

Aktuelle Entwicklungen auf dem Gebiet der anorganischen Leuchtstoffe**

Henning A. Höppe*

Displays · Leuchtstoffe · Lumineszenz ·
Materialwissenschaften · Seltenerdmetalle

Angesichts knapp werdender Rohstoffe und des zu erwartenden Klimawandels lässt sich unser Lebensstandard nur durch eine signifikante Steigerung der Energieeffizienz erhalten. Sehr viel Energie wird zur Beleuchtung oder beim Betrieb von Bildschirmen aufgewendet. Herausforderungen sind somit die Entwicklung sparsamer Leuchtmittel, wie weiße Leuchtdioden, und möglichst effizienter Bildschirmkonzepte. Die Nutzung der Sonnenenergie gelingt über Solarzellen, deren Effizienz sich deutlich verbessern muss. Einen Beitrag hierzu könnten spezielle Leuchtstoffe leisten, die zusätzlich die Stromerzeugung aus Wärmestrahlung ermöglichen. Eine weitere wichtige Anwendungsmöglichkeit findet sich bei bildgebenden medizinischen Untersuchungsverfahren, die effiziente und empfindliche Detektoren erfordern, um Patienten zu schonen. Bei der Lösung dieser zentralen Fragen stehen vielversprechende Seltenerdionen-dotierte anorganische Festkörperverbindungen im Zentrum der Forschungsaktivitäten.

1. Einleitung

Die Triebkräfte des in diesem Kurzaufsatz beschriebenen Forschungsgebiets der anorganischen Leuchtstoffe lassen sich mit Stichworten wie Klimadiskussion, Energieeinsparung und Energieeffizienz umschreiben. Auch die Politik fordert und fördert Alternativen für herkömmliche Leuchtmittel durch Verbote von Glühlampen und die Definition von Klimaschutzziele. Darüber hinaus erhofft man sich für die medizinische Diagnostik noch empfindlichere Detektormaterialien, die für den Patienten schonendere 3D-Bildgebungsverfahren ermöglichen.

Seit dem ersten größeren Aufsatz in der *Angewandten Chemie* über Leuchtstoffe für Beleuchtungs- und Displayanwendungen^[1] ist ein Jahrzehnt verstrichen. Damals hieß es,

dass die Verbesserungen in den vergangenen drei Jahrzehnten zu Leuchtstoffen geführt haben, die nahe an den physikalischen Grenzen arbeiten. Es sei nicht zu erwarten, dass in der näheren Zukunft Eigenschaften wie Quantenausbeute und spektrale Energieverteilung verbessert werden. Ferner schien unwahrscheinlich, dass

neue Materialien mit deutlich besseren Eigenschaften gefunden werden.

Bei den klassischen Anwendungen wie Niederdruck-Quecksilber-Leuchtstoffröhren mag das zutreffen. Allerdings gab es grundlegende Weiter- und Neuentwicklungen bei weißen Leuchtdioden (LEDs) (Abschnitt 2), Plasmabildschirmen (Abschnitt 3), Szintillatoren (Abschnitt 4), nanostrukturierten Leuchtstoffen (Abschnitt 5) sowie Upconversion-Leuchtstoffen (Abschnitt 7); kleinere Fortentwicklungen sind bei Quantenteilerleuchtstoffen zu verzeichnen (Abschnitt 6). Der Abschnitt über die Neuerungen bei weißen Leuchtdioden muss sich wegen der raschen Fortschritte auf diesem Gebiet auf eine Auswahl beschränken. Keine Berücksichtigung finden hier Weiterentwicklungen auf den Gebieten der leuchtenden Komplexverbindungen^[2] und der organischen Leuchtstoffe für organische LEDs (OLEDs)^[3] sowie aus meiner Sicht eher untergeordnete Themen wie die mögliche Eignung von Cer(IV)-Verbindungen als UV-Absorber in Sonnenbrillen oder Sonnencremes.^[4]

Zur Definition wichtiger Größen von Leuchtstoffen wie Quantenausbeute, Farbkoordinaten und Farbtemperatur sei auf den Vorgängeraufsatz^[1] verwiesen.

[*] Dr. H. A. Höppe
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg
Albertstraße 21, 79104 Freiburg (Deutschland)
E-Mail: henning.hoeppel@ac.uni-freiburg.de

[**] Diese Arbeit wurde gefördert vom Fonds der Chemischen Industrie (Liebig-Habilitationsstipendium). Ich danke den Gutachtern für hilfreiche Anmerkungen und Hinweise.

2. Leuchtdioden – effiziente Lichtquellen der Zukunft

2.1. Seltenerdionen mit $f \rightarrow d$ -Übergängen

Ein guter Leuchtstoff soll die Anregungsenergie möglichst effizient absorbieren und in Form von Licht wieder emittieren; das bedeutet, dass die Quantenausbeute^[5] möglichst hoch sein soll. Zwischen Absorption und Emission soll möglichst wenig Zeit verstreichen, damit kein Nachleuchten auftritt. Besonders bei Displays, Detektoren (Szintillatoren) oder Ampeln ist ein Nachleuchten von Nachteil. Um dieses Ziel zu erreichen, benötigt man Übergänge möglichst hoher Übergangswahrscheinlichkeit und kurzer Lebensdauer. Diese Kriterien werden von Seltenerdionen am besten erfüllt: Deren 4f-Zustände weisen wegen ihrer geringen Wechselwirkung mit dem Wirtgitter nahezu konstante Energiedifferenzen zueinander auf und zeigen dadurch außerdem eine geringe Neigung zu strahlungsloser Relaxation. Die Übergänge sollten auch paritätserlaubt sein, weshalb Ionen, bei denen 4f \rightarrow 5d-Übergänge möglich sind, sehr effizient fluoreszieren. Bei Anregung mit blauem oder UV-Licht trifft dies meist nur auf Ce³⁺ und Eu²⁺ zu. Bei Anregung mit Vakuum-UV (VUV)-Strahlung ist dies hingegen bei nahezu allen Seltenerdionen möglich.

Die experimentellen Daten solcher Leuchtstoffe hat Dorrenbos zusammengetragen.^[6,7] Konkrete Voraussagen über Anregungs- und Emissionswellenlängen der Emitter in möglichen Wirtgittern sind wegen des komplexen Wechselspiels der zahlreichen Parameter jedoch schwer zu treffen und können die Synthese phasenreiner und sorgfältig dotierter Wirtgitter keinesfalls ersetzen.

Für die Untersuchung von Leuchtstoffen, die in der VUV-Region absorbieren, ist die Kenntnis der energetischen Lage von f-Zuständen in dieser Region notwendig. Nach der systematischen Erweiterung des Dieke-Diagramms^[8,9] auf den Bereich der VUV-Anregungen wurden auch die emittierenden Zustände identifiziert.^[10]

2.2. Weiße Leuchtdioden

Seit Nakamura et al. das Problem der p-Dotierung^[131] gelöst und somit den technischen Zugang zu blauen LEDs

gefunden haben,^[11] verläuft deren Weiterentwicklung rasant. Ihre Effizienz wird immer höher, und darüber hinaus lässt sich ihre Wellenlänge nahezu beliebig über Mischkristalle mit InN zu größeren und mit AlN zu kleineren Werten verschieben – daraus ergaben sich auch Fortschritte bei weißen Leuchtdioden und der Suche nach dafür geeigneten Leuchtstoffen.

Weißer Leuchtdioden zeichnen sich durch eine Energieersparnis von 70 % gegenüber herkömmlichen Glühlampen aus^[12] und kommen ohne umweltschädliches Quecksilber aus, das in Metallampfen weit verbreitet ist. Im Vergleich zu Metallampfen sparen Leuchtdioden ebenfalls signifikant Energie ein, weil bei jenen mit UV-Strahlung bei 254 nm angeregt wird, während die Anregungswellenlänge in weißen Leuchtdioden zwischen 330 und 450 nm liegt. Die Energiedifferenz zwischen Anregungslicht und emittiertem Licht ist bei weißen LEDs schlicht geringer. Auf OLEDs wird in diesem Kurzaufsatz nicht näher eingegangen; erwähnt werden soll aber, dass sie materialbedingt deutlich kürzere Lebensdauern als anorganische LEDs haben und keine auch nur annähernd so große Lichtausbeute erreichen. Die verwendeten organischen Materialien sind nicht ausreichend strahlungstabil. Die Zukunft von OLEDs liegt in großflächigen und transparenten^[3] Leuchtmitteln, etwa leuchtenden Vorhängen, Wänden und Mobiltelefondisplays, für die lange Lebensdauern nicht relevant sind.

Zur Herstellung anorganischer weißer Leuchtdioden kommen drei Ansätze in Betracht:^[13] Der erste erfolgreiche Ansatz war die Kombination einer blauen LED mit einem klassischen gelben Leuchtstoff, z. B. mit Yttrium-Aluminium-Granat (Y₃Al₅O₁₂), der mit Ce³⁺ dotiert ist (YAG:Ce³⁺).^[14] Diese LEDs finden breite Anwendung als einfache, langlebige, weiße Lichtquelle in Ampeln, Fahrradlampen, Autocheinwerfern, Außenbeleuchtungen, Taschenlampen oder Markierungsleuchten in Tunneln. Das so erhaltene weiße Licht wirkt auf das Auge wegen seiner hohen Farbtemperatur^[15] bläulich-kalt.

Anspruchsvollere Anwendungen wie Innenraumbeleuchtungen erfordern außer einer möglichst guten Farbwiedergabe auch einen warm-weißen Lichteindruck – das weiße Licht soll deutliche Rotanteile und somit eine niedrigere Farbtemperatur aufweisen. Diese Ansprüche lassen sich durch einen zweiten Ansatz erreichen, bei dem eine blaue (Ga,In)N-LED mit zwei Leuchtstoffen kombiniert wird, die rot und grün emittieren.

Andererseits werden aber auch zunehmend Leuchtstoffe für (Ga,Al)N-UV-LEDs gesucht. Einem dritten Ansatz folgend, werden diese mit drei unterschiedlichen Leuchtstoffen beschichtet, die rot, grün und blau lumineszieren. Der Vorteil derartiger weißer LEDs besteht darin, dass durch die Variation von drei Breitbandemittern ein größerer Farbraum im CIE-Farbdiaagramm abgedeckt werden kann (Abbildung 1) und die Farbwiedergabe verbessert wird. Hierdurch wird die Lichtquelle dem Tageslicht noch ähnlicher.

Das von einer blauen oder UV-LED emittierte Licht ist deutlich intensiver als dasjenige, das in einem Hg-Plasma entsteht.^[16] Dies stellt höhere Ansprüche an die Stabilität der Leuchtstoffe gegen thermische Fluoreszenzlöschung und an die Strahlungstabilität des Wirtgitters. Hinzu kommt, dass



Henning Höppe wurde 1972 in Nürnberg geboren. Er studierte Chemie an der Universität Bayreuth und promovierte 2003 unter Anleitung von Prof. Dr. W. Schnick an der Ludwig-Maximilians-Universität München. Von 2003 bis 2004 arbeitete er als Postdoktorand mit Prof. M. L. H. Green FRS an der University of Oxford zusammen. Seit Herbst 2004 ist er Nachwuchsgruppenleiter an der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg bei seinem Mentor Prof. Dr. H. Hillebrecht. Seine Arbeiten auf dem Gebiet optischer Funktionsmaterialien werden mit einem Liebig-Stipendium des Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

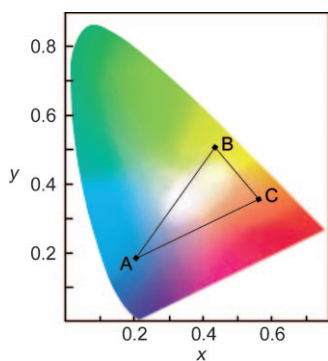


Abbildung 1. Farbdiaagramm der CIE (CIE = Commission Internationale d'Eclairage); durch Mischung der drei über ihre Farbkoordinaten definierten Emissionen A, B und C sind beliebige Weißtöne innerhalb des Dreiecks realisierbar.

die bis in die 1990er Jahre entwickelten Leuchtstoffe auf die Absorption der Hauptemission von Hg-Dampflampen (254 nm) optimiert wurden und die Anregung in LEDs zwischen 330 und 450 nm liegt. Um Energieverluste möglichst gering zu halten, müssen die optimale Anregung des Leuchtstoffs und die Emission der LED gut aufeinander abgestimmt werden. Eine möglichst breitbandige Anregung ist auch deshalb wünschenswert, weil die Emission kommerzieller blauer LEDs aus technischen Gründen leicht variiert.

2.3. Drei-Farben-LEDs

Die Verwirklichung einer so genannten All-Nitride-White-LED^[17] folgt dem zweiten in Abschnitt 2.2 vorgestellten Prinzip weißer LEDs. In dieser weißen Leuchtdiode kommen ausschließlich nitridische Materialien zum Einsatz, die wegen des in Nitriden relativ zu Oxiden stärkeren nephelauxetischen Effekts in diesem Zusammenhang eine hochinteressante Verbindungsklasse darstellen.^[18] Der blau emittierende GaInN-Chip wird mit dem orange leuchtenden Nitridosilicat $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ ^[19] und grün fluoreszierendem $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ (andere Beispiele: $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ ^[20], $\text{EuSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ ^[21]) beschichtet. Abbildung 2 zeigt den Aufbau dieser LED und Abbildung 3 die Anregungs- und Emissionsspektren von üblichen Leuchtstoffen für weiße LEDs. Der Farbwiedergabeindex^[1] dieser warm-weißen LED liegt bei 90, die Farbtemperatur bei 3200 K. Feinabstimmungen der roten Emissionswellenlänge in $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ gelingen durch partielle Substitution von Sr durch Ca,^[19,22] in deren Folge sich einerseits die Kristallfeldaufspaltung der d-Zustände der Eu^{2+} -Dotierungen ändert; andererseits kann auch die Kovalenz der Bindungen der Eu^{2+} -Zentren zu den koordinierenden Atomen gezielt variiert werden. Eine weiße LED mit einer deutlich höheren Farbtemperatur von 5200 K ergab sich durch Kombination eines blauen LED-Chips mit dem oben erwähnten $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ und rot leuchtendem $\text{CaSiN}_2:\text{Eu}^{2+}$. Diese LED erreicht einen ebenso hohen Farbwiedergabeindex von 90.5.^[23] Geringe Variationen der Leuchtstoffkombination ermöglichen somit die Einstellung nahezu beliebiger Farbtemperaturen.

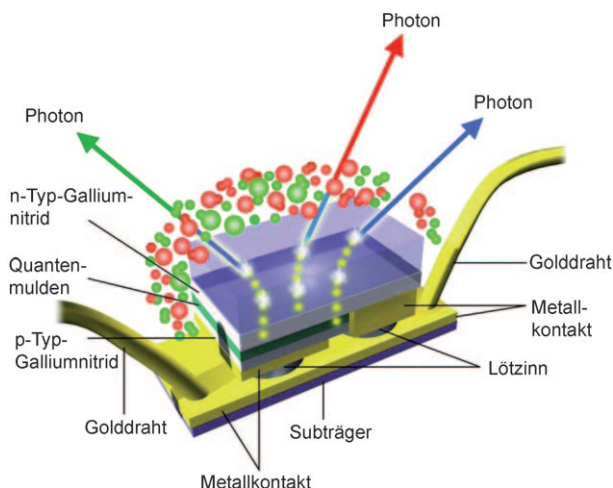


Abbildung 2. Prinzip einer warm-weiß leuchtenden Leuchtdiode^[17] basierend auf einer blauen LED, die mit einem grünen und einem roten Leuchtstoff beschichtet ist.

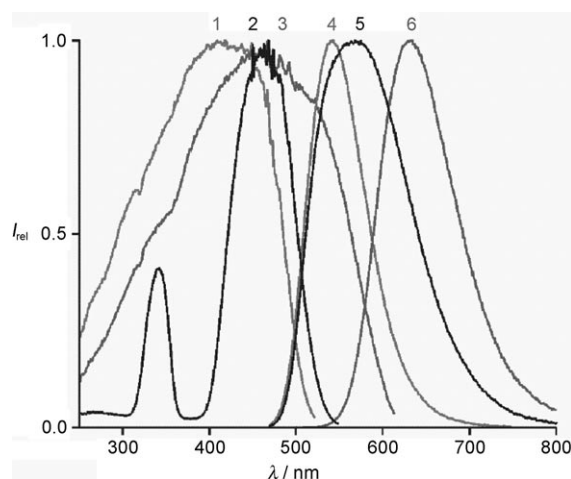


Abbildung 3. Anregungs- und Emissionsspektren von Leuchtstoffen für weiße LEDs; $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ (Anregung: 1, Emission: 4), $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ (Anregung: 2, Emission: 5), $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ (Anregung: 3, Emission: 6).^[17]

Ein weiterer vielversprechender grüner Leuchtstoff ist das Europium-dotierte Nitridosilicat BaSi_3N_5 mit einer breitbandigen Emission bei 549 nm.^[24] Geeignet erscheinende rote Leuchtstoffe sind $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$, das effizient bei 460 nm absorbiert und bei 600 nm emittiert,^[25] und $\text{SrS}:\text{Eu}^{2+}$.^[26,27] Als mögliche grüne Komponente wurde auch das Thiogallat $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ ^[26,28,29] ins Auge gefasst. Sowohl SrS als auch SrGa_2S_4 mangelt es allerdings an thermischer Stabilität, und beide hydrolysieren leicht.^[30,31] Interessant ist auch das bei 536 nm emittierende Thiogallat $\text{ZnGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$. Hier liegen die Eu^{2+} -Zentren in oktaedrischen Lücken und nicht auf den Zink-Positionen.^[32] Dies liegt daran, dass Zn^{2+} viel kleiner als Eu^{2+} ist und die Eu^{2+} -Ionen daher größere Plätze in der Kristallstruktur besetzen.

Neue Ansätze zur Herstellung grüner Leuchtstoffe ergeben sich aus den ersten Untersuchungen an Terbiumdicyanamiden^[33] und Eu^{2+} -dotierten Thiocyanaten mit grünen

Hauptemissionen bei 508 nm ($\text{Sr}(\text{SCN})_2$)^[34] bzw. 511 nm ($\text{Ba}(\text{SCN})_2$). Leider sind diese Emissionen in beiden Fällen nur unterhalb 220 K (Sr) bzw. 280 K (Ba) beobachtbar.^[35]

Inzwischen sind UV-LEDs auf Basis von (Al,Ga)N verfügbar, die Emissionswellenlängen bis 330 nm ermöglichen.^[36] Solche LEDs könnten bei Wahl geeigneter Leuchtstoffe einen größeren Farbraum im CIE-Farbdiaagramm (Abbildung 1) zugänglich machen als die in Abschnitt 2.2 genannten weißen LEDs. Eine prinzipielle technische Hürde ergibt sich daraus, dass im Fall der UV-LED drei unterschiedliche Leuchtstoffe optimal aufgebracht werden müssen. Einen Ausweg bieten hier Leuchtstoffe, die mindestens zwei Wellenlängen emittieren. Ein aktuelles Beispiel ist der Zwei-Farben-Leuchtstoff $\alpha\text{-Sr}(\text{PO}_3)_2\cdot\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$, der unter UV-Anregung bereits weißes Licht emittiert.^[37] Die blaue Lumineszenz von Eu^{2+} ergibt mit orange emittierendem Mn^{2+} eine weiße Emission. Mn^{2+} ist eigentlich ein schlechter Emittor, weil in einem d^5 -High-Spin-System sämtliche Übergänge paritäts- und spinverboten sind; die niedrige Lagesymmetrie in $\alpha\text{-Sr}(\text{PO}_3)_2$ ^[38] ermöglicht jedoch das Mischen mit Zuständen anderer Parität, was größere Übergangswahrscheinlichkeiten ergibt. Die hochsymmetrische Anordnung der Sr^{2+} -Ionen führt außerdem zu einer Paarung der hineindotierten Defekte und macht den Energieübertrag von Eu^{2+} auf Mn^{2+} deutlich effizienter.^[39] Dies hat den Vorteil, dass Eu^{2+} als Sensibilisator einen Teil seiner Anregungsenergie auf benachbarte Mn^{2+} -Ionen übertragen kann. Weitere Beispiele hierfür sind die ebenso dotierten $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ^[40] und $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$,^[41] bei denen aber eine Paarung der hineindotierten Ionen nicht begünstigt ist. Für weiße UV-LED-Leuchtdioden könnten sich auch die dotierten Thiosilicate $\text{Ca}_2\text{Si}_4\text{S}_4\text{:Eu}^{2+}$ (rot), $\text{BaSi}_2\text{S}_5\text{:Eu}^{2+}$ (grün) und $\text{Ba}_2\text{Si}_4\text{S}_4\text{:Ce}^{3+}$ (blau) eignen,^[42] bei deren praktischer Anwendung besonderes Augenmerk ihrer Hydrolyse-Instabilität gelten muss.

3. Leuchtstoffe für Plasmabildschirme

In Plasmabildschirmen (Plasma Display Panels, PDP) werden die einzelnen Lichtpunkte erzeugt, indem ein Niederdruck-Edelgasplasma (Xe, Xe/Ne) etwa alle 5 ms gezündet wird. Die entstehende VUV-Strahlung^[43] regt Leuchtstoffe zur Emission der drei Grundfarben an. Bislang kommen meistens die von ihrer Nutzung in Leuchtstoffröhren her bekannten Leuchtstoffe BAM ($\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}\text{:Eu}^{2+}$, blau), ZSM ($\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}^{2+}$, grün) sowie YGB ($(\text{Y,Gd})\text{BO}_3\text{:Eu}^{3+}$, rot) zum Einsatz.^[1] Zwar lassen sich alle drei Leuchtstoffe sehr gut im VUV anregen, jedoch sinkt mit der Betriebsdauer insbesondere die Emission von $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}\text{:Eu}^{2+}$ signifikant. Nach 30 h Dauerbestrahlung im VUV leuchtet BAM um etwa ein Viertel schwächer,^[44] weil es sich thermisch zersetzt und das Wirtgitter unbeständig gegen die Strahlung ist.

3.1. Der blaue Farbpunkt

Strukturen, die wie BAM im β -Aluminiumoxid-Typ kristallisieren, sind häufig defektreich.^[45–48] Des Weiteren wird

bei erhöhten Temperaturen die oberflächliche Oxidation von Eu^{2+} nach Eu^{3+} beobachtet.^[49,50] Allerdings gibt es im Fall von BAM keine Hinweise auf eine analoge strahlungsinduzierte Oxidation, sondern eher auf Veränderungen im Wirtgitter.^[50] Hierauf deutet die schlagartig abnehmende Stabilität bei Bestrahlung mit Wellenlängen unter etwa 175 nm hin, was der Bandlücke von BAM entspricht.^[51] Strahlungs- und Temperaturbeständigkeit werden durch Beschichtungen der Leuchtstoffpartikel mit AlPO_4 , Al_2O_3 oder SiO_2 verbessert.^[44] Die Emissionsleistung von BAM kann durch die Codotierung mit Nd^{3+} oder Er^{3+} signifikant erhöht werden,^[52] durch die definiert Anionendefekte erzeugt werden, welche die Anregungsbande von 166 nach 172 nm verschieben und so eine der Hauptemissionen des Xe-Plasmas effizienter absorbieren.

Sehr aussichtsreich als alternativer oder als Blend mit BAM eingesetzter blauer Leuchtstoff ist Tm^{3+} -dotiertes LaPO_4 (LPTM). Es hat eine Bandlücke von 8 eV und kristallisiert monoklin im Monazit-Typ. Wegen der niedrigen Symmetrie um das Kation herum eignet sich LaPO_4 sehr gut als Wirtmaterial. Die Hauptemission bei 452 nm wird allerdings von einigen unerwünschten Emissionen im UV-Bereich begleitet, worunter die Brillanz von LPTM leidet. Es ist deutlich hochtemperaturstabiler und – besonders bei Wellenlängen unterhalb von 200 nm – strahlungsresistenter als BAM.^[53] Im Blend mit 50 % BAM werden dadurch die unerwünschten UV-Emissionen absorbiert. Die Emission des Gemenges ist sehr brillant, und zugleich erleidet das enthaltene BAM weniger Strahlungsschäden.

3.2. Der rote Farbpunkt

Der aktuell verwendete rote Leuchtstoff $(\text{Y,Gd})\text{BO}_3\text{:Eu}^{3+}$ (YGB) kristallisiert im Vaterit-Typ. YGB zeigt eine hohe Quantenausbeute und ist im Unterschied zu BAM sehr hitze- und strahlungsresistent.^[54,55] Allerdings zeigt YGB eine unerwünscht intensive orangefarbene Emission bei 592 nm, die dem $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ -Übergang in Eu^{3+} zuzuordnen ist. Dies beeinträchtigt die Farbreinheit^[56–58] der angestrebten roten Hauptemission bei 611 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$). Farbfilter unterdrücken die unerwünschte Emission, was sich aber negativ auf die Brillanz auswirkt. $(\text{Y,Gd})_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ ist zwar brillanter, unter Bestrahlung im VUV jedoch instabil.^[44] Durch Dotierung von YGB mit Lu^{3+} gemäß $(\text{Y,Gd,Lu})\text{BO}_3\text{:Eu}^{3+}$ ließe sich die Brillanz um etwa ein Fünftel erhöhen;^[59] hier ändert sich offenbar die lokale Symmetrie um die Eu^{3+} -Ionen und folglich auch das Emissionsverhalten.

Eine Alternative könnte die Verwendung von nanoskaligem YGB sein, in dem durch Defekte die lokale Symmetrie um Eu^{3+} ebenfalls gestört ist, wodurch die gewünschten $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ -Übergänge begünstigt sind.^[60] Die phasenreine Synthese dieser Nanopartikel gestaltet sich aber schwierig.^[61] Fazit: Es besteht nach wie vor ein großes Interesse an der Erforschung noch besserer roter Leuchtstoffe.

3.3. Der grüne Farbpunkt

Mn^{2+} -dotiertes Zn_2SiO_4 (ZSM) ist zwar strahlungsresistenter als BAM, zersetzt sich aber wegen seiner Empfindlichkeit gegen Ionenbeschuss ebenfalls bei laufendem Betrieb.^[44] Als ungünstig für die Anwendung in PDPs erweist sich außerdem die mit 15 ms zu lange Abklingzeit des grünen Übergangs ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$ in Mn^{2+} (verglichen mit 10 ms für Eu^{3+} in YGB).^[62] Die Emission von ZSM klingt durch Codotierung mit Ba^{2+} oder Gd^{3+} zwar schneller ab, die Effizienz des Leuchtstoffes sinkt aber gleichzeitig deutlich um 20 bzw. 14%.^[63] Stellt man diesen Leuchtstoff nicht in einer Festkörperreaktion, sondern über eine Sprühyrolyse mit anschließendem Tempern unter reduzierenden Bedingungen her, liegt die Quantenausbeute über jener von ZSM. Die Lumineszenz klingt aber wieder so langsam wie in herkömmlichem ZSM ab.^[64] Das Mn^{2+} -dotierte Germanat $\text{Li}_2\text{ZnGe}_3\text{O}_8$ übertrifft zwar ZSM an Brillanz und Plasmabeständigkeit, dennoch ist ZSM wegen seiner besseren Hitze-stabilität vorzuziehen.^[44]

Die Emission grüner Leuchtstoffe basierend auf einer Dotierung mit Tb^{3+} , z.B. $\text{YBO}_3:\text{Tb}^{3+}$, klingt in einem Zeitraum von weniger als 10 ms ab. Unerwünschte blaue Emissionen bei etwa 490 nm (${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_j$; $j = 1 \dots 6$) mindern jedoch die von den Herstellern geforderte Farbreinheit^[56–58] und somit die Qualität dieses Leuchtstoffs. Zur Unterdrückung der unerwünschten Emission nutzt man eine möglichst hohe Tb-Konzentration, bei der die Intensität der grünen Übergänge ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ auf Kosten der blauen Emission wächst. Außerdem wird die Verwendung von Leuchtstoffgemengen (phosphor blends) mit ZSM vorgeschlagen.^[65]

Insgesamt besteht immer noch Bedarf an neuen Leuchtstoffen, die unter den Betriebsbedingungen langzeitstabil sind und möglichst kurze Abklingzeiten bei hoher Effizienz aufweisen.

4. Szintillationsmaterialien

Szintillatoren werden zur Detektion von hochenergetischer Strahlung (Röntgen-, γ -Strahlung usw.) verwendet. In einem Szintillator wird die ionisierende Strahlung zunächst vom Gitter unter Bildung eines Elektron-Loch-Paars (Exciton^[73]) aufgenommen. Anschließend wird die Anregungsenergie auf die ins Gitter dotierten Aktivatorionen (z.B. Ce^{3+}) übertragen, die schließlich unter Lichtemission in den Grundzustand übergehen. Als seit langem in Röntgendetektoren verwendete Verbindungen finden sich $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+}$ ^[66] oder $\text{BaFBr}_{1-x}\text{I}_x:\text{Eu}^{2+}$ ($x \leq 0.2$),^[67] $\text{CsI}:\text{TI}^+$ ^[68] sowie CaWO_4 .^[69] Neuere medizinische Anwendungen wie die bildgebenden Verfahren Positronenemissionstomographie (PET), Computertomographie (CT) und die Einzel-Photonen-Computertomographie (SPCT) erfordern eine Erhöhung der Empfindlichkeit der Materialien.^[70] Die Lichtausbeute pro absorbiertes Photon muss möglichst hoch sein, und das Wirtgitter oder dessen Beschichtung müssen strahlungsresistent sein, um störende strahlungsbedingte Defektlumineszenz wie in α -Quarz^[71] zu vermeiden; außerdem müssen die Reaktionszeiten möglichst kurz sein, um die zeitliche Auflösung zu ver-

bessern. Die Emission des Szintillators sollte möglichst homogen sein, um eine gute Integrierbarkeit der Daten zu gewährleisten. Für Röntgenverfahren, die mit geringeren Strahlendosen auskommen und sich zugleich schneller auswerten lassen, sind bessere Röntgenspeichermidien sehr wünschenswert.^[72]

Die Relaxationszeit herkömmlicher Szintillatoren ist zu lang, im Fall von $\text{CsI}:\text{TI}^+$ beträgt sie z.B. 800 ns. Deshalb wird nach Ionen gesucht, bei denen erlaubte Übergänge am Detektionsprozess beteiligt sind. Das vielversprechendste Aktivatorion ist Ce^{3+} . Ist Ce^{3+} ausschließlich von Sauerstoff- oder Fluoratom umgeben, liegen die 5d-Zustände energetisch so hoch, dass sie sich direkt aus dem 4f-Grundzustand anregen lassen. Die Übergänge sind paritäts- und spinerlaubt und verlaufen daher schnell und effizient. Die in Ce^{3+} erreichbaren Relaxationszeiten liegen bei etwa 30 ns. Die Anwendung anderer dreiwertiger Seltenerdionen scheitert entweder daran, dass sich stabile Excitonen^[73] bilden (wie in $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$), oder daran, dass die vielen f-Zustände strahlungslose 5d \rightarrow 4f-Übergänge begünstigen (wie in $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Nd}^{3+}$).^[74] Die Emission nach Anregung in d-Zustände des entsprechenden d \rightarrow f-Übergangs in $\text{YPO}_4:\text{Nd}^{3+}$ und $\text{LuPO}_4:\text{Nd}^{3+}$ liegt mit 189 nm im VUV-Bereich und klingt rasch ab.^[75] Bei hochenergetischer Anregung ins Leitungsband verlängert sich die Abklingzeit jedoch signifikant.

Interessante Kandidaten aus der aktuellen Forschung sind Ce^{3+} -dotiertes Lutetiumpyrosilicat ($\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$)^[74] oder die Ce^{3+} -dotierten Bromelpasolite $\text{Cs}_2\text{NaLnBr}_6$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Y}, \text{Lu}$).^[76] Prinzipiell sollten sich Lanthanhalogenide wegen der relativen Härte der Wirtgitter sehr gut eignen, und tatsächlich werden in $\text{LaBr}_3:\text{Ce}^{3+}$ exzellente Lichtausbeuten von bis zu 61 000 Photonen MeV^{-1} erzielt.^[77] Für die vergleichsweise schlechte Eignung von LaF_3 als Szintillator (2200 Photonen MeV^{-1}) sind Defekte mitverantwortlich,^[78] wichtiger scheint jedoch zu sein, dass der 4f-Grundzustand von Ce^{3+} in LaF_3 relativ zum Valenzband zu hoch liegt und sich daher leicht stabile Excitonen bilden können. Entsprechend verbessern sich die Szintillatoreigenschaften zu LaCl_3 (49 000 Photonen MeV^{-1}),^[79,80] in dem das Valenzband energetisch höher liegt, und erreichen bei LaBr_3 die besten Werte. LaI_3 weist die kleinste Bandlücke der Lanthanhalogenide auf und ist unterhalb 200 K mit 16 000 Photonen MeV^{-1} ein guter Szintillator, darüber wird jedoch eine rasche thermische Löschung beobachtet. Offenbar liegen in LaI_3 die tiefsten 5d-Zustände von Ce^{3+} knapp unterhalb des Leitungsbandes. Bei niedriger Temperatur ist somit ein optimaler Energietransfer vom Leitungsband in den angeregten 5d-Zustand mit anschließender schneller Emission möglich. Höhere Temperaturen begünstigen hingegen die thermische Anregung aus dem 5d-Zustand ins Leitungsband und die anschließende strahlungslose Relaxation.^[81] Im Unterschied zu $\text{LaI}_3:\text{Ce}^{3+}$ ist $\text{LuI}_3:\text{Ce}^{3+}$ jedoch ein sehr guter Szintillator,^[82] mit einer Abklingzeit von 31 ns und einer guten Lichtausbeute von 50 000 Photonen MeV^{-1} . Analog dotiertes LuBr_3 oder LuCl_3 erweist sich als nur geringfügig weniger effizient.^[83]

$\text{Cs}_2\text{LiYCl}_6:\text{Ce}^{3+}$ ist ein weiterer sehr effizienter Neutronen- und γ -Szintillator mit einer Lichtausbeute von 70 000 Photonen pro Neutron.^[84] Die Linienform der Ce^{3+} -Emission variiert mit der Art der Anregung (Neutronen oder γ -Strah-

len) und ermöglicht somit deren Unterscheidung. In den Elpasoliten $\text{Cs}_2\text{LiYCl}_6:\text{Ce}^{3+}$ und $\text{Cs}_3\text{LuCl}_6:\text{Ce}^{3+}$ [85] wurde wie in $\text{LaF}_3:\text{Ce}^{3+}$ bei Temperaturen unter etwa 250 K eine anomale Ce^{3+} -Emission bei ca. 270 nm beobachtet, deren Aufklärung kürzlich gelang. [86] Im oktaedrischen Ligandenfeld in $\text{Cs}_2\text{LiYCl}_6:\text{Ce}^{3+}$ spalten die 5d-Zustände von Ce^{3+} in $5d_e$ - und $5d_t$ -Terme auf. Wegen der zur erwartenden Jahn-Teller-Verzerrung weisen die angeregten d-Zustände eine recht große energetische Breite auf. Die anomale Ce^{3+} -Emission lässt sich nur bei direkter Anregung in die $5d_e$ -Zustände beobachten. Diese liegen offenbar im Leitungsband und ermöglichen somit eine starke Wechselwirkung mit angeregten Zuständen des Wirtmaterials. Die Übergänge sind hocheffizient und werden mit einer Abklingzeit von 10 ns als partielle Charge-Transfer-Übergänge klassifiziert. Bei höherer Temperatur relaxieren die angeregten Elektronen strahlungslos in die tiefer liegenden $5d_t$ -Niveaus und tragen zur normalen Ce^{3+} -Emission bei (Abbildung 4). Somit könnten sich diese Szintillatoren unterhalb 250 K als spezifische Detektoren für UV-Strahlung im Bereich von 200–220 nm eignen. [86]

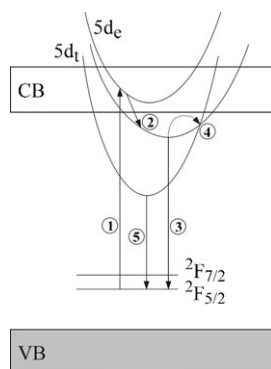


Abbildung 4. Energieniveauschema zur Veranschaulichung der anomalen Ce^{3+} -Emission (in Anlehnung an Lit. [86]); CB: Leitungsband, VB: Valenzband. Nach der Anregung aus dem $2F_{5/2}$ -Grundzustand in den $5d_e$ -Zustand im Leitungsband (1) erfolgt ein strahlungsloser Übergang in einen weiteren $5d_e$ -Zustand (2) und von dort die anomale Emission (3) oder, nach einem strahlungslosen Übergang (4), die normale Emission aus dem $5d_t$ -Zustand (5).

5. Nanostrukturierte Leuchtstoffe

Zwar sind die Quantenausbeuten leuchtender Nanopartikel im Allgemeinen wegen Oberflächendefekten und geringerer Kristallinität geringer als jene von klassischen Leuchtstoffen, allerdings bieten solche Nanopartikel Anwendungsmöglichkeiten, die klassischen Leuchtstoffen verwehrt sind. Prinzipiell eignen sie sich zur Kennzeichnung beliebiger Objekte mit Fluoreszenzmarkern. [87,88] Wegen ihrer geringen Größe zeigen Nanopartikel keine Lichtbrechung mehr und können somit sehr gut in transparente Materialien wie Gläser oder Kunststofffolien eingebettet werden. Leuchtende und transparente Beschichtungen können durch einfaches Drucken erzeugt werden.

Die Synthese monodisperser Nanopartikel ist eine anspruchsvolle Aufgabe. Über polyolvermittelte Synthesen ge-

lang die Herstellung von Nanopartikeln klassischer Wirtgittermaterialien für Leuchtstoffe wie Y_2O_3 , LaPO_4 , $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$, YVO_4 , Zn_2SiO_4 und ZnS . [89] Nun war es auch möglich, entsprechend dotierte Leuchtstoffe $\text{ZnS}:\text{Ag}^+,\text{Cl}^-$, $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ und $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ im Nanometermaßstab zu erhalten. [90] Einem alternativen Synthesansatz folgt die Herstellung solcher Partikel in ionischen Flüssigkeiten unter Mikrowellenbestrahlung. [91] Diese Synthesemethode ist schnell und relativ einfach, und zudem ist die Defektkonzentration bei einer Synthesetemperatur von unter 100 °C sehr gering; außerdem sind die Teilchen recht kristallin. Diese Eigenschaften führen zu vergleichsweise hohen Quantenausbeuten. [16,92] So hergestellte dotierte Nanopartikel $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ und $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ lassen sich ohne weitere Nachbehandlung zur Beschichtung verwenden, indem man sie in einer Ethanol/Methanol-Mischung dispergiert und mit einem Tintenstrahldrucker auf das gewünschte Substrat druckt. [93] Zur Ausheilung von Strukturdefekten lassen sich die Nanopartikel bei 650 °C unter Erhaltung der ursprünglichen Teilchengröße tempern. Die Emissionsspektren des nanoskaligen Leuchtstoffs unterscheiden sich kaum von dem des makroskopischen (Abbildung 5). Weitere Vorteile dieser Leuchtstoffe bestehen darin, dass sie gesundheitlich weit weniger bedenklich sind als fluoreszierende CdTe- oder CdS-Nanopartikel oder -Quantenpunkte und dass sie keine spezielle Beschichtung benötigen.

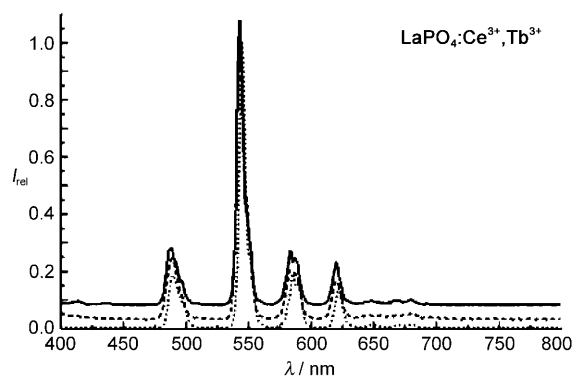


Abbildung 5. Emissionsspektren von $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ unter UV-Licht (254 nm): Frisch hergestellte Nanopartikel (-----) und 30 min bei 650 °C getemperte Nanopartikel (—) im Vergleich mit dem makroskopischen Leuchtstoff (.....) (Darstellung in Anlehnung an Lit. [93]).

6. Quantenteilerleuchtstoffe (Quantumcutter)

6.1. Gasentladungslampen

Aus Gründen des Umweltschutzes ist man bestrebt, mit Hg-Plasma betriebene Leuchtstoffröhren durch andere Lichtquellen zu ersetzen. Mögliche Alternativen sind weiße Leuchtdioden (Abschnitt 2) sowie mit Edelgasplasma betriebene Leuchtstoffröhren. Im Unterschied zu anderen denkbaren Plasmalichtquellen wie Ba , [94,95] Mo/Ar [96] oder Edelgasen mit Chlorbeimengungen wie Xe/Cl_2 [97] reagiert das Edelgasplasma kaum mit der Röhrenwand und dem Elektrodenmaterial. [98]

Die Emissionen in Xe-Dampflampen liegen bei 147 (Basislinie) und 172 nm (Excimerbande). Die Hauptanregung in Hg-Dampflampen liegt bei 254 nm. Prinzipiell ließen sich somit viele der herkömmlichen in Hg-Dampflampen verwendeten Leuchtstoffe auch in Xe-Dampflampen einsetzen. Allerdings verringert sich durch die Tatsache, dass klassische Leuchtstoffe mit deutlich höherer Energie angeregt werden müssen, die Energieeffizienz solcher Lampen von 60 (Hg-Plasmalampe) auf 46 % (Xe-Dampflampe). Die signifikant kürzere Emissionswellenlänge stellt wegen der höheren Strahlenbelastung besondere Ansprüche an die Stabilität der Leuchtstoffe. Auf die mangelnde Strahlungsstabilität des klassischen Leuchtstoffs BAM wurde schon in Abschnitt 3 eingegangen.

6.2. Quantenteilung

Strahlungsresistente Quantenteilerleuchtstoffe könnten höhere Effizienzen ermöglichen. Sie emittieren nach Absorption eines hochenergetischen Photons mehrere sichtbare Photonen; man erwartet also Quantenausbeuten deutlich über 100 %. Voraussetzungen hierfür sind hohe Übergangswahrscheinlichkeiten der optischen Übergänge und geeignet liegende, langlebige Energiezustände. Das Prinzip der Quantenteilung ist schon seit den 1960er Jahren bekannt^[99–102] und fand in den letzten Jahren wieder größeres Interesse. Als Aktivatorionen fungieren dreiwertige Seltenerdionen. Prinzipiell gelingt Quantenteilung durch Nutzung von Wirtgitterzuständen, durch Anregung einzelner Ionen (dotiert in ein Wirtgitter) sowie durch Anregung von Ionenpaaren.^[103]

Quantenteilung wurde erstmals an YF_3 und $\alpha\text{-NaYF}_4$ nachgewiesen, die mit Pr^{3+} dotiert waren. Die Absorption eines hochenergetischen Photons führte zur Emission mehrerer Photonen.^[99,104] Diese Kaskadenemissionen von Pr^{3+} können jedoch nur beobachtet werden, wenn die $4f5d$ -Zustände wie in $\text{CaMgAl}_4\text{O}_{10}$ oder LaF_3 energetisch oberhalb des $^1\text{S}_0$ -Zustands im Pr^{3+} -Ion liegen (Abbildung 6). In diesem Fall wird die Xe-Emission von 172 nm (58000 cm^{-1}) durch einen paritäts- und spinerlaubten $4f \rightarrow 5d$ -Übergang aufgenommen. Anschließend relaxiert das Pr^{3+} strahlungslos in den

recht stabilen $^1\text{S}_0$ -Zustand. Von dort aus sind mehrere sichtbare Emissionen möglich. Dreht sich, wie in YBO_3 oder YPO_4 , die energetische Reihenfolge von $^1\text{S}_0$ und d -Zuständen um, wird nur eine breitbandige $5d \rightarrow 4f$ -Fluoreszenz im UV-Bereich beobachtet.^[105] Sorgfältige Untersuchungen belegten dies auch für die Reihe der Pr^{3+} -dotierten, komplexen Fluoride K_2YF_5 , LiKYF_5 , KYF_4 . Deren Emission wird vom $5d \rightarrow 4f$ -Übergang dominiert, während bei $\text{Cs}_2\text{Y}_2\text{F}_7$ bereits $4f \rightarrow 4f$ -Übergänge neben der $5d \rightarrow 4f$ -Fluoreszenz beobachtet werden können.^[106] Eine ähnliche Situation ist in $\text{Cs}_2\text{KYF}_6:\text{Pr}^{3+}$ gegeben, in dem sich die Pr^{3+} -Ionen auf Y- und Cs-Plätzen befinden. Spektroskopische Untersuchungen ergaben, dass nur für die Pr^{3+} -Ionen, die auf Cs-Plätzen dotiert sind, die Voraussetzungen für Quantenteilung erfüllt sind, sprich, die $5d$ -Niveaus oberhalb des $^1\text{S}_0$ -Zustandes liegen.^[99,104,107]

Außer Fluoriden kommen prinzipiell auch oxidische Verbindungen als Quantenteiler in Betracht. So wurden Barium- und Strontiumsulfat mit Pr^{3+} dotiert; die Produkte emittieren nach Absorption in d -Zustände simultan blaues (406 nm) und rotes Licht (600 nm).^[108] Bei CaSO_4 liegen die $5d$ -Zustände wiederum energetisch zu niedrig. Die erwünschte Kaskadenemission wurde auch in $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Pr}^{3+}$ beobachtet.^[109] Die Intensitäten sind jedoch bei allen bislang untersuchten Pr^{3+} -dotierten Verbindungen zu gering, um in den Bereich von Quantenausbeuten jenseits der 100 % zu gelangen.

Quantenteilung lässt sich auch an Ionenpaaren beobachten. Ein gut untersuchtes Beispiel ist LiGdF_4 , das mit Eu^{3+} dotiert wurde.^[110] Gd^{3+} absorbiert ein hochenergetisches Photon, das in einer Emissionskaskade in Eu^{3+} bis zu zwei sichtbare Photonen emittieren sollte. Ein grundsätzlicher Nachteil von Gd^{3+} als Absorberion liegt in den zu geringen Übergangswahrscheinlichkeiten der beteiligten, paritätsverbotenen $f \rightarrow f$ -Übergänge. Außerdem nimmt das Wirtgitter einen Teil der Anregungsenergie auf, die strahlungslos verloren geht.^[111] Ferner ist auf strikten Sauerstoffausschluss zu achten, um Charge-Transfer-Übergänge von Eu^{3+} nach Eu^{2+} zu vermeiden.

Wie erwähnt sind paritätserlaubte $4f \rightarrow 5d$ -Anregungen günstiger, weil sie hohe Übergangswahrscheinlichkeiten aufweisen. In LiGdF_4 , das mit Er^{3+} und Tb^{3+} codotiert wurde, kann Er^{3+} über einen paritätserlaubten $f \rightarrow d$ -Übergang die hohe Anregungsenergie gut aufnehmen. Über die Gd-Ionen gelangt ein Teil der Energie zu grün emittierendem Tb^{3+} , während ein weiterer Teil der Energie von Er^{3+} grün abgestrahlt wird. Dadurch wird eine maximale Quantenausbeute von 135 % erreicht.^[112] Dieser Prozess erfordert mindestens 6 eV Anregungsenergie: 2 eV entfallen auf die sichtbare Er-Emission und weitere 4 eV auf den Energietransfer auf Gd und Tb.^[103] Für einen auf den ersten Blick ebenfalls denkbaren Einsatz in herkömmlichen Hg-Plasmalampen taugen Quantenteilerleuchtstoffe folglich nicht, denn die Anregungsenergie von 4.9 eV (254 nm) reicht nicht aus.

Fazit: Beim Verständnis von Quantenteilerleuchtstoffen wurden zwar bereits Fortschritte erzielt, der große Durchbruch – die Entwicklung eines praktisch anwendbaren und hydrolysestabilen Emitters – steht jedoch noch aus.

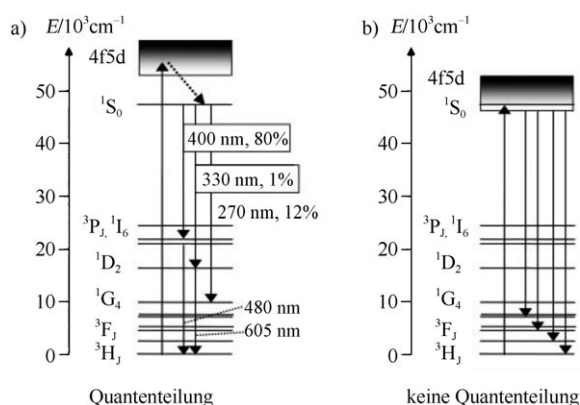


Abbildung 6. Veranschaulichung des Quantenteilungsmechanismus in Pr^{3+} -dotierten Verbindungen^[107] (links); liegen die $4f5d$ -Zustände energetisch zu niedrig, wird keine Quantenteilung beobachtet (rechts).

7. Upconversion-Leuchtstoffe in Solarzellen und Displays

Bei der Quantenteilung (Abschnitt 6) möchte man die Fähigkeit von dreiwertigen Seltenerdionen nutzen, ein energiereiches Photon in mehrere energieärmere umzuwandeln. Das Konzept der Hochkonversion (upconversion) verfolgt das umgekehrte Ziel, mehrere energiearme Photonen in ein energiereiches zu überführen. Wichtige Zielanwendungen für solche Upconversion- oder Anti-Stokes-Leuchtstoffe sind effizientere Solarzellen und transparente Displays.

7.1. Solarzellen

In Solarzellen wird die elektromagnetische Strahlung der Sonne durch Halbleiterübergänge in elektrische Energie umgewandelt. Die Untergrenze verwertbarer Strahlungsenergie wird durch die Bandlücke des verwendeten Halbleiters bestimmt. Im Falle von Silicium liegt diese bei 1.1 eV oder einer Wellenlänge von 1.1 μm ; längerwelliges Licht kann nicht direkt in Strom umgewandelt werden. Diese längerwellige Strahlung macht jedoch einen wesentlichen Anteil des solaren Emissionsspektrums aus (Abbildung 7^[113]). Um diese nutzen zu können, werden Leuchtstoffe benötigt, die solche energiearmen Photonen zu kürzerwelligem Licht bündeln können, so genannte Upconversion-Leuchtstoffe.

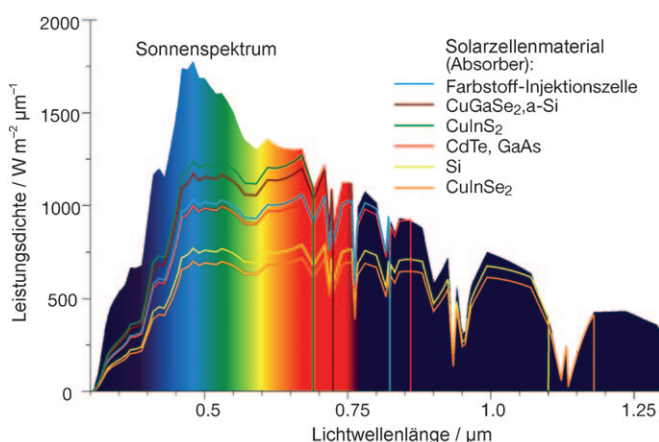


Abbildung 7. Solares Emissionsspektrum, das die Erdoberfläche erreicht; angegeben sind die Absorptionskennlinien wichtiger Halbleiter, die in Solarzellen Anwendung finden können.^[113]

Die Solarzelle wird mit einer Schicht versehen, die den Upconversion-Leuchtstoff enthält (Abbildung 8). Der darunter liegende Silberspiegel reflektiert sämtliches Licht, das die Halbleiterschicht nicht absorbiert hat; es passiert also zweimal die Upconversion-Schicht. Dort wandelt sich ein möglichst großer Teil des langwelligen Lichts in kurzwelliges um. So wird das Sonnenlicht, das auf die Solarzelle auftrifft, effizienter genutzt. Mit Upconversion-Prozessen lässt sich prinzipiell auch im Dunkeln Strom erzeugen (mit IR-Strahlung).

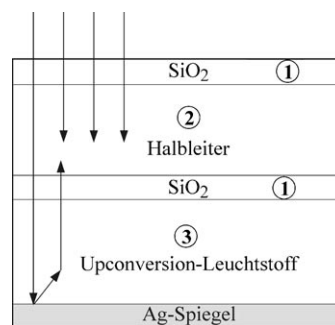


Abbildung 8. Prinzip einer Solarzelle; das von oben einfallende Sonnenlicht passiert die mit SiO_2 (1) beschichtete Halbleitersolarzelle (2) sowie eine den Upconversion-Leuchtstoff enthaltende Schicht (3), bevor es an einem Silberspiegel reflektiert wird (Darstellung in Anlehnung an Lit. [126]).

7.2. Upconversion-Leuchtstoffe

Das Prinzip der Upconversion-Leuchtstoffe wurde schon vor über vierzig Jahren entdeckt,^[114,115] solange aber effiziente Anregungslichtquellen im IR-Bereich fehlten, fristete es ein Schattendasein. Die Effizienz der ersten Beispielverbindungen war zudem niedrig. Dies änderte sich mit der Entdeckung, dass die Energie in codotierten Leuchtstoffen viel effizienter übertragen werden kann. 1966 wiesen Auzel an $\text{CaWO}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ ^[116] und Woodward et al. an Er^{3+} -dotierten Natriumsilicatgläsern erstmals den Nutzen einer Codotierung zur Upconversion nach.^[117] Er^{3+} eignet sich gut als Aktivatorion, weil es über relativ äquidistante Energieniveaus verfügt (Abbildung 9). Er^{3+} -dotierte Gläser werden als Verstärkereinheit in Glasfaserkabeln für die Telekommunikation eingesetzt.^[118] Außer Er^{3+} wurden als Emittierungen Yb^{3+} , Tm^{3+} oder Ho^{3+} in Fluoriden, Oxidhalogeniden^[119–123] und Chalkogenidgläsern wie $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ erprobt.^[124] Im Mittelpunkt aktueller Untersuchungen stehen Er^{3+} -dotierte Verbindungen wie $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}$ ^[88,125] bei denen schon Quantenausbeuten bis rund 6 % gefunden wurden.^[126] Dies ist ein relativ guter Wert für solche Upconversion-Prozesse.

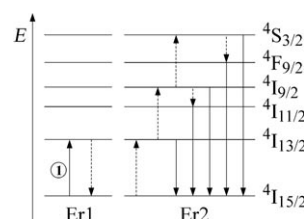


Abbildung 9. Upconversion-Prozess zwischen zwei Er^{3+} -Ionen; nach Anregung eines Er^{3+} -Ions (Er1) mit 1520 nm (1) kann seine Relaxation zum mehrfachen Energietransfer auf ein zweites Er^{3+} -Ion (Er2) führen, das anschließend Licht kürzerer Wellenlängen emittiert; gestrichelte Übergänge sind strahlungslos (Darstellung in Anlehnung an Lit. [125]).

7.3. Displays

Im SHEDS-Programm (SHEDS: Super High Efficiency Diode Sources) gelang 2005 erstmals die Herstellung hoch-effizienter Infrarotlaserdioden.^[127] Ursprünglich entwickelt

für die Telekommunikationsindustrie für Er^{3+} -basierte Verstärker,^[128] ermöglichen diese Dioden mit einer auf 980 nm optimierten Emission die Anregung von Yb^{3+} . Die Upconversion-Mechanismen sind in Abbildung 10 gezeigt. Mit

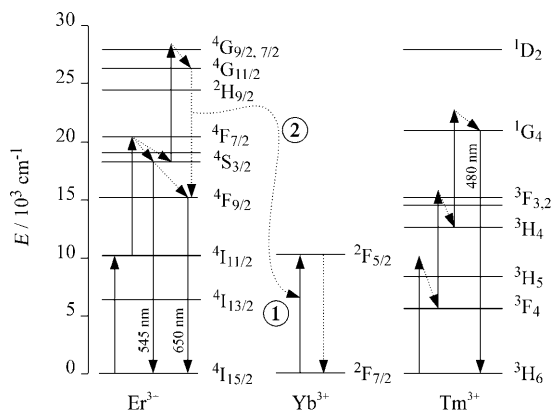


Abbildung 10. Upconversion-Mechanismen in codotierten $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ - oder $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ -Verbindungen: Yb^{3+} wird durch IR-Licht angeregt (1) und überträgt seine Energie auf Er^{3+} , das anschließend grün oder rot emittiert, oder auf Tm^{3+} , das daraufhin blau leuchtet (Darstellung in Anlehnung an Lit. [129]); [Erklärung zu (2) siehe Text].

0.4 % Tm^{3+} und 20 % Yb^{3+} dotiertes KY_3F_{10} leuchtet unter IR-Anregung blau. Nach Anregung des $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ -Übergangs in Yb^{3+} durch eine IR-Diode der Wellenlänge 1 μm wird die Energie auf die codotierten Tm^{3+} -Ionen übertragen. Anschließend zeigen diese eine blaue Emission bei 480 nm ($^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$).

Im Fall der Codotierung von Yb^{3+} mit Er^{3+} kann abhängig vom Wirtgitter die dominante Lumineszenz des Übergangs $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ bei 545 nm (grün) oder des Übergangs $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ bei 650 nm (rot) beobachtet werden. Die unerwünschte zweite Emission wird herausgefiltert. Eine gewisse Beimischung der jeweils anderen Farbe kann im Betrieb von Displays zu besseren Farbwiedergabewerten führen. Mit 18 % Yb^{3+} und 1 % Er^{3+} codotiertes YF_3 emittiert rotes Licht, ebenso dotiertes NaYF_4 luminesziert bevorzugt grün.^[129] Nach strahlungsloser Relaxation des $^4\text{S}_{3/2}$ -Zustands kann es rot leuchten. Eine Alternative dazu bietet die Absorption eines dritten IR-Photons im $^4\text{S}_{3/2}$ -Zustand und ein Energieübertrag (2) zurück auf Yb^{3+} gemäß Abbildung 10.^[130]

Diese Upconversion-Leuchtstoffe eignen sich prinzipiell zur Anwendung in transparenten Displays, bei denen die Bildpunkte durch IR-Laserdioden angesteuert werden. Die Quantenausbeute solcher Leuchtstoffe erreicht 4 % im Falle von $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ bis hin zu 8 % in $\text{YF}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$.^[129] Die Anregungszeit von etwa einer halben Millisekunde und die Abklingzeit von etwa zwei Millisekunden lassen die Leuchtstoffe für Displays als geeignet erscheinen.

8. Zusammenfassung und Ausblick

Sehr große Fortschritte sind auf dem Gebiet neuer Szintillatoren zu verzeichnen, und es konnten bereits einige Szintillationsmechanismen aufgeklärt werden. Das For-

schungsinteresse erlahmt allerdings keineswegs, denn der Bedarf nach noch effizienteren und noch schneller relaxierenden Materialien ist noch immer gegeben. Bei der Entwicklung weißer Leuchtdioden gelang im vergangenen Jahrzehnt ein großer Sprung nach vorne. Diese Entwicklung ist aber noch nicht zu Ende, insbesondere bei durch UV-LEDs angeregten Leuchtdioden. Außerdem birgt die Feinabstimmung der Diodenemission und der Anregungsspektren der Leuchtstoffe noch weitere Möglichkeiten zur Erhöhung der Effizienz. Das Gebiet der Quantenteilerleuchtstoffe tritt hingegen auf der Stelle, allerdings lässt die Intensität der Forschung einen Durchbruch auf längere Sicht erhoffen. Upconversion-Leuchtstoffe werden zunehmend interessant für die Beschichtung von Solarzellen und in Displays. Hier gibt es schon aussichtsreiche Kandidaten, jedoch besteht auch weiterhin Forschungsbedarf. Neue Wirtgitterklassen wie die der Nitridosilicate^[17] oder Thiosilicate^[42] sowie die Neuentdeckung alter Festkörpervverbindungen wie Phosphate als Wirtgitter^[38] liefern immer wieder Impulse zur weiteren Steigerung der Leuchtstoffeffizienzen bis an die Grenzen des physikalisch Realisierbaren.

Eingegangen am 13. August 2008

Online veröffentlicht am 6. April 2009

- [1] T. Jüstel, H. Nikol, C. Ronda, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3250; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3084.
- [2] G. F. de Sá, O. L. Malta, C. de Mello Donegá, A. M. Simas, R. L. Longo, P. A. Santa-Cruz, E. F. da Silva, Jr., *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *196*, 165.
- [3] F. So, B. Krummacher, M. K. Mathai, D. Poplavskyy, S. A. Choulis, V.-E. Choong, *J. Appl. Phys.* **2007**, *102*, 091101.
- [4] F. Goubin, X. Rocquefelte, M.-H. Whangbo, Y. Montanardi, R. Brec, S. Jovic, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 662.
- [5] Die Quantenausbeute gibt das Verhältnis von emittierter zu absorbierter Zahl von Photonen an.
- [6] P. Dorenbos, *J. Phys. Condens. Matter* **2003**, *15*, 575.
- [7] P. Dorenbos, *J. Lumin.* **2005**, *111*, 89.
- [8] G. H. Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*, Wiley Interscience, New York, **1968**.
- [9] W. T. Carnall, G. L. Goodman, K. Rajnak, R. S. Rana, *A systematic analysis of the spectra of lanthanides doped into single crystal LaF_3* , ANL-88-8, Argonne, **1988**, S. 70.
- [10] R. T. Wegh, A. Meijerink, R.-J. Lamminmäki, J. Hölsä, *J. Lumin.* **2000**, *87–89*, 1002.
- [11] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *64*, 1687.
- [12] M. Born, T. Jüstel, *Phys. J.* **2003**, *2*, 43.
- [13] U. Kaufmann, M. Kunzer, K. Köhler, H. Obloh, W. Pleschen, P. Schlotter, J. Wagner, A. Ellens, W. Rossner, M. Kobusch, *Phys. Status Solidi A* **2002**, *192*, 246.
- [14] S. Nakamura, G. Fasol, *The Blue Laser Diode*, Springer, Berlin **1997**.
- [15] Die Farbtemperatur eines Strahlers gibt die Temperatur an, bei der die beobachtete Emission der eines auf dieser Temperatur befindlichen Schwarzkörperstrahlers entspricht; blautichig-weißes Licht hat somit eine hohe Farbtemperatur, warm-weißes eine niedrige.
- [16] C. Feldmann, T. Jüstel, C. R. Ronda, P. J. Schmidt, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 511.
- [17] R. Mueller-Mach, G. Mueller, M. R. Krames, H. A. Höpfe, F. Stadler, W. Schnick, T. Jüstel, P. Schmidt, *Phys. Status Solidi A* **2005**, *202*, 1727.

- [18] R.-J. Xie, N. Hirosaki, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2007**, *8*, 588.
- [19] H. A. Höpfe, H. Lutz, P. Morys, W. Schnick, A. Seilmeier, *J. Phys. Chem. Solids* **2000**, *61*, 2001.
- [20] H. A. Höpfe, F. Stadler, O. Oeckler, W. Schnick, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5656; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5540.
- [21] F. Stadler, O. Oeckler, H. A. Höpfe, M. H. Möller, R. Pöttgen, B. D. Mosel, P. Schmidt, V. Duppe, A. Simon, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 6984.
- [22] Y. Q. Li, G. de With, H. T. Hintzen, *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 515.
- [23] C.-C. Yang, C.-M. Lin, Y.-J. Chen, Y.-T. Wu, S.-R. Chuang, R.-S. Liu, S.-F. Hu, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 123503.
- [24] K. Uheda, H. Takizawa, T. Endo, H. Yamane, M. Shimada, C.-M. Wang, M. Mitomo, *J. Lumin.* **2000**, *87–89*, 967.
- [25] H. Kamioka, T. Yamaguchi, M. Hirano, T. Kamiya, H. Hosono, *J. Lumin.* **2007**, *122/123*, 339.
- [26] U. Kaufmann, M. Kunzer, K. Köhler, H. Obloh, W. Pletschen, P. Schlotter, J. Wagner, A. Ellens, W. Rossner, M. Kobusch, *Phys. Status Solidi A* **2002**, *192*, 246.
- [27] M. R. Davolos, A. Garcia, C. Fouassier, P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.* **1989**, *83*, 316.
- [28] T. E. Peters, J. A. Baglio, *J. Electrochem. Soc.* **1972**, *119*, 230.
- [29] C. Chartier, P. Benalloul, C. Barthou, J.-M. Frigerio, G. O. Mueller, R. Mueller-Mach, T. Trottier, *J. Phys. D* **2002**, *35*, 363.
- [30] R. Eholie, M. O. Gorochov, M. Guittard, M. A. Mazurier, M. J. Flahaut, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1971**, 747.
- [31] T. Baby, V. P. N. Nampoori, *Solid State Commun.* **1988**, *68*, 821.
- [32] C. Wickleder, S. Zhang, H. Haeuseler, *Z. Kristallogr.* **2005**, *220*, 277.
- [33] A. Nag, P. J. Schmidt, W. Schnick, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5738.
- [34] C. Wickleder, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1228.
- [35] C. Wickleder, *J. Alloys Compd.* **2004**, *374*, 10.
- [36] A. Sandhu, *Nat. Photonics* **2007**, *1*, 37.
- [37] H. A. Höpfe, M. Daub, M. C. Bröhmer, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 6358.
- [38] H. A. Höpfe, *Solid State Sci.* **2005**, *7*, 1209.
- [39] J. O. Rubio, A. F. Muñoz, C. Zaldo, H. S. Murrieta, *Solid State Commun.* **1988**, *65*, 251.
- [40] W.-J. Yang, L. Luo, T.-M. Chen, N.-S. Wang, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3883.
- [41] J. S. Kim, Y. H. Park, J. C. Choi, H. L. Park, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2005**, *8*, H65.
- [42] P. F. Smet, K. Korthout, J. E. van Haecke, D. Poelman, *Mater. Sci. Eng. B* **2008**, *146*, 264.
- [43] Vakuum-UV-Strahlung nennt man den Wellenlängenbereich unterhalb von 200 nm, der von Luft nahezu komplett absorbiert wird.
- [44] S. Zhang, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **2006**, *34*, 294.
- [45] D. Gourier, T. Gbeh, R. Visocekas, J. Thery, D. Vivien, *Phys. Status Solidi B* **1989**, *152*, 415.
- [46] Z. Wu, A. N. Cormack, *J. Electroceram.* **2003**, *10*, 179.
- [47] T. Jüstel, H. Bechtel, W. Mayr, D. U. Wiechert, *J. Lumin.* **2003**, *104*, 137.
- [48] V. Pike, S. Patraw, A. L. Diaz, B. G. DeBoer, *J. Solid State Chem.* **2003**, *173*, 359.
- [49] S. Oshio, T. Matsuoka, S. Tanaka, H. Kobayashi, *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 3903.
- [50] S. Zhang, T. Kono, A. Ito, T. Yasaka, H. Uchiike, *J. Lumin.* **2004**, *106*, 39.
- [51] S. H. M. Poort, W. P. Blokpoel, G. Blasse, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1547.
- [52] J. Zhang, Z. Zhang, Z. Tang, Y. Tao, X. Long, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 3005.
- [53] R. P. Rao, *J. Lumin.* **2005**, *113*, 271.
- [54] A. W. Veenis, A. Bril, *Philips J. Res.* **1978**, *33*, 124.
- [55] Y. Wang, X. Guo, T. Endo, Y. Murakami, M. Ushirozawa, *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 2242.
- [56] Die Farbreinheit ist ein von der European Broadcasting Union (EBU) definierter Standard. Dieser legt Toleranzbereiche um die idealen Farbpunkte der drei Grundfarben fest, um eine korrekte Darstellung des übertragenen Bildes zu gewährleisten. Die Farbkoordinaten eines Leuchtstoffs müssen in einem dieser Toleranzbereiche liegen, um für einen Bildschirm geeignet zu sein.
- [57] G. Blasse, B. C. Grabmeier, *Luminescent materials*, 1. Aufl., Springer, Berlin, **1994**.
- [58] T. Hase, T. Kano, E. Nakazawa, H. Yamamoto, *Adv. Electron. Electron Phys.* **1990**, *79*, 271.
- [59] K.-S. Sohn, C.-H. Kim, J.-T. Park, H.-D. Park, *J. Mater. Res.* **2002**, *17*, 3201.
- [60] Z.-G. Wei, L.-D. Sun, C.-S. Liao, C.-H. Yan, S.-H. Huang, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 1447.
- [61] Z. Yu, X. Huang, W. Zhuang, X. Cui, H. Li, *J. Alloys Compd.* **2005**, *390*, 220.
- [62] C. Okazaki, M. Shiiki, T. Suzuki, K. Suzuki, *J. Lumin.* **2000**, *87–89*, 1280.
- [63] E. van der Kolk, P. Dorenbos, C. W. E. van Eijk, H. Bechtel, T. Jüstel, H. Nikol, C. R. Ronda, D. U. Wiechert, *J. Lumin.* **2000**, *87–89*, 1246.
- [64] Y. C. Kang, M. A. Lim, H. D. Park, M. Han, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, H7.
- [65] R. P. Rao, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, H165.
- [66] G. Blasse, B. C. Grabmeier, *Luminescent Materials*, Springer, Berlin, **1994**.
- [67] M. Sonoda, M. Takano, J. Miyahara, H. Kato, *Radiology* **1983**, *148*, 833.
- [68] C. T. Schmidt, *IRE Trans. Nucl. Sci.* **1960**, *7*, 25.
- [69] G. F. J. Garlick, R. A. Fatehally, *Phys. Rev.* **1949**, *75*, 1446.
- [70] C. W. E. van Eijk, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* **1994**, *348*, 546.
- [71] M. Cannas, S. Agnello, F. M. Gelardi, R. Boscaino, A. N. Trukhin, P. Liblik, C. Lushchik, M. F. Kink, Y. Maksimov, R. A. Kink, *J. Phys. Condens. Matter* **2004**, *16*, 7931.
- [72] C. W. E. van Eijk, *Phys. Med. Biol.* **2002**, *47*, R85.
- [73] Excitonen sind Quasiteilchen, die aus einem angeregten Elektron und dem dazugehörigen Loch bestehen.
- [74] L. Pidol, B. Viana, A. Kahn-Harari, A. Bessiere, P. Dorenbos, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* **2005**, *537*, 125.
- [75] V. N. Makhov, N. Yu. Kirikova, M. Kirm, J. C. Krupa, P. Liblik, A. Lushchik, C. Lushchik, E. Negodin, G. Zimmerer, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* **2002**, *486*, 437.
- [76] M. D. Birowosuto, P. Dorenbos, C. W. E. van Eijk, K. W. Krämer, H. U. Güdel, *J. Phys. Condens. Matter* **2006**, *18*, 6133.
- [77] E. V. D. van Loef, P. Dorenbos, C. W. E. van Eijk, K. W. Krämer, H. U. Güdel, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 1573.
- [78] M. R. Levy, A. Patel, C. R. Stanek, K. McClellan, R. W. Grimes, *Phys. Status Solidi C* **2007**, *4*, 1226.
- [79] O. Guillot-Noël, J. T. M. de Haas, P. Dorenbos, C. W. E. van Eijk, K. Krämer, H. U. Güdel, *J. Lumin.* **1999**, *85*, 21.
- [80] E. V. D. van Loef, P. Dorenbos, C. W. E. van Eijk, K. Krämer, H. U. Güdel, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 1467.
- [81] A. Bessiere, P. Dorenbos, C. W. E. van Eijk, K. W. Krämer, H. U. Güdel, C. de Mello Donega, A. Meijerink, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* **2005**, *537*, 22.
- [82] J. Glodo, K. S. Shah, M. Klugerman, P. Wong, B. Higgins, P. Dorenbos, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* **2005**, *537*, 279.
- [83] E. V. D. van Loef, P. Dorenbos, C. W. E. van Eijk, K. W. Krämer, H. U. Güdel, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* **2003**, *496*, 138.
- [84] A. Bessière, P. Dorenbos, C. W. E. van Eijk, L. Pidol, K. W. Krämer, H. U. Güdel, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* **2005**, *537*, 242.

- [85] P. Dorenbos, E. V. D. van Loef, C. W. E. van Eijk, K. W. Krämer, H. U. Güdel, *Phys. Rev. B* **2003**, 68, 125108.
- [86] A. Bessière, P. Dorenbos, C. W. E. van Eijk, L. Pidol, K. W. Krämer, H. U. Güdel, *J. Phys. Condens. Matter* **2004**, 16, 1887.
- [87] M. A. Aegerter, J. Puetz, G. Gasparro, N. Al-Dahoudi, *Opt. Mater.* **2004**, 26, 155.
- [88] J. F. Suyver, A. Aebischer, D. Biner, P. Gerner, J. Grimm, S. Heer, K. W. Krämer, C. Reinhard, H. U. Güdel, *Opt. Mater.* **2005**, 27, 1111.
- [89] C. Feldmann, *Solid State Sci.* **2005**, 7, 868.
- [90] C. Feldmann, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, 13, 101.
- [91] G. Bühler, C. Feldmann, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 4982; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 4864.
- [92] S. Shionoya, W. M. Yen, *Phosphor Handbook*, CRC, Boca Raton **1999**.
- [93] G. Bühler, C. Feldmann, *Appl. Phys. A* **2007**, 87, 631.
- [94] X. L. Peng, J. L. Curry, G. G. Lister, J. E. Lawler, *J. Appl. Phys.* **2002**, 91, 1761.
- [95] J. Laski, G. G. Lister, F. Palmer, P. E. Moskowitz, *J. Appl. Phys.* **2002**, 91, 1772.
- [96] J. L. Giuliani, G. M. Petrov, R. E. Pechacek, R. A. Meger, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **2003**, 31, 564.
- [97] A. P. Golovitskii, *Tech. Phys. Lett.* **1998**, 24, 233.
- [98] D. Uhrlandt, R. Bussiahn, S. Gorchakov, H. Lange, D. Loffhagen, D. Nötzold, *J. Phys. D* **2005**, 38, 3318.
- [99] E. Ilmas, G. Liidja, Ch. B. Lushchik, *Opt. Spektrosk.* **1965**, 18, 453.
- [100] E. Ilmas, G. Liidja, Ch. B. Lushchik, *Opt. Spektrosk.* **1965**, 18, 631.
- [101] E. Ilmas, Ch. B. Lushchik, *Tr. Inst. Fiz. Astron., Akad. Nauk Est. SSR* **1966**, 34, 5.
- [102] J. L. Sommerdijk, A. Bril, A. W. de Jager, *J. Lumin.* **1974**, 8, 341.
- [103] C. Ronda, *J. Lumin.* **2002**, 100, 301.
- [104] W. W. Piper, J. A. de Luca, F. S. Ham, *J. Lumin.* **1974**, 8, 344.
- [105] F. You, S. Huang, C. Meng, D. Wang, J. Xu, Y. Huang, G. Zhang, *J. Lumin.* **2007**, 122–123, 58.
- [106] V. N. Makhov, N. M. Khaidukov, D. Lo, M. Kirm, G. Zimmerer, *J. Lumin.* **2003**, 102–103, 638.
- [107] D. Schiffbauer, C. Wickleder, G. Meyer, M. Kirm, M. Stephan, P. C. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 3046.
- [108] E. van der Kolk, P. Dorenbos, A. P. Vink, R. C. Perego, C. W. E. van Eijk, A. R. Lakshmanan, *Phys. Rev. B* **2001**, 64, 195129.
- [109] A. M. Srivastava, D. A. Doughty, W. W. Beers, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 143, 4113.
- [110] R. T. Wegh, H. Donker, K. D. Oskam, A. Meijerink, *Science* **1999**, 283, 663.
- [111] C. Feldmann, T. Jüstel, C. R. Ronda, D. U. Wiechert, *J. Lumin.* **2001**, 92, 245.
- [112] K. D. Oskam, R. T. Wegh, H. Donker, E. V. D. van Loef, A. Meijerink, *J. Alloys Compd.* **2000**, 300–301, 421.
- [113] Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH (vormals Hahn-Meitner-Institut).
- [114] N. Bloembergen, *Phys. Rev. Lett.* **1959**, 2, 84.
- [115] L. Esterowitz, A. Schnitzler, J. Noonan, J. Bahler, *Appl. Opt.* **1968**, 7, 2053.
- [116] F. Auzel, *C. R. Seances Acad. Sci. Ser. C* **1966**, 262, 1016.
- [117] R. J. Woodward, J. M. Williams, M. R. Brown, *Phys. Lett.* **1966**, 22, 435.
- [118] F. Auzel, *Ann. Telecommun.* **1969**, 24, 363.
- [119] L. F. Johnson, J. E. Geusic, H. J. Guggenheim, T. Kushida, S. Singh, L. G. Van Uitert, *Appl. Phys. Lett.* **1969**, 15, 48.
- [120] H. J. Guggenheim, L. F. Johnson, *Appl. Phys. Lett.* **1969**, 15, 51.
- [121] L. G. Van Uitert, S. Singh, H. J. Levinstein, L. F. Johnson, W. H. Grodkiewicz, J. E. Geusic, *Appl. Phys. Lett.* **1969**, 15, 53.
- [122] J. E. Geusic, F. W. Ostermayer, H. M. Marcos, L. G. Van Uitert, J. P. van der Ziel, *J. Appl. Phys.* **1971**, 42, 1958.
- [123] L. Esterowitz, J. Noonan, J. Bahler, *Appl. Phys. Lett.* **1967**, 10, 126.
- [124] H. T. Amorim, M. T. de Araujo, E. A. Gouveia, A. S. Gouveia-Neto, J. A. Medeiros Neto, A. S. B. Sombra, *Opt. Mater.* **1998**, 10, 241.
- [125] A. Shalav, B. S. Richards, T. Trupke, K. W. Krämer, H. U. Güdel, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 86, 013505.
- [126] B. S. Richards, A. Shalav, *IEEE Trans. Electron Devices* **2007**, 54, 2679.
- [127] „SHEDS: The next revolution for the laser diode“ in *Photon. Spectra* **2005**, 89.
- [128] M. Fox, *Optical Properties of Solids*, Oxford University Press, Oxford **2001**.
- [129] A. Rapaport, J. Milliez, M. Bass, A. Cassanho, H. Jenssen, *J. Disp. Technol.* **2006**, 2, 68.
- [130] J. L. Sommerdijk, *J. Lumin.* **1971**, 4, 441.
- [131] T. Mukai, S. Nagahama, N. Iwasa, M. Senoh, T. Yamada, *J. Phys. Condens. Matter* **2001**, 13, 7089–7098; M. R. Krames, O. B. Shchekin, R. Mueller-Mach, G. O. Mueller, L. Zhou, G. Harbers, M. G. Craford, *J. Disp. Technol.* **2007**, 3, 160–175.