
- [77] S. A. Van Slyke, P. S. Bryan, C. W. Tang in *Inorganic and Organic Electroluminescence/EL 96 Berlin* (Hrsg.: R. H. Mauch, H.-E. Gumlich), W&T, Berlin, **1996**, S. 195.
- [78] J. Salbeck in *Inorganic and Organic Electroluminescence/EL 96 Berlin* (Hrsg.: R. H. Mauch, H.-E. Gumlich), W&T, Berlin, **1996**, S. 243.
- [79] a) S. Saito, T. Tsutsui, M. Era, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A* **1994**, 253, 417; b) T. Wakimoto, S. Kawami, K. Nayama, *Tech. Dig. Int. Symp. Inorg. Org. Electrolumin.* **1994**, 77.
- [80] J. Schöbel, A. Böhrer, S. Dirr, H.-H. Johannes, A. Rückmann, P. Urbach, S. Wiese, W. Kowalsky, *ITG-Fachbericht Display and Vacuum Electronics*, VDE, Berlin, **1998**, 99.
- [81] M. Deußen, H. Bässler, *Chem. Unserer Zeit* **1997**, 31, 76.
- [82] M. Pope, C. E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals*, Clarendon, Oxford, **1982**.
- [83] a) J. Kido, W. Ikeda, M. Kimura, K. Nai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1996**, 35, L394; b) J. Kido, H. Hayase, K. Hongawa, K. Nai, K. Okuyama, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, 65, 2124; c) J. Kido, K. Nai, Y. Okamoto, T. Skotheim, *Chem. Lett.* **1991**, 1267; d) J. Kido, K. Nagai, Y. Ohashi, *Chem. Lett.* **1990**, 657; e) H. Boerner, U. Kynast, W. Busselt, M. Haase (Philips N.V.), DE-B 4428450.0, **1994**; f) H. Boerner, W. Busselt, T. Jüstel, H. Nikol (Philips N.V.), DE-B 19726472.7, **1997**.
- [84] Die externe Quantenausbeute η der organischen EL-Materialien ist nach Gleichung (10) definiert; die abgeschätzten Maximalwerte sind: 0.25 (nur Singulett-Excitonen-Energietransfer) $\times 1 \times 1 \times 0.2$ (Lichtleitung im Glasträger).
- $$\eta = \eta(\text{Ladungsrekombination}) \times \eta(\text{Energietransfer}) \times \Phi(\text{Leuchtstoff}) \times \eta(\text{Lichtauskopplung}) \quad (10)$$
- [85] a) A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 416; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 402; b) N. Yu, H. Schenk, H. Spreitzer, W. Kreuder, H. Becker, *ITG-Fachbericht Display and Vacuum Electronics*, VDE, Berlin, **1998**, 79.
- [86] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burn, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, 347, 539.
- [87] Siehe beispielsweise: D. Braun, A. R. Brown, E. Staring, E. W. Meijer, *Synth. Met.* **1994**, 65, 85.
- [88] N. Tessler, G. J. Denton, R. H. Friend, *Nature* **1996**, 382, 695.