

Abschlussbericht zum Gesamtvorhaben

<p>Berichtersteller - Zuwendungsempfänger F. Jermann, M. Zachau, K.-D. Bauer, F. Vollkommer - OSRAM GmbH (Federführung)</p> <p>C. Ronda - Philips AG B. Wessler, D. Göbbels - Siemens AG M. Stephan, P. C. Schmidt - TU Darmstadt V. Pankratov, H. v. Seggern - TU Darmstadt M. True, I. Sokolska, S. Kück - TU Hamburg G. Meyer, C. Wickleder* - Univ. zu Köln I. Mroz, M. Bredol - FH Münster M. Leshnina, U. Kynast - FH Münster * nun Universität Siegen</p>	<p>gefördert vom Bundesministerium für Forschung und Entwicklung</p> <p>Förderkennzeichen: 03N 8019 A-G</p>
<p>Vorhabenbezeichnung: VUV-Leuchtstoffe für effiziente quecksilberfreie Entladungslampen</p>	
<p>Laufzeit des Vorhabens: 01.11.2001 bis 31.01.2005</p>	

1. Ausgangssituation und Zielsetzung

Gesamtziel des Vorhabens war die Entwicklung von im Vakuum-Ultraviolett (VUV) anregbaren Dreibandleuchtstoffen mit hohen Quantenausbeuten als Schlüsselkomponenten für eine künftige Generation von quecksilberfreien effizienten Niederdruck-Entladungslampen („Leuchtstofflampen“).

Die heute gebräuchlichen Leuchtstofflampen (Stablampen und Kompaktleuchtstofflampen) basieren auf der Quecksilber-Niederdruckentladung. Die elektrische Entladung findet hier in einer quecksilberdampfgesättigten Edelgasatmosphäre von wenigen Millibar Druck statt. Die zugeführte elektrische Energie wird vom Quecksilber als UV-Strahlung überwiegend bei Wellenlängen um 254 nm emittiert (daneben entstehen noch etwa 15 % 185-nm-Strahlung). Diese UV-Strahlung wird dann durch Leuchtstoffe in sichtbares Licht transformiert.

Durch die Auswahl der Leuchtstoffe kann die Spektralverteilung des Lichts nach Wunsch variiert werden. Weißes Licht mit der besten Effizienz bei gleichzeitig guter Farbwiedergabe wird erhalten, wenn man die Energie auf 3 Bereiche im Blauen, Grünen und Roten konzentriert, wo die 3 Farbrezeptoren des menschlichen Auges ihre Empfindlichkeitsmaxima besitzen. Dieses Prinzip ist in den sogenannten Dreiband-Leuchtstofflampen realisiert worden. Die dafür verwendeten blau, grün und rot emittierenden Leuchtstoffe besitzen heute einen hohen Grad technischer Reife und erreichen Quantenausbeuten von 80 bis 95 % [1].

Damit sind Leuchtstofflampen heute recht effiziente Lichterzeuger, die Lichtausbeuten von über 100 lm/W und Energieausbeuten von etwa 30 % erreichen. Einen gewissen Nachteil stellt allerdings die Verwendung des giftigen Quecksilbers dar. Dessen Anteil wurde im Laufe der Jahre zwar immer weiter vermindert und liegt bei modernen Dreibandlampen unter 5 mg je Lampe. Trotzdem stellt das

Quecksilber ein Gefährdungspotential bei Herstellung und Entsorgung dar und erschwert vor allem den anzustrebenden geschlossenen Stoffkreislauf durch Recycling ausgebrannter Lampen.

Als Alternativen für die Hg-Niederdruckentladung wurden zu Beginn des Vorhabens in erster Linie die reinen Edelgasentladungen diskutiert. Allerdings emittieren diese bei kürzeren Wellenlängen als die Hg-Niederdruckentladung. Die Strahlung der Xenon-Excimer-Entladung liegt im Bereich 147 bis etwa 190 nm mit einem Schwerpunkt von 172 nm; die anderen leichteren Edelgase emittieren noch kurzweiliger. Aus diesem Grund, und weil bei ihr in den vergangenen 10 Jahren erhebliche Fortschritte in der Effizienz erzielt werden konnten [2], bot die Xe-Excimer-Entladung die erfolgversprechendste Basis für quecksilberfreie Leuchtstofflampen.

Voraussetzung dafür ist allerdings die Verfügbarkeit geeigneter Leuchtstoffe. Diese müssen für eine Anregung durch die Emission der Xe-Excimer-Entladung geeignet sein, was bei den für 254 nm optimierten heutigen Lampenleuchtstoffen nicht von vornherein sichergestellt ist. Es stellt sich aber eine noch viel gravierendere Herausforderung: Um ökologisch sinnvoll zu sein, darf eine quecksilberfreie Leuchtstofflampe keine schlechtere Lichtausbeute aufweisen als die heute gebräuchlichen. Ansonsten würde die mit der notwendigen höheren Stromerzeugung verbundene Umweltbelastung den Vorteil der Quecksilberfreiheit konterkarieren.

Da die Strahlung der Xe-Excimer-Entladung kurzweiliger ist als die der Hg-Entladung, geht bei der Transformation in sichtbares Licht mehr Energie verloren. Das kann nur durch eine bessere Quantenausbeute der verwendeten Leuchtstoffe ausgeglichen werden. Die mittlere Wellenlänge der Xe-Entladung liegt bei 172 nm, die der Hg-Niederdruckentladung etwa bei 240 nm. Setzt man die mittlere Quantenausbeute der Dreibandleuchtstoffe in einer heutigen Leuchtstofflampe mit 85 % an, so braucht man für gleiche Effizienz bei einer Xe-Entladung eine Quantenausbeute von knapp 120%.

Es ergibt sich also die Forderung nach einer mittleren Quantenausbeute der Leuchtstoffe von über 100%. Um das zu erfüllen, muss wenigstens eine der Komponenten einer Dreiband-Leuchtstoffmischung in der Lage sein, pro absorbiertem UV-Photon mehr als ein sichtbares Photon zu emittieren. Ein solcher Leuchtstoff wird hier als Mehrphotonen-Leuchtstoff bezeichnet. Wichtigstes Ziel des Gesamtvorhabens war deshalb die Entwicklung solcher Mehrphotonen-Leuchtstoffe, die durch Xe-Excimerstrahlung anregbar und in der Lage sind, nach Absorption eines VUV-Photons mehr als ein sichtbares Photon zu emittieren.

Es ist nicht unbedingt erforderlich (wenn auch wünschenswert), dass alle drei verwendeten Komponenten Rot, Grün und Blau diese Fähigkeit besitzen (eine Kombination von Rot mit 180% und Blau und Grün mit jeweils 90% Quantenausbeute ergäbe etwa 125% mittlere Quantenausbeute). Es war auch dem Umstand Rechnung zu tragen, dass es möglicherweise nicht gelingt, für alle drei Komponenten Rot, Grün und Blau brauchbare Mehrphotonen-Leuchtstoffe zu finden. Ein weiteres Ziel des Vorhabens war deshalb die Bereitstellung geeigneter VUV-Einphotonen-Leuchtstoffe, sei es durch Verbesserung bekannter oder durch das Auffinden alternativer Materialien.

Um das angestrebte, hoch gesteckte Ziel zu erreichen, waren eine Reihe von Herausforderungen zu bewältigen. Daher wurden zahlreiche Hochschulinstitute sowie die in der Leuchtstoff- und Lampenentwicklung führenden Firmen in Europa

mit in das Vorhaben eingebunden. Die wissenschaftlichen und technischen Arbeitsziele des Vorhabens, die im Rahmen der Beschreibung des Arbeitsprogramms (siehe Abschnitt 2) noch näher erläutert werden, waren: Auffinden neuer Mehrphotonen-Leuchtstoffe, Vertiefung des Verständnisses und Optimierung der Energietransferprozesse, hochreine Synthese geeigneter fluoridischer Wirtsgitter, Einbau aktivierter Fluoride bzw. Fluoridkomplexe in eine oxidische Schutzmatrix, Einsatz kombinatorischer High-Throughput-Technik für Auswahl und Optimierung von Leuchtstoffkandidaten, Verbesserung bekannter VUV-Einphotonen-Leuchtstoffe hinsichtlich Quantenausbeute und VUV-Stabilität sowie eine Verringerung der Leuchtstoffschädigung beim Lampenbau. Ergänzt wurde das Vorhaben durch theoretische Arbeiten zu Natur und Auswirkung VUV-induzierter Defekte und zum Energietransfer.

Literatur:

- [1] T. Welker, J. Luminescence **48&49** (1991) 49
 M. Zachau, J. Luminescence **72-74** (1997) 792
 [2] F. Vollkommer, L. Hitzschke, Phys. Bl. **53** (1997) 887

2. Arbeitsprogramm

Im folgenden werden die Schwerpunkte des Arbeitsprogramms des Vorhabens näher vorgestellt. Die Bearbeitung der meisten Arbeitspakete machte eine enge Kooperation mehrerer Projektpartner notwendig. Deshalb können die einzelnen Arbeitspakete nicht immer exakt einem Partner zugeordnet werden. In Klammern ist bei den jeweiligen Arbeitspaketen der Abarbeitung und Koordination der

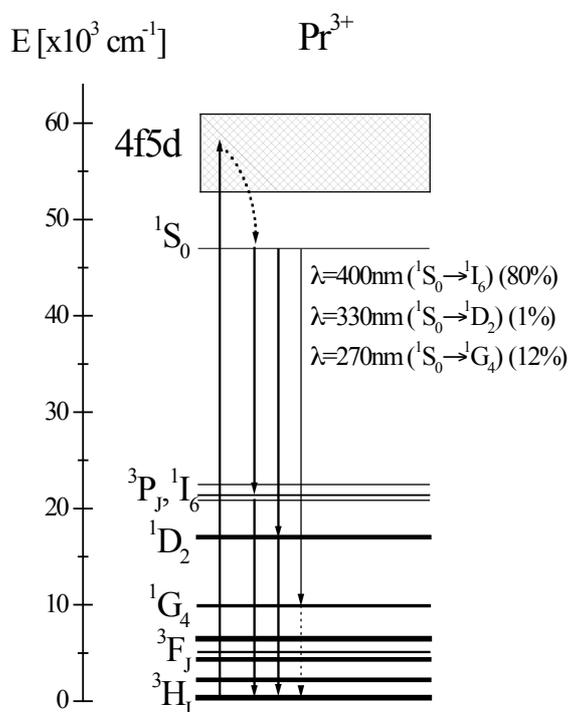


Abbildung 1: Energieniveauschema von $\text{YF}_3:\text{Pr}^{3+}$. Der erste Kaskadenschritt, aus dem $1S_0$ -Niveau heraus, führt im wesentlichen zu einer nicht gut nutzbaren Emission bei etwa 400 nm.

verantwortliche Partner angegeben. Die Querschnittsaufgabe von Philips im Projekt bestand im wesentlichen in der Charakterisierung der von den anderen Partnern hergestellten Mehrphotonen-Leuchtstoffe. Die Charakterisierung und vor allem Bewertung der Leuchtstoffe in der Lampe gehörte auch zu den Aufgaben von OSRAM.

Modifizierung bekannter und Auffinden neuer Emissionskaskaden (TU Hamburg)

Einer der möglichen Mehrphotonenprozesse ist die aufeinander folgende Emission von zwei oder mehr Photonen aus einem hoch angeregten Zustand eines Aktivators. Eine solche Emissionskaskade ist z.B. beim Praseodym beobachtet worden. Allerdings wird eines der beiden Photonen (Abbildung 1) bei etwa 400 nm

emittiert, einer Wellenlänge, die wegen ihrer schlechten visuellen Effizienz lichttechnisch ungeeignet ist. Es ist deshalb notwendig, die Energie dieses Photons auf ein anderes Aktivatorion mit günstigerem Emissionsspektrum zu übertragen. Es wurde daher das Ziel verfolgt, effiziente Pr-Mehrphotonenemitter zu finden, die als Ausgangsbasis für koaktivierte Materialien dienen. Der Zusammenhang zwischen Gitterstruktur, Koordination und Symmetrie des Pr-Ions einerseits und der Quanteneffizienz der Mehrphotonenemission andererseits sollte erkannt und verstanden werden.

Dreiwertiges Thulium besitzt ein ähnliches Termschema wie dreiwertiges Praseodym. Ziel war es deshalb, den Energietransfer zwischen Tm^{3+} -Ionen verschiedener Konfiguration (4f bzw. 4f5d) sowie zwischen Tm^{3+} und Kodotierungen zu untersuchen und die Frage zu klären, ob eine Quantenausbeute > 1 bei Tm^{3+} -aktivierten Leuchtstoffen möglich ist.

Vertiefung des Verständnisses und Optimierung der Energietransferprozesse (TU Hamburg)

Wie im vorhergehenden am Beispiel der Pr-Kaskade erläutert, ist für die Anpassung der Emission von Mehrphotonenleuchtstoffen an die lichttechnischen Bedürfnisse der Energietransfer auf zusätzliche Aktivatorionen essentiell. Ein Schwerpunkt des Vorhabens lag deshalb bei der Vertiefung des Verständnisses und der Optimierung der Energietransferprozesse. Es war vorgesehen, über die Präparation und Charakterisierung unterschiedlicher Wirtsgittersysteme die Zu-

Abbildung 2: Energieniveauschemata von Pr^{3+} und Mn^{2+} in $KMgF_3$. Mögliche Transferkanäle und die beobachteten Emissionen sind ebenfalls schematisch gezeigt.

sammenhänge der Energietransferprozesse aufzuklären. Denkbare Transferpartner, um die Energie des UV-Photons des ersten Pr^{3+} -Kaskadenschritts lichttechnisch besser nutzbare Strahlung umzuwandeln, waren beispielsweise Er^{3+} , Dy^{3+} und Mn^{2+} (Abb. 2).

Computersimulationen zu Mehrphotonenprozessen (TU Darmstadt)

Ergänzt und unterstützt wurden die experimentellen Untersuchungen durch Computersimulationen. Ziel der quantenmechanischen Rechnungen war es, aus den berechneten Bandstrukturdaten Aufschlüsse zur VUV-Absorption, zur thermischen Stabilität, zur Defektstruktur und zu Elektronenfallen der untersuchten Materialien zu gewinnen und so zum mikroskopischen Verständnis der Absorption und des Energietransfers zu gelangen.

Auswahl und Synthese geeigneter Wirtsgitter (Univ. zu Köln)

Wegen ihrer großen Bandlücke und der damit weit im VUV liegenden Absorptionskante sind Fluoride die vielversprechendsten Wirtsgitter. Die Anzahl und Anordnung der ein Aktivatorion koordinierenden Fluoridionen beeinflusst über das von ihnen ausgeübte Kristallfeld sowohl die Effizienz der Emissionskaskaden wie auch die Lage der für die Absorption der anregenden Strahlung wichtigen 4f5d-Zustände der Lanthanidionen. Ziel war es, durch Variation von Koordination und Radius des Zentralatoms passende Wirtsgitter für VUV-Leuchtstoffe zu finden. Neben dem Auffinden neuer Materialien (Abb. 3) bestand das Ziel des Teilprojekts darin, eine systematische Untersuchung der Lage der Lanthanidniveaus in Abhängigkeit vom Wirtsgitter durchzuführen, um die elektronischen Verhältnisse dieser Ionen besser zu verstehen.

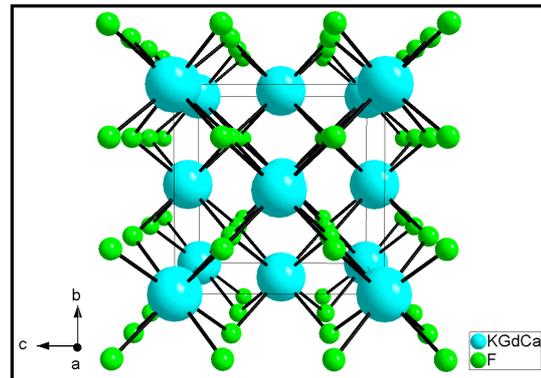


Abbildung 3: Kristallgitter der im Vorhaben untersuchten neuen Verbindung K_2CaGdF_7

Vermeidung strahlungsinduzierter Defekte (TU Darmstadt)

Schon zu Beginn des Vorhabens war klar, dass die im Rahmen dieses Vorhabens als Wirtsgitter für Mehrphotonenprozesse untersuchten Fluoride als Halogenide aller Wahrscheinlichkeit nach empfindlich gegen VUV-Bestrahlung sein würden. Ziel dieses Teilprojekts war es daher, die unter Xe-Excimer-Anregung gebildeten Defektzentren zu identifizieren, ihren Bildungsmechanismus aufzuklären sowie den Einfluss auf die Quanteneffizienz der Zweiphotonenprozesse zu ermitteln. Über Untersuchungen der Stabilität strahlungsinduzierter Defekte, ihrer Selbstheilung und die Beeinflussung dieser Prozesse durch Verunreinigungen bzw. Dotierungen sollten Wege zu ihrer gezielten Unterdrückung aufgezeigt werden. Computersimulationen zur Berechnung der elektronischen Bandstruktur sollten Aufschlüsse über die Struktur der Defekte liefern und die experimentellen Arbeiten ergänzen.

Einbau aktivierter Fluoride bzw. Fluoridkomplexe in eine oxidische Schutzmatrix (FH Münster)

Vom Standpunkt der Handhabung in einer Fertigung wären Mehrphotonenleuchtstoffe auf Oxidbasis optimal, weil sie unempfindlich gegen die Einwirkung von Luftsauerstoff oder Wasser sind. Im Rahmen dieses Vorhabens wurde deshalb mit zwei unterschiedlichen, innovativen Ansätzen das Arbeitsziel verfolgt, die lumineszenzphysikalischen Vorteile fluoridischer Wirtsgitter mit der Stabilität von Oxiden zu vereinen.

Ein Weg sah vor, aus Fluoriden bestehende Leuchtstoffpartikel durch VUV-transparente, hinreichend dichte Schichten z.B. auf Borat- oder Phosphatbasis zu umhüllen. Beim anderen Ansatz sollten Fluoridkomplexe von Aktivatorionen in eine oxidische Zeolith-Matrix eingebaut werden. Das Aktivatorion besäße dann eine Nahumgebung – die die optischen Eigenschaften bestimmt – wie in einem Fluorid-Wirtsgitter, während nach außen die oxidische Natur des Zeoliths zur Wirkung käme.

Einsatz kombinatorischer High-Throughput-Technik (Siemens AG)



Abbildung 4: Messapparatur zum High-Throughput-Screening von Mehrphotonen-Leuchtstoffen

je Woche ermöglichen. Das wesentliche Ziel bestand in der Auswahl und Optimierung konkreter Leuchtstoffkandidaten aus den als aussichtsreich bewerteten Materialklassen. Dazu mussten spezielle automatisierte Methoden zur Synthese der Fluoride sowie zur Prüfung der Luminiszenzeigenschaften aufgebaut werden (Abb. 4).

Neben der wissenschaftlichen erkenntnisbasierten Leuchtstoffentwicklung sollte eine kosten- und zeiteffiziente empirische Leuchtstoffprüfung die Erfolgsaussichten des Gesamtvorhabens erhöhen. Zur Steigerung der Innovationsrate und Entwicklungseffizienz wurden parallelierte und automatisierte Synthese- und Eigenschaftsscreening-Techniken auf Basis der kombinatorischen Chemie ("High-Throughput-Experimentation") durchgeführt, die am Ende einen Durchsatz von 50-500 Einzelpräparaten

Verbesserte VUV-Einphotonen-Leuchtstoffe (OSRAM GmbH)

Um effiziente quecksilberfreie Lampen auf Basis der Xe-Excimer-Entladung zu bauen, ist es nicht unbedingt erforderlich, für alle 3 Komponenten Rot, Grün und Blau technisch brauchbare Mehrphotonenleuchtstoffe zu finden. Ziel dieses Teilvorhabens war es deshalb, bekannte VUV-Einphotonenleuchtstoffe zu verbessern bzw. neue Einphotonenleuchtstoffe zu finden, die den derzeit technisch eingesetzten VUV-Leuchtstoffen durch höhere Quantenausbeute oder günstigere spektrale Emissionsverteilung überlegen sind bzw. die gegen VUV-Einwirkung stabiler sind und damit ein besseres Langzeitverhalten zeigen.

Verminderung der Leuchtstoffschädigung beim Lampenbau (OSRAM GmbH)

Beim Lampenbau werden die Leuchtstoffe mit Hilfe temporärer Bindemittel auf die zu beschichtenden Glasflächen aufgebracht. Diese Bindemittel werden dann im Laufe des Herstellprozesses in oxidierender Atmosphäre ausgebrannt. Insbesondere der blaue VUV-Leuchtstoff BAM wird dabei durch Oxidation des Aktivators (Umwandlung von zweiwertigem in dreiwertiges Europium) geschädigt. Ziel dieses Teilprojekts war es, diese Leuchtstoffschädigung durch die Verwendung neuer Bindemittel, die schon bei niedriger Temperatur „ausgebrannt“ oder sogar in neutraler Atmosphäre rückstandsfrei zersetzt und ausgetrieben werden können, zu vermeiden oder wenigstens auf ein unkritisches Maß zu vermindern.

3. Ergebnisse der einzelnen Arbeitspakete

Die Ergebnisse der einzelnen Arbeitspakete sind in den meisten Fällen bereits in Form zahlreicher Publikationen veröffentlicht worden. Eine genaue Darstellung aller Details würde den Rahmen dieses Berichts sprengen. Daher werden die Ergebnisse im folgenden zusammengefasst dargestellt. Für genauere Informationen wird auf die Literaturliste im Anhang verwiesen.

3.1 Modifizierung bekannter und Auffinden neuer Emissionskaskaden

(a) Mehrphotonenemitter auf der Basis von Pr³⁺/Tm³⁺ dotierten Fluoriden:

Der Zusammenhang zwischen Materialstruktur, Koordination und Platzsymmetrie von Pr³⁺-dotierten Fluoridkristallen einerseits und Mehrphotonenemission und ihrer internen Quanteneffizienz andererseits weitestgehend verstanden werden konnte. Es wurden klare Richtlinien erstellt, die eine gezielte Suche nach weiteren geeigneten Materialien ermöglichen (Abb. 5).

Die aus der Judd-Ofelt-Theorie abgeschätzten und in der Literatur häufig zitierten sehr hohen Quanteneffizienzen > 100% konnten in der Praxis i. allg. nicht erreicht werden. Ausführliche Untersuchungen hierzu haben ergeben, dass in vielen Fällen ein zweites Pr³⁺-Zentrum (zweiter Platz), das nicht zur Kaskadenemission beiträgt, sowie das bereits bei sehr geringen Pr³⁺-Konzentrationen auftretende Konzentrationsquenching der sichtbaren Emissionsbanden zu reduzierten externen Quanteneffizienzen führen. Konkurrierende Defektzentren im Gitter, insbesondere

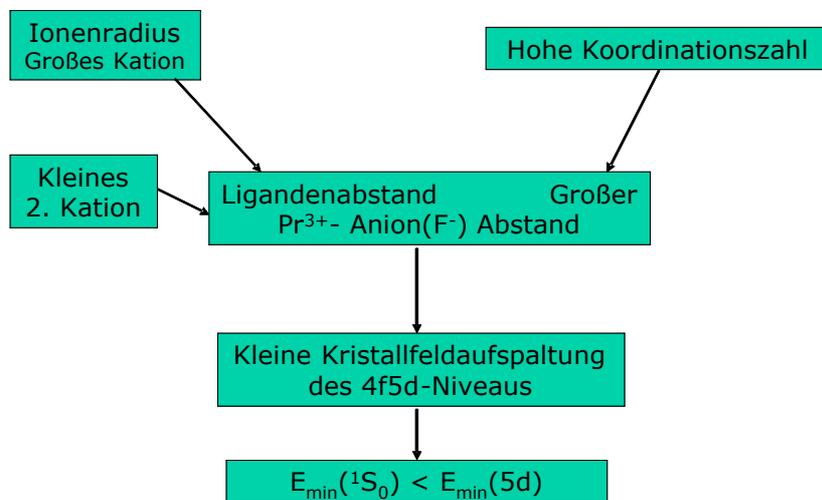


Abbildung 5: Schematische Darstellung der wichtigsten, durch Auswertung zahlreicher Daten gewonnene Auswahlkriterien für Pr³⁺-Kaskadenemitter.

durch Sauerstoff induzierte Farbzentren, stellen eine weitere Schwierigkeit dar. In einigen Fällen konnten jedoch trotzdem Quanteneffizienzen > 100% gemessen werden, allerdings mit einer erheblichen Messunsicherheit.

Das Forschungsprogramm umfasste u.a. die Untersuchung geeigneter Akzeptor-Ionen für einen

Energietransfer ausgehend vom Tm³⁺-Ion. Es wurde zudem eine detaillierte Analyse des Energietransfers zwischen den 4f5d- und den 4f-Zuständen des Tm³⁺-Ions durchgeführt. Die Untersuchungen an Fluoridsystemen mit unterschiedlicher Kristallstruktur bestätigten die theoretische Voraussage, dass neben der gewünschten Emission von 4f-Übergängen im sichtbaren Bereich auch im VUV-Bereich die Emission von 5d-4f-Übergängen beobachtet wird. Für mögliche Anwendungen muss diese Energie daher durch sogenannte „Abkonversion“ (down conversion) auf eine geeignete Kodotierung übertragen werden, die Zustände mit Emission im sichtbaren Spektralbereich aufweist. Unsere Messungen haben gezeigt,

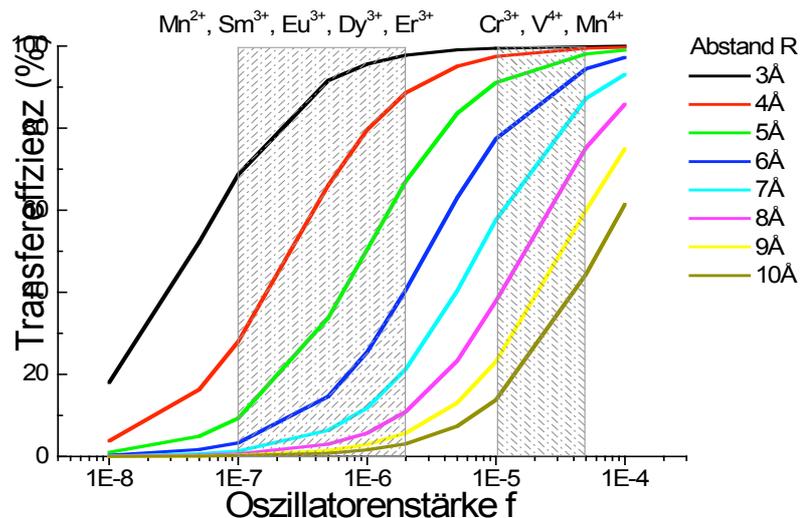


Abbildung 6: Berechnete Transfereffizienz als Funktion der Akzeptor-Oszillatorenstärke für verschiedene Donator-Akzeptor-Abstände.

dass die emittierenden 5d-Zustände in Tm^{3+} eine lange Lebensdauer besitzen, und somit die Voraussetzung für eine mögliche ‚down conversion‘ erfüllen.

Sowohl im Falle von Pr^{3+} - als auch bei Tm^{3+} -dotierten Systemen schien das Mn^{2+} -Ion ein geeigneter Partner für einen Energietransfer des UV-Anteils zu sein. Mn^{2+} besitzt eine große Anzahl an Energieniveaus, die für den Energietransfer zur Verfügung stehen und nachfolgend zu einer intensiven Emission im sichtbaren Spektrum führen. Allerdings konnte in keinem Fall ein Energietransfer auf das Mn^{2+} -Ion nachgewiesen werden. Vermutlich ist dies zumindest teilweise auf einen zu großen Abstand der Pr^{3+} - bzw. Tm^{3+} zu den Mn^{2+} -Ionen zurückzuführen. Dies legen entsprechende Modellrechnungen nahe (Abb. 6). Es konnte außerdem gezeigt werden, dass das Mn^{2+} -Ion selbst im relevanten VUV-Spektralbereich sehr starke Absorptionsbanden besitzt, die mit der Pr^{3+} - bzw. Tm^{3+} -Absorption konkurrieren, jedoch nicht zu einer Zwei-Photonen-Kaskade führen.

Insgesamt bleibt festzuhalten, dass kein signifikanter Energietransfer vom 1S_0 Niveau des Pr^{3+} und den Kodotierungsionen Mn^{2+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} nachgewiesen werden konnte, obwohl es einen mehr oder weniger starken Überlapp zwischen Pr^{3+} 1S_0 Emission und den Anregungsbanden der Kodotierung gibt. Es wurde ein Energietransfermodell aufgestellt, welches deutlich macht, dass aufgrund der kleinen Akzeptoroszillatorenstärken der untersuchten Kodotierungen ein effizienter Transfer bei den verwendeten Konzentration nicht zu erwarten ist. Lösungsansätze für die Verbesserung des Energietransfers wurden aufgezeigt. Allerdings hat es sich gezeigt, dass diese schwer zu realisieren sind.

(b) Mehrphotonenemitter auf der Basis von Gd^{3+} - Eu^{3+} -dotierten Fluoriden:

Es ist im Rahmen des Projekts gelungen, mittels Hydrothermalsynthese bei niedrigen Temperaturen $NaGdF_4:Eu^{3+}$ -Proben mit einer sehr geringen Absorption im langwelligen UV-Bereich herzustellen. Im Vergleich zu einer herkömmlich hergestellten Probe stieg die Reflexion bei 210 nm von 60% auf etwa 90% an. Die bei Sauerstoffverunreinigungen zu beobachtende typische O^{2-} - Eu^{3+} -Chargetransferbande wurde weitgehend unterdrückt.

Am Beispiel verschiedener Fluoridwirtsgitter wurde der Energietransfer zwischen Gd^{3+} und Eu^{3+} , der die Zwei-Photonen-Effizienz maßgeblich beeinflusst,

Tabelle 1: Zusammenhang zwischen mittlerem Gd^{3+} - Gd^{3+} -Abstand und experimentell bestimmter Gd^{3+} - Eu^{3+} -Transfereffizienz bei verschiedenen Wirtsgittern

	durchschn. Gd-Gd Abstand, Å	Transfer- Effizienz
LiGdF₄	3.79	0.90
NaGdF₄	3.87	0.58
KGd₂F₇	3.99	0.44
RbGd₂F₇	>3.99	0.42
RbGd₃F₁₀	4.19	0.23
K₂GdF₅	3.80	0.19
K₃GdF₆	6.31	0.03

systematisch untersucht. Es hat sich herausgestellt, dass der wesentliche Faktor für einen effizienten Transfer nicht der Gd^{3+} - Eu^{3+} -Abstand sondern der Gd^{3+} - Gd^{3+} -Abstand ist (Tab. 1). Wirtsgitter mit einem geringen Gd^{3+} - Gd^{3+} -Abstand leiten die Anregungsenergie besonders effizient an das Eu^{3+} -Ion weiter und zeigen daher die höchste interne Zwei-Photonen-Effizienz.

Um die Anregungsstrahlung besser nutzen zu können, ist es wünschenswert, die Anregung nicht direkt über das Gd^{3+} -Ion, sondern über einen sogenannten Sensibilisator durchzuführen. Versuche, die Wirtsgitter mit Nd^{3+} oder Pb^{2+} zu sensibilisieren, waren jedoch nicht erfolgreich. In der

Praxis heißt das, dass auf dem Gd^{3+} - Eu^{3+} -Energietransfer basierende Leuchtstoffe in der Lampe nicht ausreichend effizient angeregt werden können.

3.2 Computersimulationen zu Mehrphotonenprozessen

In Computer-Experimenten wurden die dreiwertigen Ionen der Seltenen Erden Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Er, Tm und Tb als Fremdatome in die fluoridischen Wirtsgitter $LiYF_4$, YF_3 und LaF_3 und die komplexen Oxide YPO_4 , $LaBO_3$ und $YAlO_3$ eingebracht. Diese Systeme wurden zum Testen der Methode ausgewählt, da für sie in der Literatur experimentell bestimmte Daten zu den $f \rightarrow d$ -Übergängen existieren. Zentraler Bestandteil ist hierbei der Parameter-Ansatz

$$(\Delta E_{f-d})_{calc} = m \cdot (\Delta \epsilon_{f-d})_{calc} + \epsilon_{shift}(RE)$$

der es ermöglicht mit Hilfe von lediglich zwei aus Literaturdaten bestimmten und damit bekannten Korrekturparametern aus dem berechneten Abstand $(\Delta \epsilon_{f-d})_{calc}$ der f- und d-Niveaus eines Seltenen Erds in einem vorgegebenem Wirtsgitter den Wert des ersten f-d Übergangs $(\Delta E_{f-d})_{calc}$ vorherzusagen, ohne dass eine einzige optische Messung an diesem Wirtsgitter notwendig ist. Rechnungen für insgesamt etwa 40 Systeme haben gezeigt, dass die Übergänge allein durch Vorgabe der Kristallstruktur auf etwa 0.3 eV genau vorausgesagt werden können. Das entwickelte Verfahren eignet sich also zur Unterstützung der Experimentatoren, indem wir mit einem relativ geringen Aufwand vorhersagen können, welche Systeme sich überhaupt als Mehrphotonen-Leuchtstoffe eignen könnten.

Um die Zahl der experimentell zu untersuchenden Systeme noch weiter einzuschränken, ist es wichtig, neben der Energie des $f \rightarrow d$ -Übergangs auch seine Wahrscheinlichkeit und mögliche störende Effekte zu kennen. Auch dies ist mit Hilfe

quantenmechanischer Rechnungen möglich, die dann allerdings deutlich aufwändiger ausfallen. Hierzu wird das gesamte optische Anregungsspektrum einer Substanz berechnet und untersucht. Die Absorptionsspektren einiger Modellverbindungen konnten auf diese Weise in guter Näherung berechnet werden.

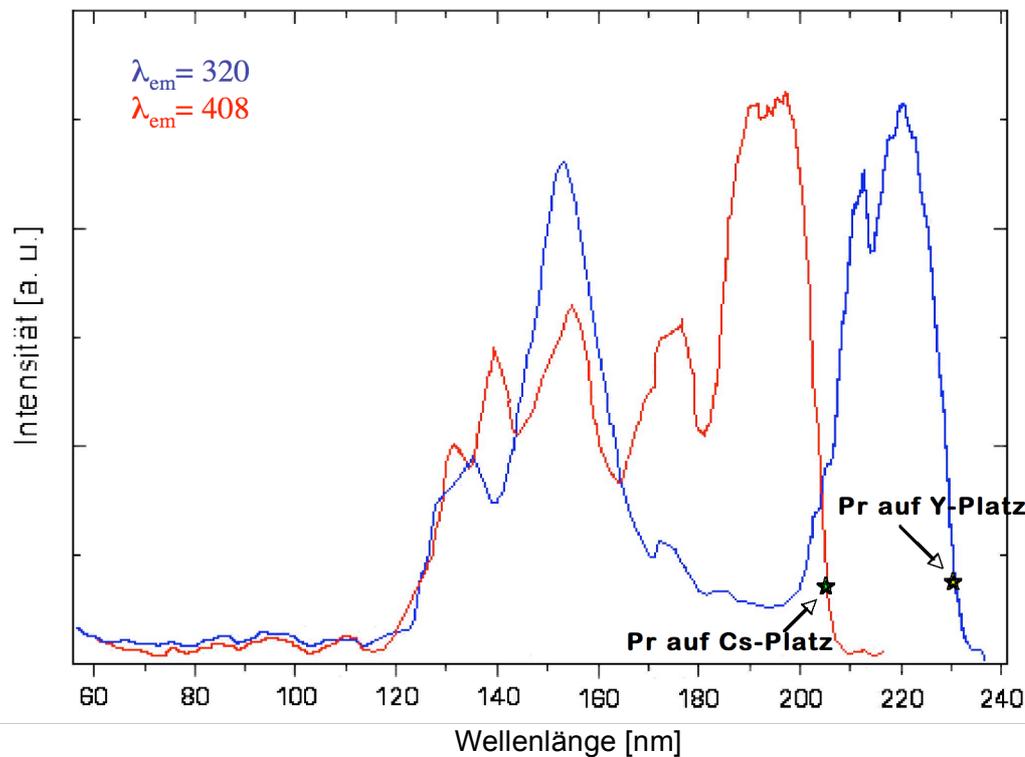


Abbildung 7: Experimentelle Anregungsspektren von Cs₂KYF₆:Pr bei den beiden Emissionswellenlängen 320 nm (blau) und 408 nm (rot). Zusätzlich sind die für unterschiedliche Pr-Einbaupositionen erhaltenen Werte für den ersten f-d Übergang markiert (grüner/gelber Sternchen).

Mit dieser Methode bestimmte Simulationsergebnisse ermöglichten die Zuordnung von Absorptionsbanden der auf zwei unterschiedlichen Plätzen eingebauten Pr³⁺-Ionen im Falle der Verbindung Cs₂KYF₆:Pr. So war es möglich die unterschiedlichen Spektren der Verbindung Cs₂KYF₆:Pr zu verstehen und Rückschlüsse auf Einbauort und Umgebung der Selten-Erd Ionen zu ziehen. Abbildung 7 zeigt einen Vergleich von gemessenen Anregungsspektren und berechneten niedrigsten f-d-Übergangsenergien. Es zeigt sich, dass die f-d-Übergangsenergie nur für einen Pr-Einbau auf dem höher koordinierten Cs-Platz (siehe dazu auch Abschnitt 3.1, Abb. 5) oberhalb des ¹S₀-Niveaus des Pr³⁺-Ions liegt. Daher können nur die so eingebauten Pr³⁺-Ionen eine Kaskadenemission zeigen. Somit konnten hier Modellrechnungen zur Strukturaufklärung eines neuen potenziellen Mehrphotonen-Leuchtstoffs beitragen.

3.3 Auswahl und Synthese geeigneter Wirtsgitter (Univ. zu Köln)

Es wurden zahlreiche neue mit Lanthanoid-Ionen dotierte Verbindungen synthetisiert und deren Kristallstrukturen aufgeklärt. Dabei haben wir uns auf Verbindungen mit niedriger Koordinationszahl des Selten-Erd-Ions (KZ = 6-8) beschränkt, um durch die große Kristallfeldaufspaltung zu gewährleisten, dass aufgrund der energetischen Lage der 4f5d-Zustände der Pr^{3+} -Ionen eine effektive Absorption der Xe-Emission stattfindet. Zu diesem Zweck wurden Wirtsgitter vom Elpasolith-Typ (A_2BMF_6 , KZ =

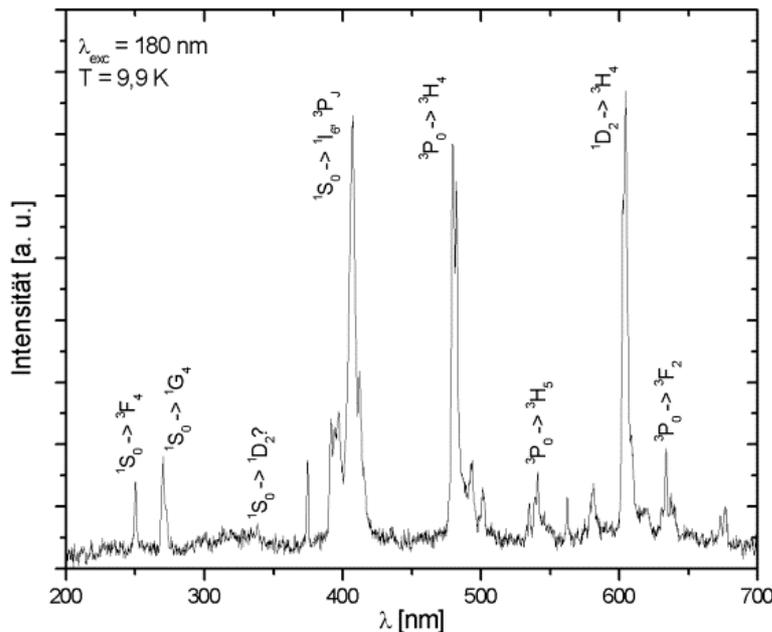


Abbildung 8: Hoch aufgelöstes Emissionsspektrum von $\text{Cs}_2\text{KYF}_6:\text{Pr}^{3+}$ gemessen am Superlumi-Messplatz in Hamburg

(HASYLAB/DESY) sehr genau untersucht. Bei praktisch allen untersuchten Verbindungen war bei geeigneter Anregung die gewünschte Pr^{3+} -Kaskaden-Emission nachzuweisen. Allerdings werden i. allg. auch die Pr^{3+} d-f-Emissionsbanden beobachtet, wenn die Leuchtstoffe bei längeren Wellenlängen (210 nm) angeregt werden. Dieser Effekt wurde insbesondere am Beispiel $\text{Cs}_2\text{K}(\text{Y}/\text{Gd})\text{F}_6:\text{Pr}^{3+}$ näher untersucht. Eine genaue Analyse der Messergebnisse, unter anderem unter Zuhilfenahme von Simulationsergebnissen (siehe Abschnitt 3.2), hat gezeigt, dass in diesen Materialien zwei Zentren optisch aktiv sind. Das Pr^{3+} -Ion wird nicht nur auf dem $(\text{Y}/\text{Gd})^{3+}$ -Platz, sondern überraschenderweise auch auf dem Cs^+ -Platz eingebaut. Die zur Ladungskompensation notwendigen Gitterdefekte führen vermutlich in der Folge zu der relativ geringen Effizienz dieser Verbindungen.

6), verschiedene ternäre Alkalimetallfluoride (KZ = 6-8) sowie Strukturen des Typs $\text{A}_2\text{B}^m\text{M}^n\text{F}_7$ (Weberit- oder fehlbesetzter CaF_2 -Typ, KZ = 6 bzw. 8) synthetisiert und bzgl. Phasenreinheit optimiert. Die meisten dieser Wirtsgitter erlauben zahlreiche Substitutionen, was sie für Untersuchungen mittels der kombinatorischen Methodik sehr geeignet erscheinen lässt.

Die Verbindungen des Elpasolith-Typs wurden spektroskopisch am Superlumi-Messplatz

3.4 Vermeidung strahlungsinduzierter Defekte (TU Darmstadt)

Im Laufe der Untersuchungen zu Defekten in Fluoriden hat sich herausgestellt, dass zwischen strahlungsinduzierten und thermisch induzierten Defekten unterschieden werden muss. Als "Strahlung" ist sowohl die Elektronenbestrahlung in der Xe-Excimerlampe als auch die eigentliche VUV-Strahlung zu verstehen. Obwohl die Schädigungsmechanismen sehr unterschiedlich sein können, bilden sich in den meisten Fällen die gleichen oder zumindest verwandte Defekte: F-Zentren und deren Aggregate (Abb. 9). Es hat sich gezeigt, dass praktisch alle untersuchten Materialien das gleiche Defektmuster aufweisen. Wie beim gut bekannten CaF_2 bilden sich auch bei YF_3 und $\text{LiGdF}_4:\text{Eu}$ entsprechende Defektzentren, was in der Folge zu breiten Absorptionen im UV und im Sichtbaren führt.

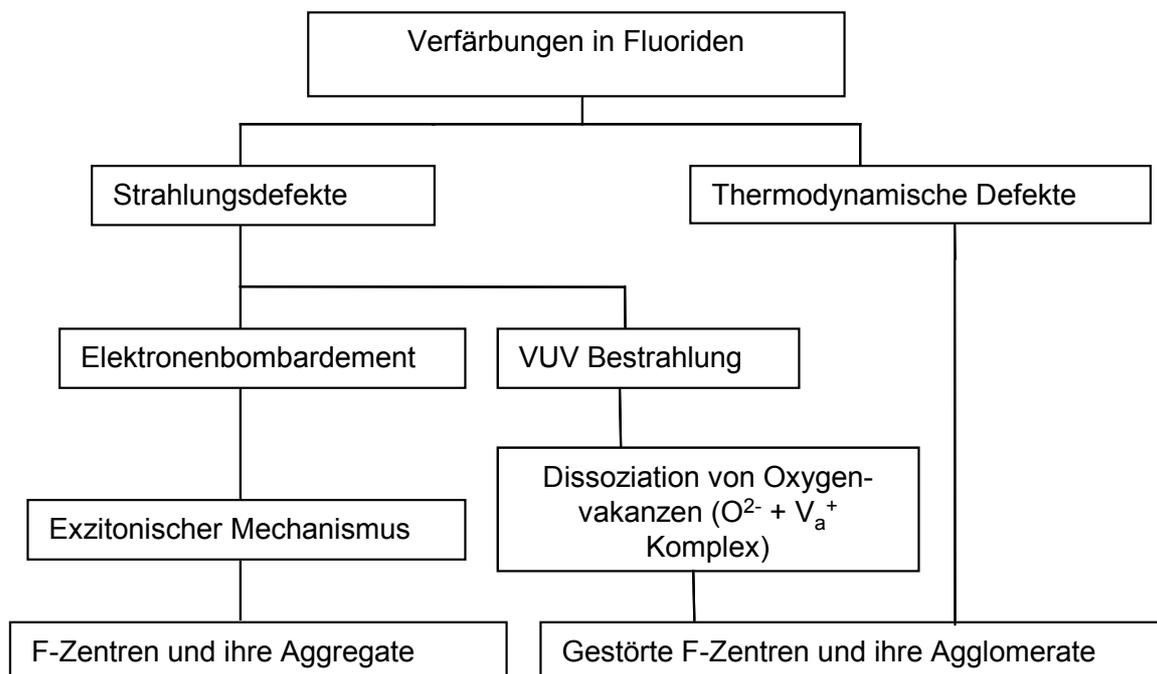


Abbildung 9: Bildungspfade von Verfärbungen in fluoridischen Leuchtstoffen beim Betrieb in Xe-Excimer-Entladungslampen

Ausführliche Untersuchungen zum Ausheiz- und Anregungsverhalten haben zu einem konkreten Defektmodell geführt: Im "jungfräulichen" Material ist bereits Sauerstoff in Form von O^{2-} -Ionen eingebaut, dessen überschüssige Ladung durch eine Anionen-Leerstelle im Fluoridgitter kompensiert wird. Durch VUV-Bestrahlung wird ein Elektron vom O^{2-} -Ion auf diese Leerstelle übertragen. So wird aus der Leerstelle das bekannte F-Zentrum, das typischerweise eine Absorption im UV-Bereich aufweist. Bei höheren Defektdichten können sich Aggregate aus zwei F-Zentren bilden, die dann bei geringeren Energien im sichtbaren Spektralbereich absorbieren. Dieses Modell eines Schädigungsmechanismus wird unter anderem unterstützt durch Untersuchungen an unterschiedlich vorbehandelten und dann bestrahlten YF_3 -Proben. Eine Temperbehandlung in reiner Sauerstoffatmosphäre führt zur Einlagerung von O^{2-} -Ionen in das Fluoridgitter. Eine nachfolgende Bestrahlung erzeugt daraus dann die oben erläuterten Farbzentren. Andere Temperbehandlungen wirken sich auf die Bestrahlungsempfindlichkeit weitaus weniger stark aus (Abb. 10). Allerdings werden hier bereits Defekte vor der

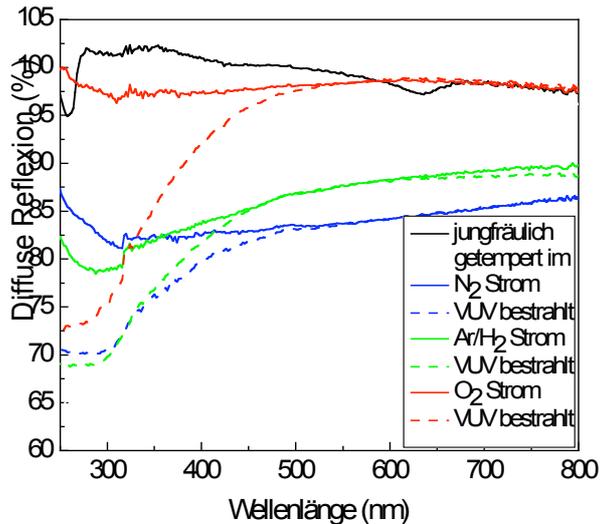


Abbildung 10: Abnahme der diffusen Reflexion im UV-Bereich (Defekt-Entstehung) durch VUV-Bestrahlung bei unterschiedlicher Probenvorbereitung

Degradationsprozesse in der Xe-Excimerlampe nicht mehr entwickelt werden.

Bestrahlung erzeugt – vermutlich bedingt durch einen Fluorverlust des Gitters bei den erhöhten Temperaturen.

Das Degradationsverhalten der Fluoride ist somit weitgehend verstanden. Ein perfektes Wirtsgitter ohne Sauerstoffdefekte sollte demnach in der Xe-Excimerlampe im Prinzip weitgehend stabil sein. Allerdings ist es nahezu unmöglich, diesen Zustand in der Praxis zu erreichen.

Weitergehende Strategien zur Vermeidung der Defektbildung in Fluoriden konnten im Rahmen des Vorhabens aufgrund der Komplexität der

3.5 Einbau aktivierter Fluoride bzw. Fluoridkomplexe in eine oxidische Schutzmatrix (FH Münster)

(a) Teilprojekt „Verkapselung fluoridischer Leuchtstoffe“

Ziel des Teilprojekts war es zunächst, "Wide-Bandgap"-Oxide, wie Phosphate, Borate und Aluminate, als Nano-Coating auf die Oberfläche von fluoridischen Leuchtstoffpartikeln zu bringen und diese so gegen äußere Einflüsse zu stabilisieren.

Da sowohl vergleichsweise stabile Fluoride (YF_3) als auch hygroskopische Verbindungen ($LiGdF_4$) gecoatet werden sollten, war die Entwicklung von Verfahren in Wasser und in nicht wässrigen Lösungen notwendig. Außerdem sollten die Prozesse auch im industriellen Maßstab umsetzbar sein.

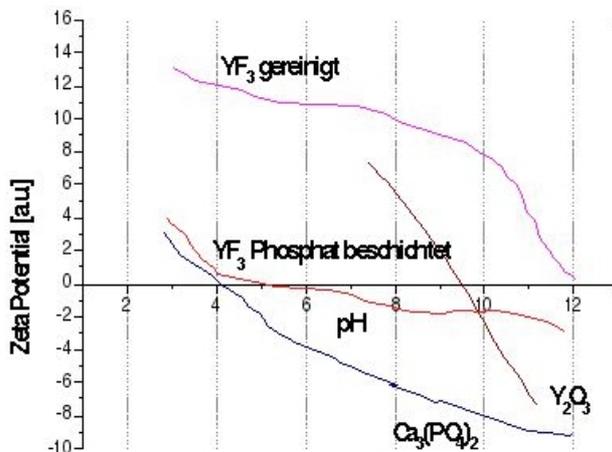


Abbildung 11: Oberflächencharakteristik von beschichtetem und unbeschichtetem YF_3 -Pulvern. Der Phosphatcharakter der mit Phosphat beschichteten Oberfläche kann klar nachgewiesen werden.

Im Laufe des Projekts wurden verschiedene Verfahren basierend auf Oberflächenreaktionen sowie spezielle Sol-Gel-Verfahren in Wasser und in Alkohol entwickelt. Damit konnten Phosphat-, Borat- und daraus gemischte Bedeckungen ("Coatings") realisiert werden. Als

Modellsubstanzen dienten YF_3 sowie BAM:Eu. Die Bedeckungen konnten mit

verschiedenen oberflächensensitiven Verfahren nachgewiesen werden (Abb. 11). Allerdings ist es nicht gelungen, zweifelsfrei zu klären, ob die bedeckende Schicht die Oberfläche vollständig umgibt.

Es hat sich gezeigt, dass die Coatings die Zahl der Defekte an der Oberfläche reduzieren (Abb. 12), aber keinerlei Schutz gegenüber den in den Fluoriden im wesentlichen auftretenden Strahlenschädigungen bieten, da die Schutzschichten im VUV transparent sind. Daher ist eine sinnvolle Nutzung der entwickelten Verfahren im Zusammenhang mit Fluoridleuchtstoffen zur Zeit nicht abzusehen. Zumindest deuten die Spektroskopiedaten auf eine gewisse Schutzwirkung gegen die Plasmaelektronen hin, die in der Xe-Excimer-Entladungslampe entstehen.

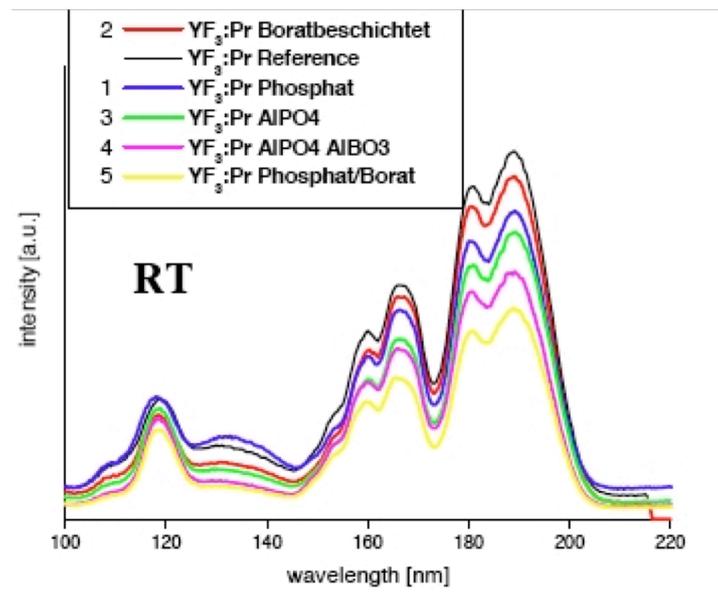


Abbildung 12: Anregungsspektren der Defektlumineszenz (~ 405 nm) unterschiedlich beschichteter YF₃-Pulver. Die Verringerung der Defektkonzentration durch die Beschichtungen ist gut zu erkennen.

Möglicherweise lassen sich die in diesem Teilprojekt entwickelten Verfahren aber nutzen, um den klassischen VUV-Leuchtstoff BAM:Eu weiter zu stabilisieren. Erste vielversprechende, aber noch nicht ausreichende Ergebnisse liegen vor (siehe dazu auch Abschnitt 3.7).

3.6 Einsatz kombinatorischer High-Throughput-Techniken (Siemens AG)

Um die Suche nach neuen Zwei-Photonen-Leuchtstoffen zu unterstützen bzw. zu beschleunigen, wurde eine automatisierte Prozessierung für Pulversynthesen erfolgreich aufgebaut und eingesetzt. Zur Charakterisierung der Proben wurde eine spezielle VUV-Messkammer konstruiert, die es ermöglicht Farbort und Helligkeit von 48 Leuchtstoffproben gleichzeitig zu ermitteln. Die Hochdurchsatzsynthese (engl. HTE = High Throughput Experimentation) hat sich als ein schnelles und effizientes Tool zur Vorselektion interessanter Leuchtstoffe erwiesen. Der zur Zeit erreichbare Probendurchsatz liegt etwa 100-150 Leuchtstoffen pro Woche.

Im Laufe des Projekts wurden ca. 200 Materialbibliotheken erstellt (siehe Tabelle 2) und charakterisiert. Das entspricht ca. 4500 synthetisierten Einzelproben.

Erfolgversprechende Verbindungen wurden mittels XRD-Phasenanalyse sowie

Tabelle 2: Übersicht über die kombinatorisch untersuchten Fluorid-Systeme

Verbindung	Seltenerd-Ion	Metall-Ion M	Aktivator-Ion	Zusatz-Ion	Temperatur/°C
LnF ₃	Y, La		Pr ³⁺ , Sm ³⁺ , Eu ³⁺ , Dy ³⁺ , Er ³⁺ , Tm ³⁺ , Mn ²⁺ Pr ³⁺ SE ³⁺ ; Pr ³⁺ Mn ²⁺		700, 750, 800 Dy ³⁺ : 700
MF-LnF ₃	Y, La Gd	Li, Na, K Li, Na, Cs	Pr ³⁺ Eu ³⁺		675 700
NaCaLnF ₆	Y, La		Pr ³⁺ , Mn ²⁺ , Pr ³⁺ Mn ²⁺ (Variation der Dotierungsmenge)		550, 600, 650
M ^{II} F ₂ -YF ₃	Y	Mg, Ca, Sr, Ba	Pr ³⁺ (nur YF ₃ dotiert)		900
M ^{II} Y ₂ F ₈	Y	Ca, Sr, Ba CaSr; CaBa SrBa; CaSrBa	Pr ³⁺ (nur YF ₃ dotiert)		900
M ^{II} F ₂ -M ^{II} F ₂		Mg, Ca, Sr, Ba	Pr ³⁺ (beide dotiert)		900
MF-M ^{II} F ₂		Mg, Ca, Sr, Ba Li, Na, K - Mg, Ca, Sr, Ba Li, K - Ba	Pr ³⁺ (beide dotiert) Pr ³⁺ Pr ³⁺	Li, Na	900 700 900
ZnF ₂ - M ^{II} F ₂		Ca, Sr, Ba	Pr ³⁺ (nur M ^{II} F ₂ dotiert)		700
ZnF ₂ - M ^{II} F ₂		Ca, Sr, Ba	Pr ³⁺ (nur M ^{II} F ₂ dotiert)	Li	700
ZnF ₂ - M ^{II} F ₂		Ba	Pr ³⁺ (beide dotiert)		700
ZnF ₂ - M ^{II} F ₂		Ba	Pr ³⁺ (beide dotiert)	Li	700
ZnF ₂ - M ^{II} F ₂		Ca, Sr, Ba	Pr ³⁺ Mn ²⁺		675, 700, 725
ZnF ₂ - M ^{II} F ₂		Ca, Sr, Ba	Pr ³⁺ Mn ²⁺	Li	675, 700, 725 Sr: 700, 725
CuF ₂ - M ^{II} F ₂		Ba	Pr ³⁺		500
CuF ₂ - M ^{II} F ₂		Ba	Pr ³⁺	Li	500

Anregungs- und Emissionsspektroskopie bei den Projektpartnern genauer untersucht. Dabei konnten einige neue Leuchtstoffverbindungen mit einer potenziellen Quanteneffizienz > 1 identifiziert werden. Die externen Quanteneffizienzen der Fluoridleuchtstoffe lagen jedoch ohne weitere Optimierungen im allgemeinen weit unter denen bekannter klassischer VUV-Leuchtstoffe wie BAM:Eu oder LAP:Tb.

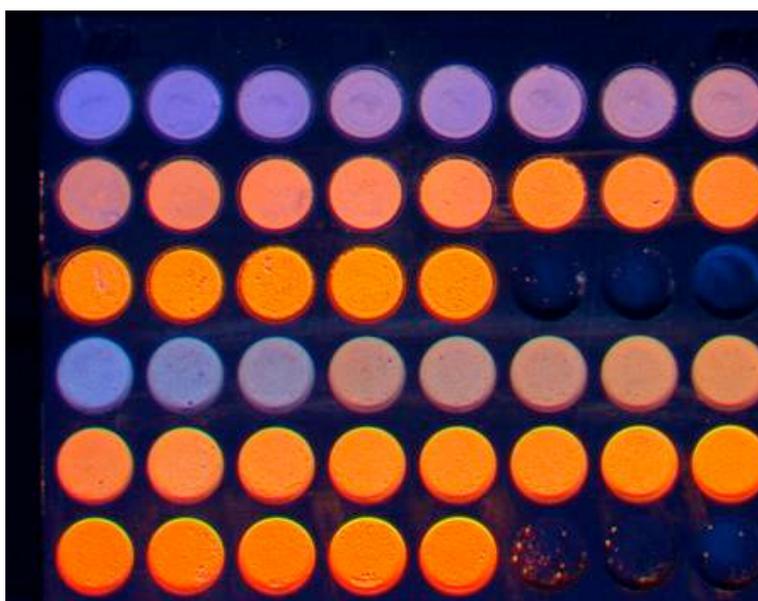


Abbildung 13: Bild einer automatisch mittels Roboter synthetisierten YF₃:Eu,Pr-Materialbibliothek bei Anregung mit VUV-Strahlung

Neben den zunächst untersuchten Gargarinit-Verbindungen, bei denen kein Pr^{3+} - Mn^{2+} -Energietransfer beobachtet wurde, konnte in den letzten Monaten eine weitere Klasse von Verbindungen gefunden werden, die möglicherweise für eine Kodotierung Pr^{3+} -dotierter Leuchtstoffe mit Mn^{2+} in Frage kommt: Zn-basierte Fluoride. Einige Pr^{3+} -dotierte Verbindungen zeigen die notwendige Kaskaden-Emission. Die im Verhältnis zur Pr^{3+} -Emission bei Mn^{2+} -Kodotierung extrem stark ausgeprägte Mn^{2+} -Emission sowie die trotzdem immer noch sichtbare Emission des ersten Kaskadenschritts bei 408 nm lassen allerdings vermuten, dass auch bei diesen Verbindungen kein Energietransfer sondern eine direkte Mn^{2+} -Anregung für die Emission verantwortlich ist.

3.7 Verbesserte VUV-Einphotonen-Leuchtstoffe (OSRAM GmbH)

Es ist gelungen, den als Grünleuchtstoff bisher technisch eingesetzten Leuchtstoff LAP:Ce,Tb in OSRAM LINEX Lampen durch den nur Tb^{3+} -dotierten Leuchtstoff LAP:Ce zu ersetzen, der eine erheblich höhere Lampenstabilität in hoch belasteten Lampen aufweist (Abb. 14). In Zusammenarbeit mit der FH Münster konnte die Farbortstabilität des blauen BAM:Eu-Leuchtstoffs durch spezielle Umhüllungen ('coatings') leicht verbessert werden. Allerdings ist diese Verbesserung noch nicht ausreichend für eine signifikante Verbesserung der Lampeneigenschaften. Für den Blau- und auch den Rot-Leuchtstoff konnten somit keine alternativen Leuchtstoffe oder signifikante Verbesserungen durch Optimierung der Zusammensetzung der Verbindungen erzielt werden.

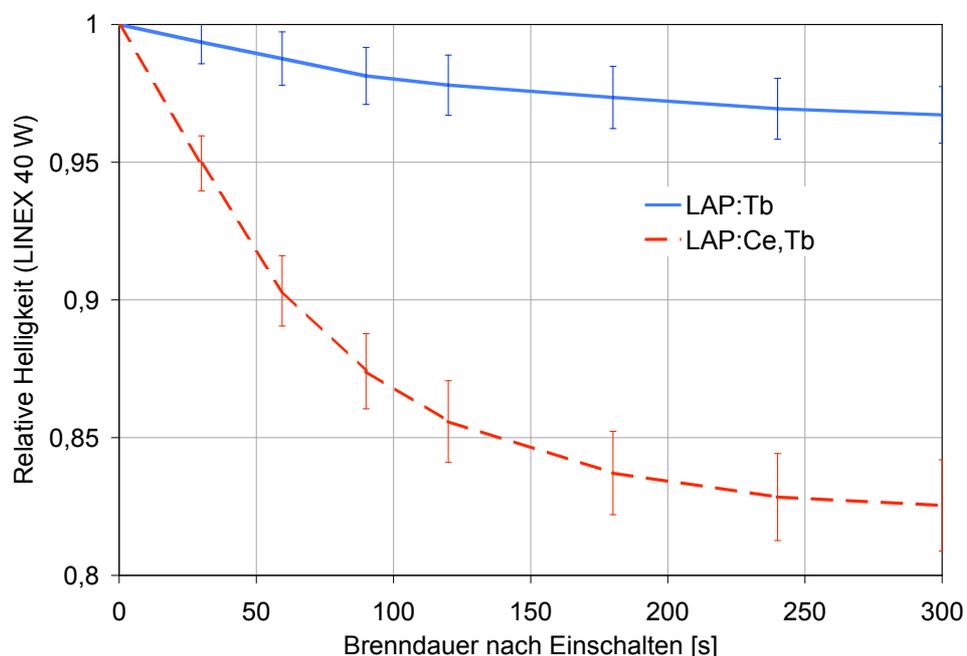


Abbildung 14: Abnahme der Lampenhelligkeit des bisher technisch eingesetzten LAP:Ce,Tb- und sowie die neu entwickelten und optimierten LAP:Tb-Leuchtstoffs.

Da keine echten Alternativen zu BAM:Eu (blau) und YOB:Eu (rot) gefunden werden konnten, wurde begonnen, alternative Lampenkonzepte zu entwickeln, die es ermöglichen, ohne den relativ ineffizienten Rotleuchtstoff YOB:Eu^{3+} auszukommen

und die Stabilitätsprobleme des Blau-Leuchtstoffs durch ein entsprechendes Lampendesign zu vermindern. Die Optimierung der für diese zum Patent angemeldeten Konzepte notwendigen Leuchtstoffe und Designparameter bildete einen Hauptpunkt der Aktivitäten im letzten Jahr der Projektlaufzeit.

In Stablampen (T8-Xe-Excimer-Entladungslampen) konnte ein erfolgversprechendes Konzept demonstriert werden, um die Farbortstabilität von Xe-Excimer-Lampen bei gleichbleibender Effizienz signifikant zu erhöhen. Es konnte gezeigt werden, dass sich auch in der OSRAM PLANON Flachlampe sehr hohe Farbortstabilitäten erzielen lassen. Allerdings ist das Konzept in dieser Lampe aufgrund der eingesetzten Fertigungstechnologie nicht sinnvoll umsetzbar.

3.8 Verminderung der Leuchtstoffschädigung beim Lampenbau (OSRAM GmbH)

Ziel dieses Teilprojekts war die Entwicklung eines Bindersystems, das es erlaubt die Leuchtstoffschädigung, insbesondere die BAM-Schädigung, während des Lampenbaus zu verringern. BAM:Eu wird beim oxidativen Ausbrennen des Binders bei hohen Temperaturen geschädigt. Um diese Schädigung so gering wie möglich zu halten, ist es notwendig, möglichst geringe Ausbrenntemperaturen zu erreichen. Die Temperaturen, die zum rückstandsfreien Ausbrennen des Binders notwendig sind, werden durch die chemischen Eigenschaften des Binders bzw. der verwendeten Binder/Lösemittel-Kombination vorgegeben.

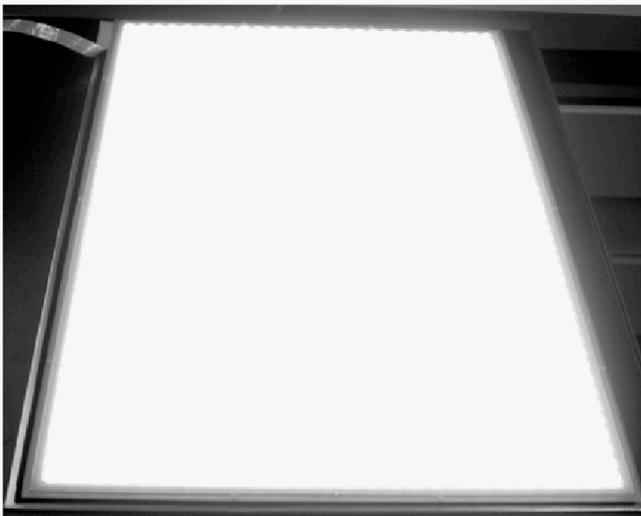


Abbildung 15: OSRAM PLANON II Flachlampe auf Basis des neuen Bindersystems im Betrieb

Im Anschluss an eine Literaturrecherche wurden 34 Binder/Lösemittel-Kombinationen bezüglich Verbrennung und Rückstandsfreiheit bei Temperaturen $< 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ detailliert charakterisiert. Es zeigte sich, dass die aus Gründen des Umweltschutzes zu bevorzugenden wasserlöslichen Binder Ausbrenntemperaturen $> 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ benötigen und daher für empfindliche Leuchtstoffe wie BAM:Eu nicht geeignet sind. Deshalb konzentrierten sich die weiteren Arbeiten auf die bis dahin gefundenen erfolgversprechenden

Bindern aus den Klassen der Polycarbonate und Butylmethacrylate. Es galt jeweils die Binderkonzentration und das Lösungsmittel auf die gewünschten Pasten- und Beschichtungseigenschaften abzustimmen.

Das Ziel, die Reduzierung bzw. Vermeidung der Leuchtstoffschädigung während des Lampenbaus, wurde durch die Verwendung der neu entwickelten optimierten Pasten klar erreicht. Abgesehen von der Schonung der Leuchtstoffe durch die niedrige Ausbrenntemperatur von $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ist aber auch die Gasreinheit in den Lampen durch Vermeidung von Organikresten höher als bei den sonst verwendeten Bindern. Auch

das kommt der Effizienz der Lampen, insbesondere der PLANON II Flachlampe (Abb. 15), zugute.

4. Zusammenfassung

Das sehr hoch gesteckte Ziel, mindestens einen stabilen Mehrphotonen-Leuchtstoff mit einer externen Quanteneffizienz größer als 100% zu finden, ist nicht erreicht worden. Alle im Gesamtvorhaben und in diesem Teilprojekt erarbeiteten Ergebnisse bzgl. der chemischen Stabilität und der Lumineszenzeigenschaften von Fluoridleuchtstoffen weisen auf grundlegende Probleme hin, die einen Einsatz in der Lampe zur Zeit ausschließen.

Die Fluoridleuchtstoffe werden schon beim Lampenbau thermisch geschädigt und sind unter den Betriebsbedingungen einer Xe-Excimer-Entladungslampe chemisch nicht stabil. Es bilden sich Defekte, die zu Farbzentren und Effizienzdegradation führen. Der Entstehungsprozess dieser Defekte konnte in Zusammenarbeit mit der FH Münster und der TU Darmstadt weitgehend aufgeklärt werden. Eine Stabilisierung dieser Mehrphotonenleuchtstoffe scheint demnach nur möglich, wenn es gelingt absolut sauerstofffreie Verbindungen herzustellen. Dies ist trotz erheblichen Aufwandes bei keinem Projektpartner gelungen.

Untersuchungen zur Effizienz von Fluoriden in einer Xe-Excimer-Entladungslampe haben außerdem gezeigt, dass die meisten Fluoridleuchtstoffe weit unter ihrem theoretischen Effizienzpotenzial bleiben. Für die untersuchten Pr^{3+} -dotierten Leuchtstoffe wurde außerdem, trotz zahlreicher u. a. auch mittels kombinatorischer Techniken hergestellter Systeme, keine Möglichkeit gefunden, die zum Teil entstehende Strahlung im nahen UV-Bereich in besser nutzbares Licht umzuwandeln.

Eu^{3+} -dotierte Fluoride wären als effiziente Rotleuchtstoffe ideal gewesen, aber auch diese Leuchtstoffe zeigen in der Praxis nur eine geringe Quanteneffizienz, zum Teil bedingt durch geringe Mengen an Restsauerstoff. Davon abgesehen, ist es nicht gelungen, diese Leuchtstoffe geeignet zu sensibilisieren, so dass sie sich durch das Spektrum der Xe-Excimer-Entladung zur Zeit nicht effizient anregen lassen.

Hier ist allerdings ein interessanter neuer Ansatz entwickelt worden: Nano-Phosphore, die aus mehreren Schalen mit unterschiedlicher kristallographischer Struktur aufgebaut sein können, erlauben es, die Sensibilisierung und Aktivierung Eu^{3+} -dotierter Fluoridleuchtstoffe räumlich voneinander zu trennen. Die Energie der VUV-Strahlung kann von einer äußeren Schale effizient absorbiert und an den lumineszierenden Kern des Nanopartikels weitergegeben werden. Damit ergeben sich im Vergleich zum klassischen Leuchtstoff mehr Möglichkeiten zur Sensibilisierung. Die Herstellbarkeit eines solchen fluoridischen Core-Shell-Nanopartikels konnte im Rahmen des Vorhabens erfolgreich demonstriert werden.

Im Laufe des Vorhabens konnte die Effizienz der eingesetzten Leuchtstoffpasten, bestehend aus Bindersystem und Leuchtstoffpartikeln, erfolgreich gesteigert werden. Dazu haben vor allem die Verbesserung des Grünleuchtstoffs sowie die verringerte Schädigung der Leuchtstoffe beim Lampenbau, bedingt durch bereits bei niedrigeren

Temperaturen ausbrennbare Bindersysteme, beigetragen. Es wurden außerdem neue Ansätze zur Stabilisierung von BAM:Eu entwickelt.

4. Literaturverzeichnis

Aufgrund des umfangreichen Vorhabens kann dieser Bericht nur einen groben Überblick über die einzelnen Projektergebnisse geben. Im folgenden sind eine Reihe von Arbeiten aufgeführt, in denen einzelne Aspekte des Vorhabens genauer beschrieben werden:

- D. Schiffbauer, C. Wickleder, G. Meyer, "VUV-Spektroskopie an CsKGdF₆:Pr³⁺", 11. Vortragsstagung der GDCh-Fachgruppe "Festkörperchemie und Materialforschung", Universität Dresden, 24.-26.09.2002.
- D. Schiffbauer, C. Wickleder, G. Meyer, " Ternäre Gadoliniumfluoride als Wirtsgitter für VUV-Leuchtstoffe", 15. Tage der Seltenen Erden, Universität Mainz, 10.-12.10.2002.
- D. Schiffbauer, C. Wickleder, G. Meyer, "K₅Ta₃OF₁₈ - ein neues, quarternäres Oxidfluorid des Tantals", 11. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie (DGK), Humboldt-Universität Berlin, 10.03. - 13.03.2003.
- S. Kück, I. Sokólska, M. Henke, M. Döring, T. Scheffler, "Photon cascade emission in Pr³⁺-doped fluorides", J. of Luminesc. 102-103, 176 (2003).
- S. Kück, I. Sokólska, "Room temperature emission from the Pr³⁺ ¹S₀-level in PrF₃", Appl. Phys. A 77, 469 (2003).
- M. Kirm, M. True, S. Vielhauer, G. Zimmerer, N. V. Shiran, I. Sphinkov, D. Spassky, K. Shimamura, N. Ichinose, "VUV spectroscopy of pure LiCaAlF₆ crystals", NIM A im Druck.
- M. Döring, M. Henke, T. Scheffler, I. Sokólska, S. Kück, "Spectroscopic investigation of 5d – 4f transitions in Pr³⁺-doped fluoride and oxide crystals", Conference on Lasers and Electro-Optics Europe 2003, Europhysics Conference Abstracts 27E, ISBN: 2-914771-15-0, European Physical Society, Mulhouse Cedex, France, CG8M.
- T. Scheffler, M. Döring, M. Henke, S. Kück, I. Sokólska, "VUV-Leuchtstoffe auf der Basis Pr³⁺-dotierter Fluoride", Verhandlungen der DPG (V) 38, CPP 20.61, Dresden 2003.
- M. Döring, T. Scheffler, M. Henke, S. Kück, "VUV excited Pr³⁺ fluorides as quantum cutters for the visible spectral range", 5th International Conference on f-Elements, 24-29 August 2003, Geneva, Switzerland.
- S. Kück, I. Sokólska, M. Henke, "VUV excited Pr³⁺ doped yttrium fluoride compounds as quantum cutters for the visible spectral range", HASYLAB Annual Report 2003.

- M. True, Y. Chen, M. Kirm, S. Vielhauer, G. Zimmerer, "VUV spectroscopy of $\text{LiSrAlF}_6:\text{Tm}^{3+}$ and $\text{LiSrAlF}_6:\text{Mn}^{2+}$ ", HASYLAB Annual Report 2003.
- M. Kirm, Y. Chen, M. True, S. Vielhauer, G. Zimmerer, S. Neicheva, N. Shiran, K. Shimamura, "VUV spectroscopy of Eu doped LiCaAlF_6 and LiSrAlF_6 crystals", HASYLAB Annual Report 2003.
- D. Schiffbauer, M. Kirm, C. Wickleder, G. Meyer, "VUV spectroscopic properties of Pr^{3+} luminescence in Cs_2KMF_6 elpasolites ($M = \text{Y, Gd}$)", HASYLAB Annual Report 2003.
- Claudia Wickleder: „Leuchtstoffe mit Seltenen Erden“, Berufungsvortrag im Fachbereich Chemie der Universität Siegen, Siegen, 26.5.2003.
- Claudia Wickleder, Daniel Schiffbauer: „Quantum Cutting in Pr^{3+} -dotierten Wirtsgittern“, 102. Bunsentagung, Kiel, 31.5.2003.
- M. Lezhnina, U. Kynast "Luminescence from tungstate functionalized sodalites involving NIR states", J. Alloys Comp., 380 (2004) 55-60
- M. Lezhnina, U. Kynast, "Rare Earth ions in porous matrices", XII-th Feofilov symposium on spectroscopy of crystals activated by rare earth and transition metal ions, Ekaterinburg (Russland), September 2004
- M. Lezhnina, U. Kynast, "Optically functional Rare Earth ions in 'non-classical' matrices", Institute of Physics, Mari Technical State University, Yoshkar-Ola (Russland), September 2004
- U. Kynast, M. Lezhnina, "Potential of nano-sized Rare Earth Fluorides in Optical Applications", Vortrag, European Materials Research Society Fall Meeting, Warschau (Polen), September 2004
- Ulrich H. Kynast, Marina M. Lezhnina and H. Kätker, "Potential of nano-sized rare earth fluorides in optical applications", eingereicht, Solid State Phen., Okt. 2004
- M.M. Lezhnina, U. Kynast "Rare Earth ions in porous matrices", eingereicht, Russian Physics of the Solid State, Oktober 2004
- M. True, M. Kirm, S. Vielhauer, G. Zimmerer, "VUV Spectroscopy of Tm^{3+} and Mn^{2+} doped LiCaAlF_6 ", J. Lumin, eingereicht.
- V. Pankratov, M. Kirm, H. von Seggern, "Intrinsic luminescence in Yttrium trifluoride", accepted by J. Luminescence
- V. Pankratov, M.Kirm, H. von Seggern, "Excitonic luminescence and defect formation in yttrium fluoride", International Conference on Defects in Inorganic Materials (ICDIM), Riga, Latvia 2004

- V. Pankratov, H. von Seggern, Dielectric Barrier Discharge Induced Absorption in Fluorides, 5th European Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR) Prague, Czech Republic 2003
- S. Kück, I. Sokólska, M. Henke, T. Scheffler, E. Osiac, "Emission and excitation characteristics and internal quantum efficiencies of vacuum-ultraviolet excited Pr³⁺ doped fluoride compounds", accepted for publication in Phys. Rev. B.
- S. Kück, I. Sokólska, M. Henke, E. Osiac, "Quantum efficiency of ¹S₀ and ³P_{0,1} levels of Pr³⁺ doped YF₃", Chem. Phys. 310, 141 (2005).
- S. Kück, M. Henke, I. Sokólska, "Pr³⁺ doped materials as photon cascade emitters for mercury-free discharge lamps", *CLEO/IQEC and PhAST Technical Digest* on CDROM (The Optical Society of America, Washington, DC, 2004), CWE2.
- S. Kück, A. Richter, Y. Kuzminykh, I. Sokólska, E. Osiac, "Quantum Efficiency of the Cascade Emission Process in Pr³⁺ doped YF₃", *CLEO/IQEC and PhAST Technical Digest* on CDROM (The Optical Society of America, Washington, DC, 2005), CMR1.
- M. True, M. Kirm, E. Negodine, S. Vielhauer, G. Zimmerer, "VUV Spectroscopy of Tm³⁺ and Mn²⁺ doped LiSrAlF₆", J. Alloys and Compounds 374 (2004) 36-39.
- M. True, Y. Chen, M. Kirm, S. Kück, S. Vielhauer, G. Zimmerer. "Systematic investigation of inter-configurational VUV transitions of Mn²⁺ doped fluoride crystals.", HASYLAB Annual Report 2004.
- M. True, "Fine structure in d-f and f-f transitions of Tm³⁺ and systematic investigation of 3d⁵-3d⁴4s absorption of Mn²⁺ doped fluorides", Dissertation (2004), <http://www.sub.uni-hamburg.de/opus/volltexte/2004/2254>
- „Quecksilberfreie Lampe mit erhöhter Stabilität und Effizienz“ (Patentanmeldung 2003P08469 DE), G. Huber, F. Jermann, U. Müller, M. Zachau, OSRAM GmbH, 13.06.2003
- „Xe-Excimer Leuchtstofflampe mit UVA-Konversion“ (Patentanmeldung 2003P07572 DE), G. Huber, F. Jermann, U. Müller, M. Zachau, OSRAM GmbH, 02.06.2003
- „Verfahren zur Herstellung von Entladungslampen“ (Patentanmeldung 2004P01204 DE), K.-D. Bauer, F. Vollkommer, OSRAM GmbH