

Herstellung und Charakterisierung von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ Nanopartikeln als Phosphor für warm- weiße LEDs

Synthesis and characterization of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ nanoparticles
as phosphor for warm white LEDs

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades

Dr. rer. nat.

vorgelegt von

Julian Andreas Petry

2022

Institut für Physikalische Chemie

Universität Hamburg

in Zusammenarbeit mit dem

Fraunhofer Zentrum für Angewandte Nanotechnologie (CAN)

Die Dissertation wurde im Zeitraum von Januar 2019 bis Juni 2022 am Fraunhofer Zentrum für Angewandte Nanotechnologie (Fraunhofer-CAN) angefertigt.

Gutachter der Dissertation:

Prof. Dr. Horst Weller
Dr. Christoph Gimmler

Gutachter der Disputation:

Prof. Dr. Horst Weller
Priv. Doz. Dr. Christoph Wutz
Dr. Jan Niehaus

Datum der Disputation:

25.11.2022

Abkürzungsverzeichnis

CRI	colour rendering index
FWHM	<i>full width at half maximum</i>
IFRET	<i>interparticle Förster resonance energy transfer</i>
IR	Infrarot
LED	<i>light emitting diode</i>
lm	Lumen
OA	Oleylamin
OAc	<i>oleic acid</i>
ODE	1-Octadecen
pc-LED	<i>phosphor converted light emitting diode</i>
PDF	<i>powder diffraction file</i>
PL	Photolumineszenz
Re	<i>rare earth</i>
REM	Rasterelektronenmikroskop
RGB	Rot Grün Blau
RT	Raumtemperatur ($T= 20\text{ °C}$)
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TEOS	Tetraethylorthosilikat
THF	Tetrahydrofuran
TOPO	Trioctylphosphinoxid
UV	Ultraviolett
VIS	<i>visible</i>
XRD	<i>X-ray-diffractometry</i>
YAG	Yttriumaluminiumgranat

1. Zusammenfassung	1
2. Summary.....	4
3. Einleitung.....	7
3.1 Die LED.....	8
3.1.1 Weiße LEDs.....	9
3.1.1.1 Mehrfach-LED.....	9
3.1.1.2 UV-LED und RGB-Phosphor	10
3.1.1.3 Blaue LED und gelber Phosphor	10
3.1.2 Warmweiße LEDs – Herausforderungen	11
3.1.3 Warmweiße LEDs – Lösungsansätze	12
3.2 Europium dotiertes Yttriumoxid ($Y_2O_3:Eu$)	14
3.2.1 Makroskopische Form.....	14
3.2.2 Nanoskalige Form.....	17
3.2.3 Vor- und Nachteile von $Y_2O_3:Eu$ als Phosphor.....	18
3.3 Kern-Schale-Strukturen von $Y_2O_3:Eu$	20
3.3.1 $Y_2O_3:Eu@SiO_2$	20
3.3.2 $Y_2O_3:Eu@Y_2O_3$	21
4. Aufgabenstellung	23
4.1 Entwicklung einer einfachen Synthese für $Y_2O_3:Eu$ Nanopartikel.....	23
4.2 Entwicklung einer Synthese für $Y_2O_3:Eu@Y_2O_3$ Kern-Schale Partikel	24
5. Ergebnisse und Diskussion.....	25
5.1 Entwicklung eines neuen Herstellungsverfahrens für $Y_2O_3:Eu$ Nanoteilchen für LED-Anwendungen	25
5.1.1 Reaktionstemperatur	31
5.1.2 Reaktionszeit.....	33
5.1.3 Konzentration.....	35

Inhaltsverzeichnis

5.1.4 Dotiergrad.....	37
5.1.5 Liganden und Lösungsmittel.....	39
5.2 Skalierung der Synthese	44
5.3 Co-Dotierung mit Terbium	45
5.4 Heizexperimente	48
5.5 Kern-Schale Partikel	53
5.5.1 Y ₂ O ₃ :Eu@SiO ₂	53
5.5.2 Y ₂ O ₃ :Eu@Y ₂ O ₃	55
6. Ausblick	59
7. Experimenteller Teil	61
7.1 Synthesen.....	61
7.1.1 Y ₂ O ₃ :Eu Nanoteilchen	61
7.1.2 Heizexperimente	61
7.1.3 Y ₂ O ₃ :Eu @SiO ₂ Kern-Schale Partikel	61
7.1.4 Y ₂ O ₃ :Eu@ Y ₂ O ₃ Kern-Schale Partikel.....	62
7.2 Messgeräte.....	62
7.2.1 Röntgenpulverdiffraktometrie	62
7.2.2 Transmissionselektronenmikroskopie.....	63
7.2.3 Emissionsspektroskopie und Quantenausbeute	63
8. Chemikalienverzeichnis.....	64
9. Danksagung	69
10. Erklärung.....	70
11. Quellenverzeichnis.....	71

1. Zusammenfassung

Mit der IFRET-Technologie wurde eine neue Möglichkeit des Energietransfers für phosphor-konvertierende LEDs offengelegt. Diverse bekannte Herstellungsverfahren für $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ lieferten bisher kein Material, das hinsichtlich der physikalischen Eigenschaften den Anforderungen für diese Technologie genügt. Daher beschäftigt sich diese Arbeit mit der Entwicklung eines neuen Herstellungsverfahrens für Europium dotiertes Yttriumoxid ($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$) in nanoskaliger Form mit optimierten Eigenschaften für die Beleuchtungsindustrie.

Zu Beginn wurde in der Literatur nach geeigneten Herstellungsverfahren gesucht, auf deren Grundlage eine Weiterentwicklung hinsichtlich der geforderten Eigenschaften für die LED-Industrie erfolgen konnte. Hierzu wurde ein Verfahren favorisiert, welches mit bereits vorhandenem Wissen und Equipment gut nachgestellt werden konnte. In der Praxis hat sich jedoch gezeigt, dass das gewählte Verfahren nicht wie in der Literatur beschrieben nachgestellt werden konnte, da bereits die Herstellung der Vorläufer nicht möglich war. Das Verfahren wurde daraufhin komplett überarbeitet und eine schnelle Eintopfsynthese mit neuen Vorläufern etabliert, die das gewünschte Produkt in nanoskaliger Form mit bereits guten optischen Eigenschaften lieferte. Zur weiteren Optimierung wurden diverse Reaktionsparameter näher untersucht und zu ihrem Einfluss auf das Produkt entsprechende Untersuchungen durchgeführt.

Für die Reaktionstemperatur konnte gezeigt werden, dass diese bei mindestens 220 °C liegen muss, damit $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ gebildet wird. Eine Steigerung der Temperatur bis auf 300 °C brachte stetig größere Teilchen, die zudem klarere Formen annahmen. Schmalere und intensivere Reflexe im Röntgenpulverdiffraktogramm zeigten ebenfalls eine Zunahme der Kristallinität mit steigender Temperatur.

Auch der Einfluss der Reaktionszeit wurde eingehend untersucht und dafür die Produkte über einen Zeitraum von zwei Stunden Reaktionszeit charakterisiert. Im Ergebnis stand eine Größensteuerung der Produkte mit steigender Reaktionszeit zwischen $7\text{-}30\text{ nm}$. Das Größenwachstum wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie anhand schmalere Reflexe nachgewiesen.

1. Zusammenfassung

Zur Optimierung der Ausbeute wurde die maximale Konzentration des Produktes im Kolben untersucht und dazu die Menge an Vorläufer erhöht. Ausgehend von 0.5 mmol Produkt wurde die Menge auf 1 mmol bzw. 2 mmol gesteigert. Es konnte festgestellt werden, dass eine Verdoppelung der Konzentration auf 1 mmol pro Ansatz keine signifikanten Veränderungen mit sich brachte, während bei einer weiteren Verdoppelung auf 2 mmol das Produkt stark aggregierte und nicht mehr in der gewünschten Form vorlag.

Um den optimalen Dotiergrad für die stärkste Emission des Produktes $Y_2O_3:Eu$ zu bestimmen, wurden auch hierfür Reihenuntersuchungen mit Dotierungen zwischen 5 und 30 % durchgeführt. Es konnte eine stetige Steigerung der Intensität mit steigender Menge an Eu- beobachtet werden. Bei Mengen > 30 % wurde die Emission dann stark gehemmt. Interessanterweise unterscheiden sich die gefundenen Ergebnisse von den bereits in der Literatur veröffentlichten Ergebnissen. Die Literatur gibt ein Optimum für die $Y_2O_3:Eu$ Emission bei einem Dotiergrad von ca. 10 % an. Im Unterschied zu den im Rahmen der vorgestellten Arbeit hergestellten Materialsysteme, handelte es sich in der Literatur um bei sehr hohen Temperaturen hergestellte Materialien mit anderer Kristallinität und Umgebung für den Eu^{3+} Emitter.

Mittels verschiedener Liganden und Lösungsmittel sollte weiter herausgefunden werden, ob es möglich ist, die geometrische Form der Nanoteilchen im Wachstumsprozess zu steuern. Hierfür wurden aus der Synthese anderer Nanopartikel bekannte Liganden und Lösungsmittel wie Dodecylamin, Trioctylphosphinoxid (TOPO), Octadecylphosphonsäure, Hexylphosphonsäure, 1-Octadecen und 1-Dodecanol der Synthese zugesetzt und die Auswirkungen auf das Produkt untersucht. Es lässt sich zusammenfassen, dass die meisten Zusätze kaum Auswirkungen auf die Form der Nanoteilchen hatten. Für die verwendeten Phosphonsäuren wurde festgestellt, dass diese die Reaktion bzw. Bildung von $Y_2O_3:Eu$ sogar hemmen. Versuche, das Material von einer Plättchen-Struktur in eine dreidimensionalere Form zu bringen, waren nicht erfolgreich.

Um genügend Material für die weitere Vermessung als LED-Phosphor bereitzustellen, war eine Ausbeute von mindestens 0.5 - 1 g pro Ansatz notwendig. Dazu musste die Synthese auf mindestens 3 mmol Produkt pro Ansatz skaliert werden. Dies gelang weitestgehend problemlos.

1. Zusammenfassung

Durch eine Co-Dotierung des Materials mit Terbium ($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu},\text{Tb}$) konnte weiterhin gezeigt werden, dass sich die Anregung in den Bereich von blauem Licht (485 nm) verschieben lässt. Durch Energietransfer sind alle charakteristischen Emissionen zu beobachten, unabhängig davon, ob das Wirtsgitter bei 273 nm, Eu^{3+} bei 393 nm oder Tb^{3+} bei 485 nm angeregt wird. Außerdem lässt sich durch Tb^{3+} die Farbe der Materialemission steuern. Je nach Verhältnis aus Tb^{3+} und Eu^{3+} kann durch Mischung der charakteristischen Emissionen ein Farbspektrum von grün über gelb, orange bis rot erhalten werden.

Zur Verbesserung der Kristallstruktur und damit einhergehend besseren optischen Eigenschaften des Materials wurden nachträglich Heizexperimente durchgeführt. Dazu wurden die getrockneten Produkte 1 Stunde bei 600 °C geheizt und anschließend charakterisiert. Da die Liganden bei dieser Temperatur vollständig verbrannt sind, wurden stark aggregierte Nanoteilchen erhalten. Mittels Röntgenpulverdiffraktometrie konnte gezeigt werden, dass sich die Kristallinität signifikant verbessert hat. Das Emissionsspektrum zeigte eine veränderte Form, die mit der Form von makroskopischem $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ vergleichbar ist. Die Intensität der Emission konnte drastisch verbessert werden, die Quantenausbeute hat sich durch das Heizen auf > 30 % verdoppelt. Höhere Temperaturen zeigten dann keinen Einfluss mehr darauf.

Im letzten Teil der Arbeit wurden Versuche unternommen das Material $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ mit einer Schale zu versehen, um es für weitere Verarbeitungsschritte der LED-Industrie anzupassen und um die optischen Eigenschaften nochmals zu steigern, indem Fluoreszenzlöschung (*Quenching*) an der Partikeloberfläche reduziert wird.

Dieses Ziel wurde durch das Aufwachsen einer Schale aus undotiertem Yttriumoxid erzielt. Die Intensität der Emission dieses Materials war mehr als doppelt so intensiv wie vor dem Aufbringen der Schale. Fluoreszenzlöschung an der Partikeloberfläche konnte somit erfolgreich reduziert und die optische Eigenschaften verbessert werden.

2. Summary

With IFRET technology a new approach for energy transfer in phosphor converted LEDs was shown recently. Most published synthesis methods for europium doped yttrium oxide nano particles do not deliver materials with suitable physical properties for IFRET technology. Therefore, a completely new synthesis approach for nanoscale $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ with focus on illumination applications was investigated in this thesis.

First, suitable published synthesis procedures were checked to find and define a standard route and set-up for new developments. First, a promising method was selected mirroring existing knowledge and tested equipment. In practice it was found that the synthesis of choice does not hold true to the published data and results as it is not possible to react the precursor materials as described. Accordingly, a completely reworked method was established which resulted in a very fast one pot synthesis using different precursor materials. The product $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ was obtained with satisfying optical properties and shape. For further improvements, different synthesis parameters were intensively investigated in own experiments.

As reaction temperature a minimum of 220 °C was found to form the product $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$. Increasing the temperature up to 300 °C resulted in steadily larger particles with improved, more defined particle shape. Here, narrower XRD reflections point to improved crystallinity and larger particles.

Next, the reaction time was investigated over a time period of two hours. With increasing reaction time, the size of the nanoparticles could be varied reproducibly between 7-30 nm. Again, the XRD showed narrower reflections for longer reaction times which points towards larger particles.

To optimize and increase product yield, higher concentrations and loadings were investigated. Here, a 5-time increase was realized with no changes of the product properties. Above that, the synthesis resulted in a highly aggregated product.

The doping concentration is an important parameter for the material luminescence and was investigated by a series of experiments between doping levels from 5 % to 30 % Eu^{+3}

2. Summary

concentration. With increasing emitter concentration, an improved luminescence was obtained, up to a concentration of 30 % Eu^{+3} . Higher amounts result in decreasing emissions. It is notable that these results differ from findings presented in the literature. Here, an optimum of approximately 10 % is presented as optimum measured for sintered, spherical materials.

Many attempts using different ligands and solvents for controlling the geometrical product shape were conducted. Therefore, chemicals routinely used in other syntheses of nanoparticles were investigated for $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$. The effect of adding a small amount of Dodecylamine, Trioctylphosphine Oxide (TOPO), Octadecylphosphonic acid, Hexylphosphonic acid, 1-Octadecene and 1-Dodecanol was studied in this section. In summary, most of the mentioned chemicals had no significant effect on the product shape. Oppositely, for the phosphonic acids used in this investigation, it was found that they prevent the formation of Yttrium oxide.

In order to increase product yield, the synthesis had to be scaled. To this end, higher concentrations and loadings during the synthesis were investigated. Using this approach, a five-fold increase in product yield was achieved with no change in optical properties.

By co-doping the material with Terbium ($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu},\text{Tb}$) the excitation wavelength could be shifted towards the blue light (485 nm). Via energy transfer all characteristic emission lines were visible under host lattice excitation (273 nm), direct Eu^{+3} excitation (393 nm) or direct Tb^{+3} excitation (485 nm). Furthermore, the emission colour of the material can be tuned by a selected mixture of Eu^{+3} and Tb^{+3} and result in a colour spectrum from green via yellow and orange to red.

Annealing experiments were done to improve the crystallinity and optical properties of the material. Therefore, the dried product was heated to 600 °C for 1 hour and an agglomerated nanomaterial was obtained. It could be shown by X-ray diffractometry that the crystallinity increased by annealing. The shape of the emission spectrum changed and was found to be comparable to the emission spectrum of bulk $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$. By this treatment it was also possible to improve the emission intensity and the quantum yield of the nanoparticles to > 30 %. Higher temperatures (900 °C) did not show further changes.

2. Summary

An appropriate tool for increasing the optical properties of fluorescent nanoparticles is the formation of core-shell systems since the (undoped) shell reduces surface quenching and improves the emitter ions surrounding crystal structure.

For the $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}@\text{Y}_2\text{O}_3$ material system a completely new synthesis approach was developed and investigated. Finally, an Yttrium oxide shell (5 nm) was successfully applied on the surface of the doped nanomaterial. The emission intensity of the $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}@\text{Y}_2\text{O}_3$ doubled compared to uncoated material.

3. Einleitung

In den vergangenen Jahrzehnten sind energieeffiziente *Light-Emitting-Diodes* (LEDs) zum Standard für viele Beleuchtungsanwendungen wie z.B. Lampen, Bildschirme, Fernseher und diverse elektronische Anzeigen geworden. Sie bieten gegenüber herkömmlichen elektrischen Lichtquellen wie z.B. Glühlampen oder Leuchtstoffröhren eine ganze Reihe von Vorteilen. Dazu zählen in erster Linie der geringe Energieverbrauch, lange Lebensdauern und sehr kompakte Abmessungen. Außerdem enthalten LEDs in der Regel keine toxischen bzw. umweltproblematischen Materialien.^[1]

Bereits seit den 1960er Jahren waren LEDs kommerziell erhältlich, jedoch in ihrer Anwendung auf Anzeigen und Signaleinrichtungen in grün und rot beschränkt. Grund hierfür waren zum einen die sehr geringe Leistung von nur ca. 0.2 bis 2 Lumen (Vergleich Glühlampe: 100-4000 lm) und zum anderen konnte man mit den damals verfügbaren Halbleitermaterialien ($\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x$)As und ($\text{Al}_{1-x-y}\text{Ga}_x\text{In}_y$)P aufgrund der zu kleinen Bandlücke keine blauen LEDs herstellen, die damals Voraussetzung für weißes Licht waren.^[2] Entscheidende Neuerungen kamen erst in den 1990er Jahren mit der Erforschung von nitridischen Halbleitern ($\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x$)N auf.^[3] Diese zeigten ein Emissionsmaximum zwischen 370 und 580 nm und ermöglichten die Entwicklung weißer LEDs auf Basis einer blauen LED.

Hierfür wird die blaue LED mit einem so genannten Phosphor kombiniert, der in der Lage ist, das blaue Licht der LED zu absorbieren und gelbes, grünes, oranges oder rotes Licht zu emittieren.^[4] Durch präzise Kombination dieser Phosphore kann mittels additiver Farbmischung Licht in einer gewünschten Farbe erhalten werden. Für eine weiße LED kann man demnach die blaue LED mit einem gelben Phosphor z.B. (YAG:Ce) beschichten, um weißes Licht zu erzeugen.^[2] Durch Hinzufügen von einem rot-emittierenden Phosphor kann das strahlend weiße Licht in ein warmweißes Licht überführt werden.

Ein Phosphor emittiert sichtbares Licht als Folge einer Energieabsorption im UV-, VIS- oder IR-Bereich. Dabei spricht man von Photolumineszenz. Viele solcher Phosphore wurden in der Vergangenheit hergestellt und ihre ganz individuellen Eigenschaften charakterisiert. In der Regel bestehen sie aus einer kristallinen Wirtstruktur und einem

Aktivator. Letzterer wird dem Material in kleinen Mengen beigemischt (dotiert) und ist für die Photolumineszenz verantwortlich. Die Energieabsorption des Materials kann sowohl über das Wirtsgitter als auch den Aktivator direkt erfolgen.^[5]

Europium dotiertes Yttriumoxid ($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$) ist vor allem für die LED-Industrie ein prädestinierter Rotphosphor.^[6,7] Das Material hat ein Wirtsgitter (Y_2O_3), welches durch kurzwelliges Licht (UV) angeregt werden kann. Es ist in der Lage die Energie auf einen Eu^{3+} Emitter zu übertragen und so rotes Licht (ca. 607 nm) in einem sehr engen Spektralbereich zu emittieren, welches im Bereich des für den Menschen sichtbaren Lichtes liegt.^[8] Außerdem ist $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ eine hitzebeständige, chemisch sehr inerte und nicht toxische Keramik. Daher beschäftigt sich diese Arbeit mit der Entwicklung eines geeigneten Herstellungsverfahrens für $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ mit speziellem Fokus auf LED-Anwendungen. Auf die genaue Funktionsweise von phosphor-konvertierenden LEDs wird im folgenden Abschnitt eingegangen, während das Material $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ im Abschnitt 3.2 näher beschrieben wird.

3.1 Die LED

Zunächst wird in diesem Abschnitt das Funktionsprinzip einer LED erklärt. Anschließend werden verschiedene Möglichkeiten aufgezeigt, eine weiße bzw. warmweiße LED technisch zu realisieren.

Eine LED konvertiert elektrische Energie in Lichtenergie. Hauptbestandteil ist ein Halbleiterchip, bestehend aus zwei verschieden dotierten Schichten, die n-Schicht und die p-Schicht. Fließt ein Strom, so kommt es zur Rekombination von Elektronen und Löchern zwischen der n-Schicht und der p-Schicht. Dabei gehen die Elektronen aus dem Leitungsband der n-Schicht in ein energetisch günstigeres Valenzband der p-Schicht über. Die Energiedifferenz wird in Form eines Photons, also als Licht abgegeben. Die Wellenlänge des emittierten Lichtes hängt exakt von der Bandlücke der verwendeten Halbleitermaterialien ab.^[2,9] Der schematische Aufbau eines solchen Halbleiterchips ist in Abbildung 1 dargestellt.

Zunächst konnten LEDs nur aus $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ Strukturen hergestellt werden. Die wichtigsten Zusammensetzungen sind $\text{GaAs}_{0.6}\text{P}_{0.4}$ (rot), $\text{GaAs}_{0.35}\text{P}_{0.65}$ (orange) und $\text{GaAs}_{0.14}\text{P}_{0.86}$ (gelb). Mit dem Durchbruch der $(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{N}$ Halbleiter konnte das Farbspektrum um grün und

blau erweitert werden und der komplette sichtbare Bereich mit LEDs dargestellt werden.^[3,9]

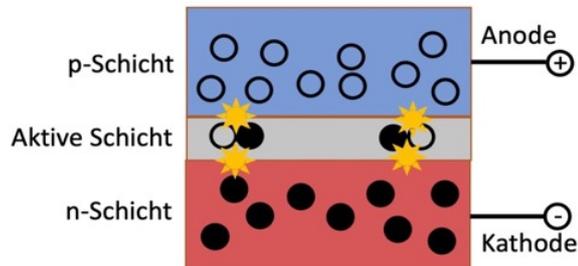


Abbildung 1: Schematische Darstellung einer typischen LED bestehend aus einer n-Schicht und einer p-Schicht. Fließt ein Strom, so rekombinieren Elektronen und „Löcher“ an der Grenzfläche (aktive Schicht) und es kommt zur Emission von Licht. Eigene Darstellung nach [9].

3.1.1 Weiße LEDs

Da die beschriebene Technologie es nur ermöglicht, monochromatisches Licht in einem sehr schmalen Wellenlängenbereich zu emittieren, sind weitere technische Schritte notwendig, um eine weiße LED zu erhalten. Die gängigsten drei Möglichkeiten werden im Folgenden beschrieben.

3.1.1.1 Mehrfach-LED

Die einfachste Methode weißes Licht per LED zu erzeugen ist die Mehrfach-LED. Sie besteht aus drei LEDs der Farben rot, grün und blau. Durch Mischung der Wellenlängen 460-530-630 nm oder 450-550-610 nm^[9] kann mittels additiver Farbmischung weißes Licht erhalten werden. Das Prinzip ist in Abbildung 2 schematisch dargestellt.

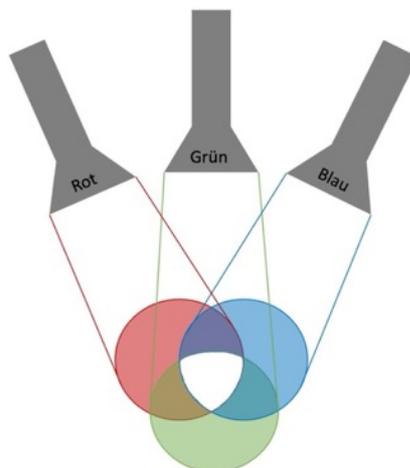


Abbildung 2: Schematische Darstellung zur Erzeugung von weißem Licht durch eine Mehrfach-LED. Mittels additiver Farbmischung wird aus rotem, grünem und blauem Licht in Summe weißes Licht erhalten. Eigene Darstellung nach [9].

Der größte Nachteil dieser Technologie ist allerdings die niedrigere Leistung und Lebensdauer von grünen LEDs. Dies führt zu einer schnellen Verschiebung der Lichtfarbe zu rot bzw. blau und somit zu einer verkürzten Haltbarkeit solcher LEDs, was die Verwendung stark eingeschränkt hat. Zusätzlich ist die emittierte Wellenlänge vieler LEDs temperaturabhängig.^[10]

3.1.1.2 UV-LED und RGB-Phosphor

Eine andere Möglichkeit besteht darin, eine UV-LED zu verwenden und diese mit jeweils einem anorganischen Phosphor der drei Grundfarben zu beschichten. Dabei wird die emittierte Lichtwellenlänge der UV-LED vollständig in Licht längerer Wellenlänge konvertiert. Durch exakte Mischung der Phosphore wird weißes Licht erhalten.^[1] Man spricht in diesem Fall von einer *Phosphor-converted-white-light-emitting Diode* (pc-WLED). Das Prinzip ist in Abbildung 3 schematisch dargestellt.

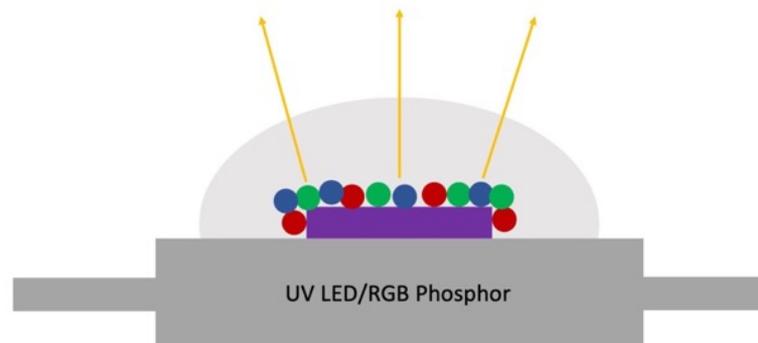


Abbildung 3: Schematische Darstellung einer UV-LED mit RGB-Phosphor. Letzterer absorbiert das UV-Licht und emittiert rotes, grünes und blaues Licht. Durch additive Farbmischung resultiert weißes Licht. Eigene Darstellung nach [9].

Auch bei diesem Verfahren ist nachteilig, dass die verschiedenen Phosphore unterschiedlich altern und sich der Farbeindruck mit der Zeit verschiebt. Außerdem müssen bei der Verwendung von mehreren Phosphoren Abstriche bei der Energieeffizienz gemacht werden.^[10]

3.1.1.3 Blaue LED und gelber Phosphor

Der dritte Ansatz ist eine Vereinfachung der zuvor beschriebenen Methode. Man verwendet eine blaue LED und kombiniert diese mit einem gelben Phosphor (siehe

Abbildung 4). Bei additiver Farbmischung erhält man durch Mischung von rotem und grünem Licht gelbes Licht, weil die Verbindungslinie in der Farbtafel durch den Weißpunkt verläuft. Daher kann auch durch Kombination einer blauen LED mit einem gelben Phosphor weißes Licht generiert werden (siehe Abbildung 2). Als gelber Phosphor hat sich Cerium dotierter Yttriumaluminiumgranat (YAG:Ce)^[1,4,11,12] etabliert, der eine effiziente Absorption von blauem Licht aufweist und dieses mit hoher Quantenausbeute in gelbes Licht konvertiert. Blaue LEDs kombiniert mit einem solchen Phosphor zeigen bisher die beste Effizienz und Langlebigkeit und haben sich daher zum heutigen Industriestandard entwickelt.^[13]

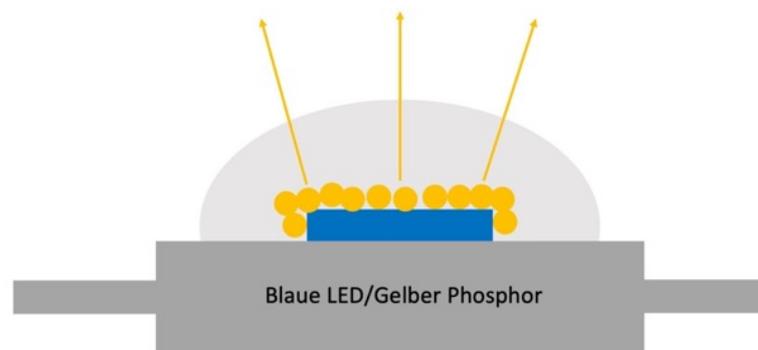


Abbildung 4: Schematische Darstellung einer blauen LED mit gelbem Phosphor. Da gelb eine Mischung aus rot und grün ist, ergibt sich durch additive Farbmischung weißes Licht. Eigene Darstellung nach [9].

Dennoch ist das Lichtempfinden des weißen Lichtes solcher LEDs oft ungenügend und nicht vergleichbar mit herkömmlichen Leuchtmitteln wie Glühbirne und Leuchtstoffröhre. Dies zeigt sich oft in einem sehr grellen, kalten, unangenehmen Lichteindruck. Der *Color-Rendering-Index* (CRI) ist eine Größe, die beschreibt, wie gut die Farbe eines Objektes unter einer bestimmten Beleuchtungsquelle im Vergleich zum Tageslicht erscheint. Natürliches Tageslicht bekommt hierbei einen Wert von 100. Mit herkömmlichen Glühbirnen kann dieser Wert ebenfalls erreicht werden, während LEDs in der Regel einen CRI zwischen 75 und 85 aufweisen.^[10,14]

3.1.2 Warmweiße LEDs – Herausforderungen

Für viele Beleuchtungsanwendungen, insbesondere in Privathaushalten, wird warmes Licht mit einem CRI > 85^[15] bevorzugt. Dazu ist das Hinzufügen eines zusätzlichen Rot Emitters in den zuvor beschriebenen Aufbau notwendig. In den vergangenen Jahren

wurden bereits warmweiße LEDs kommerzialisiert, welche mit Eu^{2+} dotierten Nitriden^[16,17,18] wie z.B. $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ realisiert wurden. Solche Materialien zeigen eine Quantenausbeute (Verhältnis aus emittierten und absorbierten Photonen) von über 90 %^[15] und sind chemisch und thermisch stabil.^[19] Sie weisen allerdings auch eine Reihe von Nachteilen auf. Dazu zählt der sehr breite Spektralbereich, in dem das rote Licht emittiert wird. Die Eu^{2+} -Emissionsbande hat eine Halbwertsbreite von 50-90 nm,^[15] was dazu führt, dass sie in den tiefroten Spektralbereich (> 640 nm) hineinragt, in dem das menschliche Auge keine Sensitivität mehr aufweist. Dies führt folglich zu einer verminderten Lumen pro Watt Effizienz.^[20] Des Weiteren müssen Eu^{2+} -dotierte Nitride in komplexen Herstellungsverfahren^[21,22] unter großem Druck und hoher Temperatur hergestellt werden, was letztendlich zu hohen Produktionskosten führt. Aus diesen Gründen ist die LED-Industrie weiterhin auf der Suche nach neuen Materialien, die sich als Rotemitter für warmweiße LEDs noch besser eignen. Sie müssen vor allem eine schmale Emissionsbande mit einer Halbwertsbreite von < 40 nm aufweisen und gut von einer blauen LED zur Emission anregbar sein, damit eine hohe Lumen pro Watt Effizienz und ein CRI von > 90 erreicht werden kann.^[15]

3.1.3 Warmweiße LEDs – Lösungsansätze

Die Forschung der vergangenen Jahre hat sich darauf konzentriert, trivalente Lanthanid-dotierte Materialien als Emitter für LEDs zu etablieren.^[23,24,25,26] Diese zeichnen sich durch eine sehr stabile, effiziente und schmale Emissionsbande aus und sind damit prädestiniert für Beleuchtungsanwendungen, bei denen Lumen-Effizienz und ein hoher CRI von großer Bedeutung sind. Schwache Absorptionen im blauen Wellenlängenbereich haben bisher die Verwendung dieser Materialien für LEDs jedoch stark eingeschränkt.^[23]

Ein vielversprechender Lösungsansatz, die Emitter effektiver anzuregen, ist die Verwendung von sogenannten *Sensitizern*. Diese sind in der Lage, je nach verwendetem Element, Wellenlängen zu absorbieren und anschließend die absorbierte Energie auf ein Emitter Ion zu übertragen.^[23] Um die Absorption von blauem Licht zu verstärken und die Emission von Eu^{3+} zu stimulieren, wurden als *Sensitizer* z.B. Tb^{3+} , Eu^{2+} , Ce^{3+} , Pb^{2+} und Bi^{3+} vorgeschlagen.^[27,28,29] In der Regel hängen die Absorptions- und Emissionseigenschaften solcher Ionen auch stark von dem Wirtsgitter ab, in dem sie eingebaut sind.^[23] Ein Material zu finden, in dem sowohl *Sensitizer* als auch Emitter ihre gewünschten

Eigenschaften hervorbringen können, stellt sich als schwierig heraus. Des Weiteren wäre mit Fluoreszenzlöschung (*Quenching*) zu rechnen, bei der die Energie nicht in Form von Licht, sondern Wärme abgegeben wird.

Um dieses Problem zu umgehen, wurde von van de Haar *et al.*^[23] eine grundlegend neue Herangehensweise aufgezeigt. Sie dotierten diverse Nanopartikel mit verschiedenen *Sensitizern* bzw. *Emittern*. Mittels *Interparticle Förster Resonance Energy Transfer* (IFRET) konnte ein Energietransfer zwischen *Sensitizern* und *Emittern*, die sich in verschiedenen Nanopartikeln mit unterschiedlichen Wirtsgittern befinden, gezeigt werden. Das Prinzip wird in Abbildung 5 schematisch verdeutlicht.

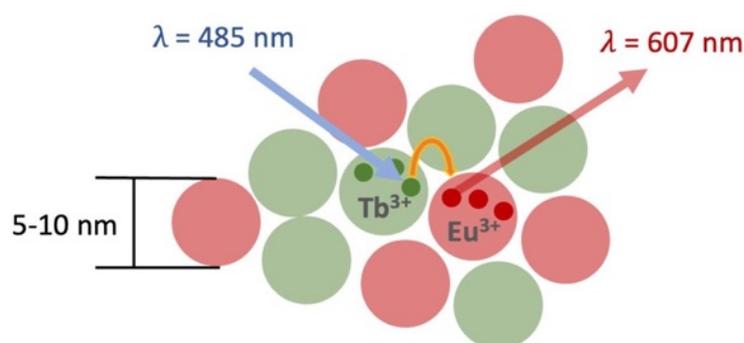


Abbildung 5: Schematische Darstellung des IFRET zwischen einem Tb^{3+} und einem Eu^{3+} -dotierten Nanopartikel. Der *Sensitizer* Tb^{3+} ist in der Lage blaues Licht der Wellenlänge $\lambda = 485 \text{ nm}$ zu absorbieren, die Energie mittels IFRET an den *Emitter* Eu^{3+} in ein benachbarten Nanopartikel abzugeben, welcher schließlich das gewünschte rote Licht emittiert. Durch die Anordnung von *Sensitizer* und *Emitter* in verschiedenen Nanopartikeln kann Fluoreszenzlöschung (*Quenching*) verhindert werden. Eigene Darstellung nach [23].

Die Technik setzt allerdings voraus, dass die Nanopartikel eine Größe von ca. 10 nm aufweisen, sodass die Abstände der Partikel in einer Größenordnung von 0.5-1.5 nm^[30,31] liegen. Dabei kann Fluoreszenzlöschung effektiv verhindert werden, weil es sich hierbei um einen Prozess handelt, bei dem Abstände $< 0.5 \text{ nm}$ ^[32] erforderlich sind. Das Verfahren wurde durch van de Haar *et al.*^[23] mit Tb^{3+} -dotierten $LaPO_4$ Nanopartikeln als *Sensitizer* und Eu^{3+} -dotierten $YVPO_4$ Nanopartikeln als *Emitter* gezeigt. Die beiden Partikelorten wurden durch verschiedene Verfahren homogen miteinander vermischt. Die $LaPO_4:Tb$ Partikel sind in der Lage durch blaues Licht der Wellenlänge 485 nm angeregt zu werden. Durch IFRET konnte die intensive, stabile Rotemission der $YVPO_4:Eu$ Partikel gemessen werden. Dieses Verfahren eröffnet der LED-Industrie völlig neue Möglichkeiten für den Einsatz von Lanthanid-dotierten Phosphoren bei völlig freier Wahl von

Sensitizer, Emitter und Wirtstruktur für die Entwicklung einer neuen Generation von warmweißen LEDs mit verbesserter Lumen-Effizienz und CRI.

3.2 Europium dotiertes Yttriumoxid ($Y_2O_3:Eu$)

Yttriumoxid (Y_2O_3) ist eines der besten Wirtsgitter für Eu^{3+} -basierte Phosphormaterialien. Vielversprechende physikalische Eigenschaften haben das Material in den Fokus der Beleuchtungsindustrie gerückt.^[8,25,26,33,34,35] Dazu zählen eine stabile und schmale Rot-Emission bei sehr hoher Quantenausbeute. Zudem handelt es sich um eine hochtemperaturstabile Keramik, die weder giftig noch umweltproblematisch ist. In seiner makroskopischen Form ist $Y_2O_3:Eu$ ein sehr gut untersuchtes und kommerziell erhältliches Material und wird bereits in Leuchtstofflampen als Rotemitter eingesetzt.^[36]

3.2.1 Makroskopische Form

Das farblose, geruchlose, wasserunlösliche Pulver kann technisch sehr einfach aus einer Schmelze aus Y_2O_3 und Eu_2O_3 gewonnen werden. Ein homogeneres Produkt mit besseren optischen Eigenschaften erhält man, wenn zuvor eine Vorläuferverbindung z.B. aus einem Yttrium- und einem Europium-Salz hergestellt wird und diese anschließend kalziniert und gesintert wird. Der Europium-Anteil liegt oft in einem Bereich $< 10\%$.^[37] Ein Röntgenpulverdiffraktogramm des kommerziell erhältlichen makroskopischen Materials wird in Abbildung 6 gezeigt.

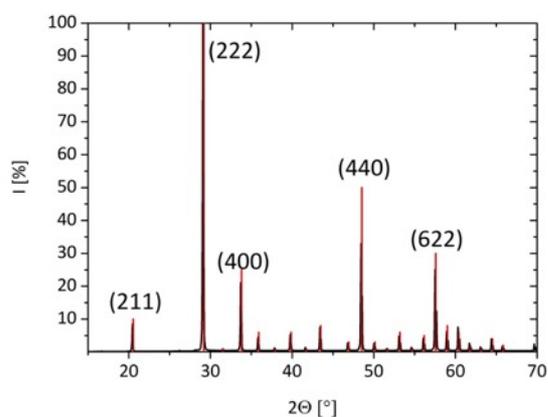


Abbildung 6: Röntgenpulverdiffraktogramm von Eu^{3+} -dotiertem Y_2O_3 in makroskopischer Form und in rot ein Referenzdiffraktogramm von reinem Y_2O_3 (PDF: 1025-1011). Die Reflexe des hoch kristallinen, kubischen Materials sind entsprechend schmal. Das Material ist kommerziell erhältlich und hat einen Europium Anteil von 8 %, welcher die Reflexpositionen minimal zu kleineren Winkeln verschiebt.

3. Einleitung

Die Kristallstruktur ist kubisch, wobei das Yttrium je nach Dotiergrad durch Europium ersetzt ist. Liegt der Ionenradius des Aktivators in derselben Größenordnung wie der des Wirtes, so kann ein Austausch leicht erfolgen. Im Falle von Yttrium und Europium sind es 0.09 bzw. 0.095 nm. Der Austausch führt in diesem Fall zu einer leichten Vergrößerung der Elementarzelle, was sich im Röntgenpulverdiffraktogramm (XRD) von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (Abbildung 6) durch eine Verschiebung der Reflexe zu kleineren Winkeln zeigt.^[5] Das Material ist in der Regel hochkristallin und zeigt folglich sehr schmale Reflexe im XRD. Je höher die Temperaturen im Herstellungsverfahren liegen, desto kristalliner ist das keramische Material. Es ist folglich chemisch und thermisch stabil, sowie unproblematisch für Umwelt und Lebewesen.

Das Wirtsgitter zeigt die stärkste Absorption im UV-Bereich bei ca. 250 nm^[37] und eine weitere Absorption im sichtbaren Bereich bei ca. 470 nm. Das Europium kann bei 393 nm auch direkt angeregt werden. Ein entsprechendes Anregungsspektrum ist in Abbildung 7 dargestellt.

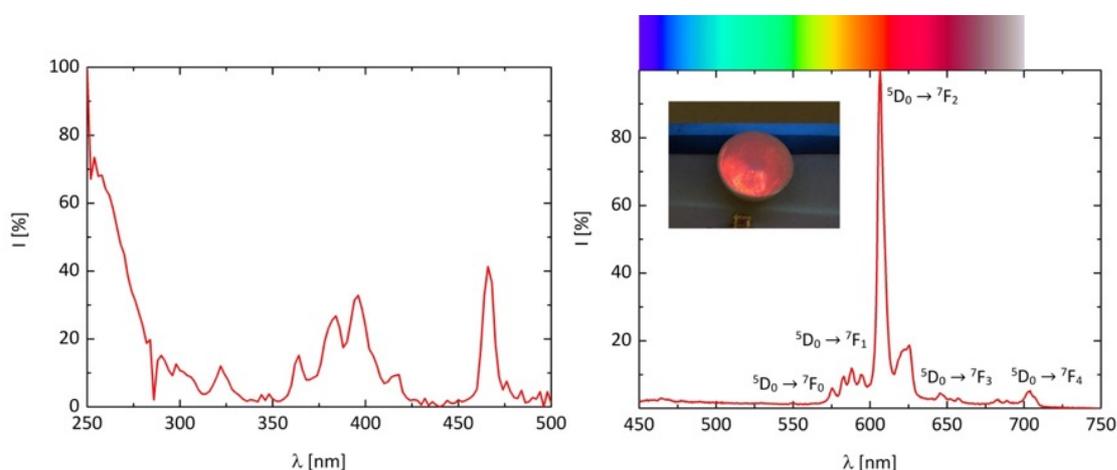


Abbildung 7: Links: Charakteristisches Anregungsspektrum von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$. Das Absorptionsmaximum liegt bei ca. 250 nm, bei 393 nm kann das Eu^{3+} direkt angeregt werden, ein weiterer Peak des Wirtsgitters ist bei 470 nm zu sehen. Rechts: Charakteristisches Emissionsspektrum von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ mit Beschriftung der spektroskopischen Übergänge. Die Emission liegt fast vollständig im Bereich des sichtbaren Lichtes. Eingesetzt ist ein Foto des rot leuchtenden Materials unter einer UV-Lampe. [8]

Die daraus resultierende Emission wird ebenfalls in Abbildung 7 abgebildet. Alle Emissionen gehen beim Europium von dem 5D_0 Level aus.^[5] Sie zeigt ein sehr schmales Maximum bei 607 nm, welches komplett im sichtbaren Spektrum liegt und auf den spektroskopischen $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ Übergang zurückzuführen ist. Das Spektrum weist von diesem Level ausgehend noch weitere schwache Emissionen bei 575 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_0$), 590 nm (5D_0

Durch Herstellung von nanoskaligem $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ kommt es zu Veränderungen der genannten Materialeigenschaften. Daher beschreibt der folgende Abschnitt gesondert die Besonderheiten der nanoskaligen Form.

3.2.2 Nanoskalige Form

Aufgrund der vielseitigen Verwendung und der weiter zunehmenden Bedeutung von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ für optische Anwendungen, konzentriert sich die Forschung momentan stark auf die Entwicklung von nanoskaligem $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$.^[8,25,34,35] Wie bereits in Abschnitt 3.1.3 gezeigt wurde, spielen Größe, Form und Anordnung der Emitter für die LED-Technologie eine entscheidende Rolle. Zudem wird $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ auch zunehmend als Marker in der Nanobiotechnologie^[39] oder als Leuchtmittel für Sicherheitsanwendungen^[33] interessant.

Insbesondere die Kristallstruktur von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ Nanopartikeln ist stark abhängig vom Verfahren, mit dem sie hergestellt wurden. Bei den gängigsten Verfahren werden die keramischen Nanoteilchen bei sehr hohen Temperaturen erzeugt. Dazu zählen die Flammenspray-Pyrolyse,^[40,41] Veraschung^[35,42,43] und Fällungsreaktionen bzw. Sol-Gel-Prozesse mit anschließender Hochtemperaturbehandlung.^[34,44,45,46,47,48] Bei all diesen Prozessen wird in der Regel hochkristallines, kubisches Yttriumoxid erhalten. Des Weiteren wurde von Verfahren berichtet, bei denen monoklines^[41,49,50] Yttriumoxid erzeugt wurde. Dazu zählen die Gasphasen-Kondensation^[50] oder das Laserstrahlverdampfen.^[51] Zuletzt gibt es noch Niedertemperaturverfahren^[39,52,53] ($< 300\text{ °C}$), bei denen das Nanomaterial durch kontrolliertes Wachstum aus einer organischen Lösung gewonnen wird. Diese wird mit Yttrium- bzw. Europium-Salzen als Vorläuferverbindungen versetzt und aus der Mischung durch kontrollierte Führung der Reaktionsbedingungen $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ erzeugt.

Die verschiedenen Herstellungsverfahren haben nicht nur zu verschiedenen kristallographischen Eigenschaften geführt, sondern brachten je nach Methode auch diverse Formen der Nanoteilchen hervor. Dazu zählen nanoskalige Scheiben,^[52] Plättchen,^[53] Stäbchen^[54] oder blütenartige Strukturen.^[55,56] Je nach Anwendung bietet jede Methode ihre Vor- und Nachteile. So werden bei den genannten Hochtemperaturverfahren sehr kristalline Materialien erhalten, die folglich auch sehr gute optische Eigenschaften aufweisen^[45,46,34,54] und sich damit als Phosphor für die Beleuchtungsindustrie eignen. Nachteilig ist allerdings die fehlende Steuerbarkeit für Parameter wie Partikelgröße, Form und

Monodispersität. Aus diesem Grund konnte bisher keines der genannten Hochtemperaturverfahren, die in Abschnitt 3.1.3 beschriebenen Anforderungen der LED-Industrie erfüllen.

Im Gegensatz dazu liefern Niedertemperaturverfahren ($< 300\text{ °C}$) Materialien geringerer Kristallinität mit folglich schwächeren optischen Eigenschaften.^[39,52] Sie bringen dafür jedoch Möglichkeiten mit, Form und Größe der Nanoteilchen exakt einzustellen und diesbezüglich den Anforderungen der Anwendung gerecht zu werden. Solche Nanomaterialien eignen sich hervorragend als Marker für die Nanobiotechnologie, weil sie aus der Lösung heraus dank organischer Liganden direkt weiter funktionalisiert und an Biomoleküle gekoppelt werden können.^[8] Leider sind die optischen Eigenschaften dieser Materialien für die Anwendung als Phosphor noch zu schwach, da sie vor allem eine Quantenausbeute von nur ca. 10 %^[47] aufweisen und die Halbwertsbreite der Emission zu groß ist.

Daher beschäftigt sich diese Dissertation mit der Weiterentwicklung und Optimierung von $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ -Synthesen in organischen Lösungsmitteln. Dabei wird insbesondere Wert auf die Optimierung hinsichtlich der Anforderungen für die LED-Industrie gelegt. Die ersten Ergebnisse wurden bereits in *Nanoscale Advances*^[8] veröffentlicht. Zielsetzung und Vorgehensweise dieser Arbeit werden in Abschnitt 4 detailliert erläutert.

3.2.3 Vor- und Nachteile von $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ als Phosphor

Im Folgenden werden die Anforderungen^[10,57] an einen Phosphor für Beleuchtungsanwendungen explizit aufgelistet:

1. Das Anregungsspektrum muss Banden aufweisen, die mit den Emissionen der blauen LED überlappen.
2. Die Emission muss vollständig im Bereich des sichtbaren Spektrums liegen.
3. Eine hohe Quantenausbeute für die Emissionswellenlänge muss erreicht werden.
4. Die Partikel/Korngröße muss so eingestellt werden können, dass es nicht zu Lichtstreuung kommt.
5. Die Lumineszenz muss chemisch und thermisch bei allen Betriebstemperaturen (bis zu 200 °C) der LEDs stabil sein, sie darf sich auch mit zunehmender Lebensdauer nicht verändern.

6. Die Morphologie des Materials muss sich eignen, um in Silikon oder Epoxyharz gut eingebunden zu werden.
7. Das Material muss preisgünstig sein und möglichst nur in geringen Mengen benötigt werden.
8. Das Material sollte umweltfreundlich und nicht toxisch sein.

Wie zuvor beschrieben besteht auch beim $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ das Problem einer optimalen Anregung im blauen Wellenlängenbereich. Das Material besitzt in diesem Bereich keine Banden im Anregungsspektrum. Einzige Abhilfe schafft hier das in Abschnitt 3.1.3 beschriebene IFRET-Prinzip. Eine UV-Anregung bei ca. 250 nm ist problemlos möglich, da das Wirtsgitter hier eine sehr starke Absorption zeigt.^[44]

Die Emission hingegen erfüllt alle Kriterien, die für einen Phosphor notwendig sind. Sie liegt fast komplett im Bereich des sichtbaren Lichtes und hat eine Halbwertsbreite von < 40 nm. Die Quantenausbeute ist in hoch kristalliner Form sehr gut.^[38] Zudem sind Material und Lumineszenz chemisch und thermisch extrem stabil. Letztere verändert sich auch nicht durch Alterung.

Die Morphologie des Materials kann so eingestellt werden, dass es nicht zu Streuungen kommt. Für eine Verwendung mit der IFRET-Technik müssen allerdings noch Wege gefunden werden, die genauen Vorgaben bezüglich Form und Größe im Herstellungsverfahren zu erreichen. Für eine weitere Verarbeitung als Phosphor ist das Material gut geeignet.

Bei $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ handelt es sich um ein nicht toxisches und für die Umwelt unproblematisches Material, was auf die hohe chemische Stabilität zurückzuführen ist. Seltene Erden sind in der Regel sehr teure Materialien. Dank der sehr effizienten Rotemission wird $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ aber nur in sehr geringen Mengen benötigt, was sich wiederum positiv auf die Kosten auswirkt. Ein geeignetes Herstellungsverfahren, insbesondere für industrielle Großmengen, muss noch gefunden werden. Dazu muss auch geklärt werden, welche Anforderungen das Material für den geplanten Einsatz ganz konkret erfüllen muss.

3.3 Kern-Schale-Strukturen von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$

Aufgrund der schwächeren Emission von Nano- $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ gegenüber dem makroskopischen Material, befasst sich die Forschung mit der Entwicklung von Nano-Kern-Schale-Strukturen des $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$.^[39,58,59] Ziel ist die Verbesserung der optischen Eigenschaften durch passive Schalen, die dem Eu^{3+} Emitter eine verbesserte Wirtsstruktur im Kern bieten und die Fluoreszenzlöschung an der Partikeloberfläche verhindern. Hierfür wäre vor allem eine $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}@\text{Y}_2\text{O}_3$ Kern-Schale-Struktur interessant. Aber auch andere Konstellationen wie z.B. $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}@\text{SiO}_2$ sind denkbar.

Für viele andere Materialien wie Halbleiternanopartikel^[60] oder *Upconversion*-Nanopartikel^[61,62] konnte eine Verbesserung der optischen Eigenschaften durch eine passive Schale bereits gezeigt werden.^[63]

3.3.1 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}@\text{SiO}_2$

Für Beleuchtungsanwendungen spielen Monodispersität und exakte Form und Größe der Emitter-Nanopartikel eine entscheidende Rolle, um eine gute Leuchteffizienz, hohe Auflösungen, große Packungsdichten und eine niedrige Lichtstreuung zu erreichen.^[64] Silika-Nanopartikel (SiO_2) lassen sich sehr gut mittels Stöber-Prozess^[65] herstellen. Dabei kann über die Reaktionsbedingungen die Größe und Form viel exakter beeinflusst werden als es bei anderen Nanopartikeln möglich ist. Aus diesem Grund wurde sich mit Kern-Schale-Strukturen aus $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ und SiO_2 beschäftigt,^[64,66,67] um die Vorteile beider Materialien miteinander zu kombinieren. Silika ist zudem ein optisch transparentes, chemisch sehr stabiles und kostengünstiges Material.

Wang *et al.*^[64] beschäftigten sich mit der Synthese von $\text{SiO}_2@\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ Kern-Schale Nanopartikeln. Zunächst wurde ein Silika-Kern mittels Stöber-Prozess durch Hydrolyse und Kondensation von Tetraethylorthosilikat (TEOS) hergestellt. Dieser wurde anschließend in einem weiteren Sol-Gel-Prozess mit einem Yttrium bzw. Europium Vorläufer beschichtet und schließlich bei 600 °C kalziniert. Mit diesem Verfahren konnten die gewünschten sphärischen und monodispersen Strukturen erfolgreich hergestellt werden. Durch die Wahl von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ als Schale wurde ebenfalls eine sehr gute Lumineszenz gemessen. Allerdings lagen die Partikelgrößen bei ca. 500 nm, wodurch die Lumineszenz aufgrund

der viel größeren Materialmenge bzw. größeren Anzahl an kristallin eingebauten Emittern mit wesentlich kleineren Nanoteilchen nicht vergleichbar ist.

Fu *et al.*^[66] stellten ebenfalls $\text{SiO}_2@\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ Strukturen mit einem ähnlichen Verfahren her. Sie fügten zusätzlich noch eine weitere Silika-Schale hinzu, sodass eine $\text{SiO}_2@\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}@\text{SiO}_2$ Kern-Schale-Schale-Struktur vorlag. Ziel war eine zusätzliche Stabilisierung bzw. Fixierung der Struktur insbesondere unter thermischer Belastung durch eine weitere Silika-Schale. Die Messung der Lumineszenz zeigte jedoch, dass sowohl die Kern-Schale-Struktur als auch die Kern-Schale-Schale-Struktur eine schlechtere Emission zeigten als die reinen $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ Kerne.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Strukturen mit Silika zwar in der Lage sind die Morphologie der $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ Emitter zu verbessern, die Emission bzw. Quantenausbeute dadurch jedoch verringert wird, was für optische Anwendungen nicht zielführend ist.

3.3.2 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}@\text{Y}_2\text{O}_3$

Zur Verbesserung der optischen Eigenschaften von nanoskaligem $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ steht die Entwicklung von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}@\text{Y}_2\text{O}_3$ Kern-Schale-Strukturen im Fokus. Erste Ansätze hierzu wurden bereits veröffentlicht.^[68,69,67,70]

Singh *et al.*^[68,69] stellten durch Fällung der Vorläuferverbindungen aus einer Flüssigkeit mit anschließender Kalzination eine Kern-Schale-Struktur her. Allerdings konnte für das Produkt keine verbesserte Lumineszenz gemessen werden. Dies wurde dadurch begründet, dass das Produkt für gute optische Eigenschaften bei sehr hohen Temperaturen (500-900 °C) gesintert werden muss und es dadurch zu einer Diffusion der Eu^{3+} Ionen aus dem Kern in die Schale kommt.

Die Gruppe von Bohus *et al.*^[67] untersuchte verschiedene Kombinationen von Kern-Schale Nanopartikeln. Sie stellten durch eine Fällungsmethode unter anderem $\text{Y}_2\text{O}_3@\text{Eu}_2\text{O}_3$ und $\text{Y}_2\text{O}_3@\text{Eu}_2\text{O}_3,\text{La}_2\text{O}_3$ her und untersuchten die Materialien auf ihre optischen Eigenschaften. Die Partikelgrößen lagen in einer Größenordnung von ca. 100 nm. Durch das Hinzufügen von La^{3+} in die kubische Wirtsstruktur konnte eine Linienaufspaltung der Eu^{3+} Emission beobachtet werden. Eine stärkere Lumineszenz wurde dadurch

jedoch nicht erreicht. Für das System $\text{Y}_2\text{O}_3@\text{Eu}_2\text{O}_3$ wurde ein identisches Spektrum gemessen wie für reines $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$. Auch hier konnte die Lumineszenz nicht signifikant verbessert werden.

Die jüngsten Ergebnisse zum $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}@\text{Y}_2\text{O}_3$ System stammen aus dem Jahr 2021 von Hyun *et al.*^[70] Sie stellten das Material in zwei Stufen aus einer Salzschnmelze her. Dabei wurde neben Eu-dotierten Kernen auch Tb- und Dy-dotierte Kerne hergestellt und mit einer Schale aus Yttriumoxid versehen. Die ca. 100-150 nm großen Partikel und deren bis zu 8 nm großen Schalen konnten mittels REM und TEM gezeigt werden. Interessanterweise wurde für das System $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}@\text{Y}_2\text{O}_3$ eine verbesserte Lumineszenz und Quantenausbeute gemessen, während dies bei den entsprechenden Systemen mit Tb und Dy nicht der Fall war. Begründet wurde dieses Ergebnis durch die Abhängigkeit der Lumineszenz einzelner Emitter vom Aufbau der Nanopartikel und vor allem der kristallographischen Umgebung der Emitter. Somit scheint die Eu^{3+} Lumineszenz eine stärkere Abhängigkeit von der Umgebung aufzuweisen als die von Tb^{3+} oder Dy^{3+} .

Es lässt sich zusammenfassen, dass die Entwicklung von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}@\text{Y}_2\text{O}_3$ Kern-Schale-Systemen noch sehr weit am Anfang steht und bisher noch kein Durchbruch bezüglich einer signifikant verbesserten Lumineszenz von nanoskaligem $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ zu verzeichnen ist. Des Weiteren konnten in den oben genannten Forschungsarbeiten keine Partikel < 100 nm erzeugt werden, so wie es für LED-Anwendungen erforderlich ist. Es muss daher nach weiteren Wegen gesucht werden, auch sehr kleine $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ Nanoteilchen mit einer passiven Schale zu versehen. Diese Fragestellung wird in der vorliegenden Arbeit daher weitergehend untersucht.

4. Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung eines geeigneten Herstellungsverfahrens für rot-emittierende $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ Nanopartikel, die den Anforderungen für die Anwendung als LED-Phosphor mittels IFRET-Technologie gerecht werden.

4.1 Entwicklung einer einfachen Synthese für $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ Nanopartikel

Zunächst soll durch eine umfassende Literaturrecherche zu den Herstellungsmöglichkeiten von nanoskaligem $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ der Stand der Technik ermittelt und darauf basierend ein Verfahren ausgesucht werden, welches mit der technischen Infrastruktur und den Kompetenzen des Fraunhofer-CAN reproduziert werden kann. Dies dient als Ausgangspunkt für die Entwicklung eines eigenen Herstellungsverfahrens, bei dem der Fokus auf der Optimierung der Produkteigenschaften für die Verwendung als LED-Phosphor liegt.

Für das vorgeschlagene Herstellungsverfahren sind im nächsten Schritt die Reaktionsparameter genau zu untersuchen. Dazu zählen in erster Linie die Reaktionstemperatur und die Reaktionszeit. Zudem soll der Einfluss verschiedener Konzentrationsverhältnisse von Vorläuferverbindungen, Liganden und Lösungsmittel auf das Endprodukt bestimmt werden. Des Weiteren sollen aus anderen Nanopartikelsynthesen bekannte Liganden eingesetzt und deren Einfluss auf die Morphologie des Produktes evaluiert werden. Abschließend ist der Einfluss des Eu^{3+} Gehaltes auf die Lumineszenz des Produktes zu untersuchen und mit den Ergebnissen anderer Verfahren aus der Literatur zu vergleichen.

Da die optischen Eigenschaften von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ stark von der Temperatur des Herstellungsverfahrens abhängig sind, ist zu untersuchen, inwiefern sich die Lumineszenz des Materials bei Temperaturen bis zu $900\text{ }^\circ\text{C}$ verändert. Dazu sollen Messreihen in Schritten von $100\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt werden. Zudem ist von großer Bedeutung wie sich die Morphologie des Materials bei den verschiedenen Temperaturschritten verändert und ob das Material seine nanoskalige Form behält.

Im nächsten Schritt soll die Skalierbarkeit des vorgeschlagenen Herstellungsverfahrens überprüft und evaluiert werden. Ziel ist die Herstellung von ca. 1 g des $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$

Nanomaterials pro Batch. Diese Menge wird mindestens benötigt für die weitere (externe) Untersuchung des Materials und Prüfung der Tauglichkeit als LED-Phosphor.

Darüber hinaus soll neben Eu^{3+} auch Tb^{3+} in das Y_2O_3 -Wirtsgitter eingebaut werden. Dies soll sowohl als einzelner Emitter als auch in Form einer Co-Dotierung erfolgen. Die optischen Eigenschaften dieser Materialien sind zu charakterisieren. Zudem soll untersucht werden, ob sich durch die Co-Dotierung mit Terbium die Anregung des Materials zu größeren Wellenlängen verschieben lässt. Folglich ist von großer Bedeutung, ob ein Energietransfer vom Tb^{3+} auf das Eu^{3+} beobachtet werden kann.

Alle vorgestellten Produkte dieser Arbeit sollen mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) und optischer Spektroskopie charakterisiert werden.

4.2 Entwicklung einer Synthese für $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}@\text{Y}_2\text{O}_3$ Kern-Schale Partikel

Zur Verbesserung der optischen Eigenschaften der $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ Nanoteilchen sollen mögliche Verfahren für das Aufbringen einer Schale aufgezeigt werden. Dazu ist zunächst eine umfangreiche Literaturrecherche durchzuführen und der Stand der Technik zu ermitteln. Hieraus sollen dann kompatible Verfahren für die Verschalung der zuvor hergestellten $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ Nanoteilchen vorgeschlagen und getestet werden. Dabei stehen die Materialien Silika (SiO_2) und Yttriumoxid (Y_2O_3) im Fokus dieser Arbeit.

5. Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden werden die Ergebnisse dieser Arbeit aufgeführt und diskutiert. Abschnitt 5.1 beginnt mit der Entwicklung eines Herstellungsverfahrens für $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ Nanoteilchen und der Untersuchung der dazugehörigen Reaktionsparameter. Anschließend wird in Abschnitt 5.2 die Skalierung der Synthese vorgestellt. Abschnitt 5.3 befasst sich dann mit der Co-Dotierung mit Terbium und Abschnitt 5.4 mit der thermischen Behandlung der Materialien. Schließlich werden in Abschnitt 5.5 die Experimente zu den Kern-Schale Systemen vorgestellt.

5.1 Entwicklung eines neuen Herstellungsverfahrens für $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ Nanoteilchen für LED-Anwendungen

Wie bereits im Theorieteil vorgestellt, sind für $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ Nanoteilchen schon verschiedene Herstellungsverfahren untersucht und etabliert worden. Die Materialanforderungen für die Verwendung in warmweißen LEDs mit IFRET-Technologie erfüllen jedoch nur die wenigsten Produkte aus den genannten Herstellungsverfahren. Für die eigenen Entwicklungen wurde daher ein Verfahren vorgeschlagen, bei dem das Wachstum der Teilchen sehr gut gesteuert bzw. beeinflusst werden kann. Dies ist bei Nanopartikelsynthesen in organischen Lösungsmitteln, die über einen längeren Zeitraum ablaufen besser möglich als bei sehr schnellen Hochtemperaturverfahren, wie z.B. Pyrolyse oder Veraschung. Zudem gibt es am Fraunhofer-CAN bereits Expertise in diesem Bereich und eine optimale technische Ausstattung für solche Synthesen in organischen Lösungsmitteln.

Als Basis für die Entwicklungen dieser Arbeit diente das im Jahr 2005 von Wang *et al.*^[52] veröffentlichte Verfahren zur Herstellung von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ Nanoteilchen. Über das präsentierte Verfahren lassen sich allerdings nur Nanopartikel mit vergleichsweise schlechten optischen Eigenschaften darstellen. Sie setzten Yttrium(III)- bzw. Europium(III)carbonat-Hydrat als Vorläuferverbindungen ein, lösten diese über Nacht bei 60 °C in Ölsäure auf und mischten einen Teil dieser Lösung anschließend mit Oleylamin. Das Gemisch wurde für 2-4 Stunden bei 230-260 °C erhitzt und dabei die Vorläufer zu den Oxiden umgesetzt. Nach der Reaktion wurde Trioctylphosphinoxid (TOPO) hinzugegeben und das Produkt nach dem Abkühlen mit Methanol gefällt und per Zentrifugation abgetrennt. Erhalten wurden ca. 4-15 nm große, durch Liganden stabilisierte Nanoteilchen in Toluol. Mit einer

Quantenausbeute von nur 2.6 % sind diese allerdings für optische Anwendungen kaum brauchbar.

Zunächst wurde versucht diese Ergebnisse nach der zuvor beschriebenen Methode zu reproduzieren. Dabei fiel allerdings bereits im ersten Schritt auf, dass sich die Carbonat-Vorläufer kaum durch Rühren über Nacht in Ölsäure bei 60 °C lösen lassen. Dies wurde für Yttrium- bzw. Europiumcarbonat verschiedener Hersteller festgestellt. Dennoch wurde mit der trüben Suspension nach der Vorschrift von Wang *et al.*^[52] weitergearbeitet und schließlich ein Produkt erhalten, welches im Folgenden charakterisiert wird. In Abbildung 9 sind eine TEM-Aufnahme und ein Röntgenpulverdiffraktogramm des Produktes dargestellt.

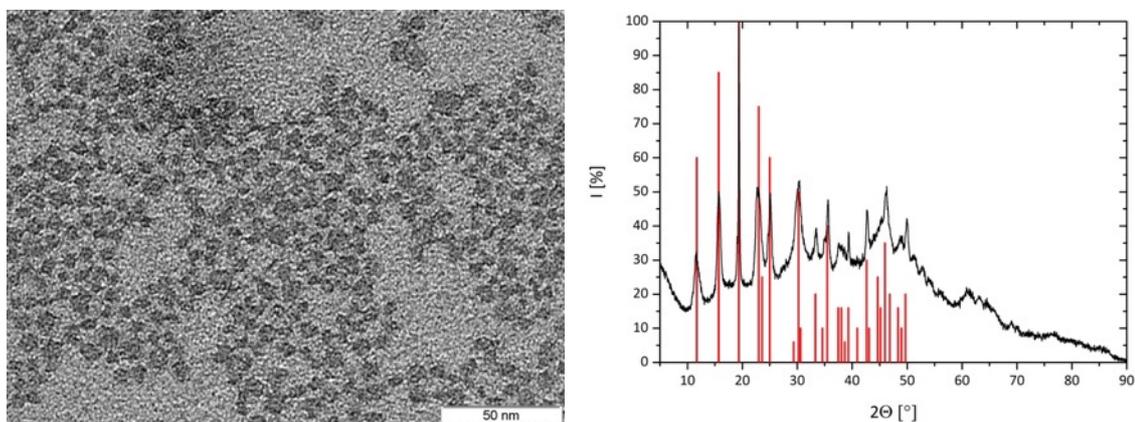


Abbildung 9: TEM-Aufnahme und Röntgenpulverdiffraktogramm der reproduzierten Synthese. Es sind ca. 5 nm große Partikel mit unregelmäßigen Formen zu sehen. Im XRD sind passende Reflexe von Yttrium(III)carbonat-Hydrat (PDF: 00-025-1010) zu sehen. Charakteristische Reflexe von Yttriumoxid sind nicht zu sehen.

Die TEM-Aufnahme zeigt zwar mit der Vorlage vergleichbare Nanoteilchen, jedoch sind im Röntgenpulverdiffraktogramm keine charakteristischen Reflexe von Y_2O_3 zu erkennen. Daraus lässt sich ableiten, dass die Vorläufer anscheinend gar nicht zu Y_2O_3 umgesetzt, sondern lediglich in ihrer Form verändert wurden. Daher konnte mit dem vorliegenden Ansatz nicht weitergearbeitet werden und die Syntheseführung wurde grundlegend neu erarbeitet.

Mit dem Ziel eine schnellere und besser umzusetzende Reaktion zu entwickeln, wurde zunächst nach einer Alternative für die Carbonat-Vorläufer gesucht. Da die entsprechenden Chloride schon vielseitig bei den Synthesen anderer seltenerd-dotierten

Nanopartikeln eingesetzt werden, lag es nahe, diese auch für $Y_2O_3:Eu$ zu nutzen. Yttrium(III)chlorid-Hexahydrat und Europium(III)chlorid-Hexahydrat konnten wesentlich leichter unter Vakuum und Abspaltung von Chlorwasserstoff umgesetzt werden als die entsprechenden Carbonate. Hierfür war nur eine Reaktionszeit von einer Stunde bei 100 °C nötig. Zudem konnte durch Zugabe von 1-Octadecen die Menge an Ölsäure auf ein Minimum reduziert werden, um eine bessere Form der Teilchen zu erhalten.

Da die neue Synthese möglichst wenig zeitaufwändig sein sollte, wurden die entsprechenden Mengen für den zuvor beschriebenen Reaktionsschritt so zusammengestellt, dass der weitere Reaktionsverlauf in Form einer Eintopfsynthese fortgeführt werden kann, in dem alle weiteren Reagenzien ohne eine zwischenzeitliche Aufreinigung nach und nach hinzugegeben werden können. Somit musste für den nächsten Schritt nur noch das Lösungsmittel Oleylamin hinzugegeben, kurz entgast und anschließend die Temperatur auf 300 °C unter Stickstoff-Atmosphäre gebracht werden. Nach der Reaktionszeit von einer Stunde konnte das Produkt nach dem Abkühlen auch mit unbedenklichem Ethanol gefällt werden, statt hierfür giftiges Methanol zu nutzen, wie ursprünglich beschrieben. Das Produkt wurde durch Waschen und Zentrifugieren gewonnen. Der komplette Reaktionsverlauf kann innerhalb eines Tages durchgeführt werden und wird in Abbildung 10 grafisch dargestellt.



Abbildung 10: Vereinfachter und schneller Syntheseweg für die Herstellung von $Y_2O_3:Eu$ 10 % Nanoteilchen mittels Eintopfsynthese in organischem Lösungsmittel. Die Vorläufer werden im ersten Schritt in Ölsäure und 1-Octadecen unter Vakuum bei 100 °C umgesetzt und reagieren in einem zweiten Schritt in Oleylamin bei 300 °C unter Stickstoffatmosphäre zu dem gewünschten Produkt.

Die aus dieser grundlegend überarbeiteten Synthese erhaltenen $Y_2O_3:Eu$ Nanoteilchen sollen im Folgenden im Detail charakterisiert werden. Ein Großteil dieser Ergebnisse wurden bereits 2022 in *Nanoscale Advances*^[8] veröffentlicht.

TEM-Aufnahmen von dem erhaltenen Produkt in Cyclohexan sind in Abbildung 11 dargestellt. Es sind sphärische Nanoplättchen mit einem Durchmesser von 13.8 nm zu

sehen, welche sehr gut von den Oleylamin/Ölsäure Liganden stabilisiert werden und sich separiert voneinander auf dem TEM-Grid flächig anordnen. Durch Variation des Lösungsmittels kann zudem die Ausrichtung der Plättchen beeinflusst werden. In organischen Lösungsmitteln lassen sich die Teilchen sehr gut dispergieren. Dadurch kommt es zu einer breiten Verteilung der Plättchen in horizontaler Ausrichtung auf dem TEM-Grid (Abbildung 11 links). Die Ober- bzw. Unterseite der Teilchen kann sehr gut betrachtet werden.

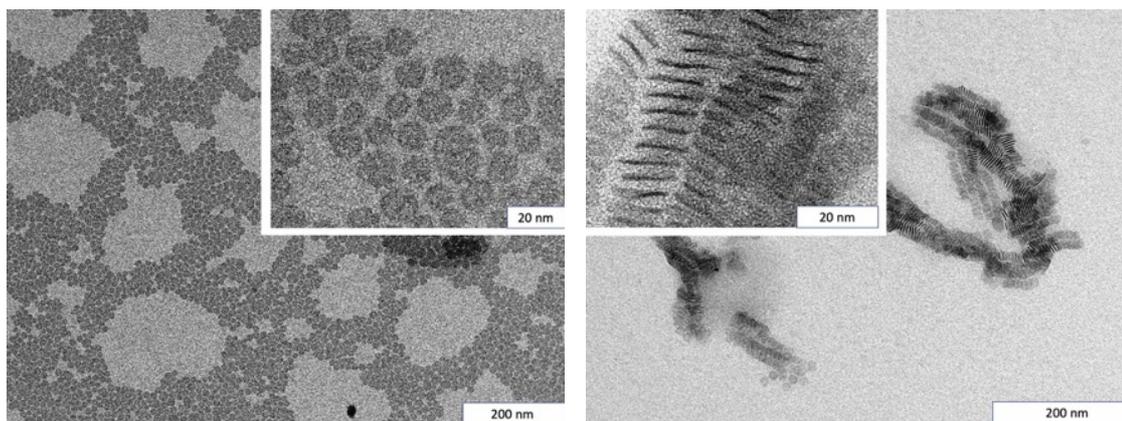


Abbildung 11: TEM-Aufnahmen der Y₂O₃:Eu 10 % Nanoteilchen aus der neu entwickelten Synthese in zwei verschiedenen Orientierungen. Links: In Cyclohexan ordnen sich die Teilchen horizontal nebeneinander auf dem TEM-Grid an. Rechts: In einer Mischung aus Ethanol/Cyclohexan (1:1) ordnen sich die Teilchen vertikal in Strängen auf dem TEM-Grid an. Die Nanoplättchen haben einen Durchmesser von 13.8 nm ± 3.7 nm und eine Dicke von ca. 2-3 nm. [8]

Wird das Lösungsmittel polarer, so minimieren die Teilchen ihre Oberfläche und orientieren sich in vertikal länglichen Packungen orthogonal zur Betrachtungsebene. In Abbildung 11 rechts sind die Teilchen in einem Gemisch aus Ethanol und Cyclohexan (1:1) dispergiert. Dadurch war es möglich, die Teilchen in ihrer Seitenansicht zu betrachten und die Dicke von ca. 2-3 nm abzuschätzen.

Ein Röntgenpulverdiffraktogramm ist in Abbildung 12 dargestellt. Zu sehen sind charakteristische Reflexe von kubischem Yttriumoxid, die sehr gut zu der gezeigten Referenz aus der Kristallstrukturdatenbank passen. Gleichzeitig sind einige Abweichungen zu vermerken. Europium hat einen größeren Atomradius als Yttrium, wodurch die Gitterabstände durch die Dotierung leicht vergrößert werden. Der Bragg-Gleichung folgend, zeigt sich dies in einer Verschiebung der Reflexe zu kleineren Winkeln im XRD. Die Abwesenheit einiger schwacher Reflexe ist auf die Morphologie der Teilchen zurückzuführen. So sind in sehr dünnen Nanoteilchen nur wenige Gitterebenen für Reflektionen

verfügbar. Zudem führt die niedrige Synthesetemperatur von 300 °C bei keramischen Materialien oft zu einer schwach ausgeprägten Kristallinität bzw. einer verzerrten Elementarzelle. Die Reflexe weisen eine für Nanoteilchen charakteristische Verbreiterung auf, die durch eine Verzerrung der obersten Atomlagen zustande kommt und aufgrund der sehr kleinen Größe der Teilchen eine signifikante Auswirkung auf die Auslöschung der Reflexe im XRD hat. Der Reflex bei $2\theta = 29^\circ$ erscheint aufgrund seiner Schulter zu größeren Winkeln als Superposition der (222) und der (400) Ebene.

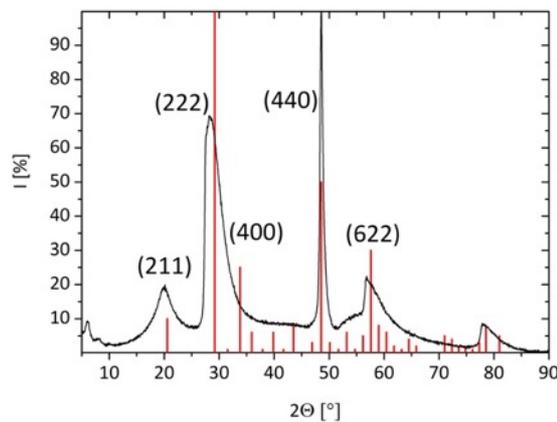


Abbildung 12: Röntgenpulverdiffraktogramm der hergestellten $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 10 % Nanoteilchen. Es sind charakteristische Reflexe für Yttriumoxid (PDF: 1025-1011) zu sehen, die aufgrund der Dotierung mit Europium eine leichte Verschiebung zu kleineren Winkeln aufweisen. Die unterschiedlichen Reflexbreiten weisen auf verschiedene Ausprägungen der einzelnen Gitterebenen hin, was die Plättchen Struktur der Nanoteilchen bestätigt. [8]

Außerdem ist zu sehen, dass die Reflexbreiten untereinander stark variieren. Dies bestätigt die bereits im TEM gezeigte Plättchen Struktur. Um die Ausrichtung der Kristallstruktur innerhalb der Plättchen zu analysieren, wurden die Halbwertsbreiten der intensivsten Reflexe (211), (222), (440) und (622) gemessen und daraus mittels Scherrer-Gleichung (1) die entsprechenden Schichtdicken berechnet.

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (1)$$

In Gleichung (1) ist L die Kristallitgröße, K = Scherrer-Konstante (ca. 1 für sphärische Nanoteilchen), λ = Wellenlänge der Röntgenstrahlung (0.154 nm), β = Halbwertsbreite des Reflexes (FWHM) im Bogenmaß, θ = Einfallswinkel der Röntgenstrahlung im Bogenmaß.

Demnach ergaben sich für die zuvor genannten Ebenen Schichtdicken von 2.68 nm, 2.84 nm, 9.68 nm und 1.72 nm. Folglich liegt die Ebene (440) mit dem schmalsten Reflex entlang der langen Kante der Plättchen, während dies bei den anderen Ebenen mit wesentlich breiteren Reflexen nicht der Fall ist.

Das Emissionsspektrum der Nanoplättchen (Abbildung 13 links) zeigt eine starke Rot Emission bei 607 nm und 622 nm, welche durch den $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ Übergang hervorgerufen wird. Weitere Emissionen sind bei 575 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_0$), 590 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$), 650 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_3$) und 702 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_4$) zu sehen. Im Vergleich zu makroskopischem $Y_2O_3:Eu$ ist eine Linienaufspaltung des $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ Übergangs zu beobachten. Diese wird durch die extrem dünne Struktur der Nanoplättchen hervorgerufen. Bei Schichtdicken von nur 2-3 nm kommt es zu einer kristallografischen Verzerrung und es ergibt sich automatisch eine weniger einheitliche Umgebung des Eu^{3+} Emitters. Etwa 30 % der (440)-Ebenen sind Oberflächenebenen. Atome in solchen Schichten haben in der Regel eine geringe Symmetrie und eine andere elektronische Umgebung, was sich in der Form des Emissionsspektrums widerspiegelt.

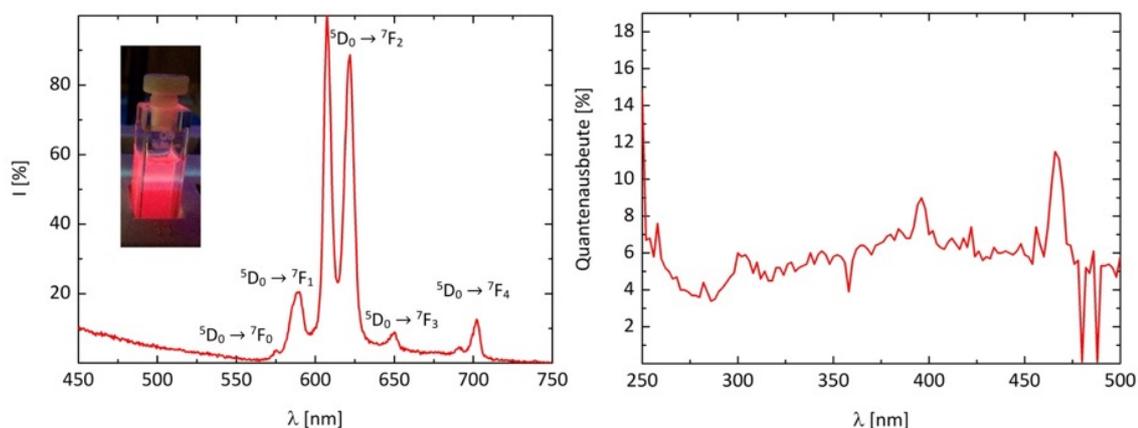


Abbildung 13: Emissionsspektrum mit Foto der Küvette unter UV-Licht und Quantenausbeute der hergestellten $Y_2O_3:Eu$ 10 % Nanoteilchen. Links: Das Emissionsspektrum zeigt eine starke Rotemission bei 607 und 622 nm unter Anregung des Wirtsgitters bei 273 nm. Gegenüber hochtemperatur-behandeltem $Y_2O_3:Eu$ ist eine Linienaufspaltung zu beobachten, welche auf eine verzerrte Kristallstruktur durch die zweidimensionale Geometrie der Nanoteilchen zurückzuführen ist. Rechts: Quantenausbeute des Materials in % bei verschiedenen Anregungswellenlängen zwischen 250-500 nm. Das Maximum wurde bei ca. 250 nm (ca. 15 %) gefunden, weitere Maxima sind bei 393 nm (9 %) und 470 nm (12 %) zu beobachten. [8]

Ebenfalls wurde die Quantenausbeute der intensivsten Emission bei 607 nm in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge in einem Bereich zwischen 250-500 nm gemessen (Abbildung 13 rechts). Es ist zu erkennen, dass der beste Wert im UV-Bereich bei 250 nm

erhalten wurde. Hier beträgt die Quantenausbeute unter Anregung des Wirtsgitters bis zu 15 %. Dieser Wert ist überdurchschnittlich für nanoskaliges $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$, welches bei solch niedriger Temperatur hergestellt wurde. Leider erlaubte der verwendete Messaufbau keine Messungen < 250 nm. Weitere Maxima sind bei 393 nm (9 %) und 470 nm (12 %) zu erkennen. Bei 393 nm lässt sich Eu^{3+} direkt anregen, bei 470 nm handelt es sich um eine weitere Anregung des Wirtsgitters.

Die Untersuchungen bezüglich Reaktionstemperatur, Reaktionszeit, Konzentration und Liganden, die zu dieser erfolgreichen Syntheseführung geführt haben, werden in den folgenden Abschnitten ausgewertet.

5.1.1 Reaktionstemperatur

Zunächst wurde die Reaktionstemperatur näher untersucht, um herauszufinden, ab welcher Temperatur Yttriumoxid gebildet wird und um die Prozesse der Synthese bei verschiedenen Temperaturen besser zu verstehen. Dazu wurde eine Reihenuntersuchung durchgeführt und Synthesen bei 200 °C, 220 °C, 270 °C und 300 °C durchgeführt. TEM-Aufnahmen der erhaltenen Produkte sind in Abbildung 14 dargestellt.

Bei 200 °C bildeten sich noch keine Nanoteilchen, es sind lediglich vereinzelt Kontraste zu erkennen, die auf eine minimale Umsetzung der Vorläufer zu Yttriumoxid hindeuten. Das Material scheint sich bei dieser Temperatur nur schwach zu bilden. Durch Erhöhung der Temperatur auf 220 °C scheint dann die Reaktion zum Produkt hin abzulaufen. Es sind sternförmige Nanoteilchen einer Größe von ca. 25 nm zu erkennen, die vermutlich durch Aggregation von kleineren Partikeln < 10 nm entstanden sind. Bei einer Temperatur von 270 °C sind ähnliche Strukturen erkennbar mit dem Unterschied, dass die Agglomerate aus deutlich größeren Teilchen bestehen. Erst bei 300 °C konnten einzelne sphärische Nanoteilchen erhalten werden.

Bei niedrigeren Temperaturen ist die Keimbildungsphase sehr langgezogen, wodurch es zur Bildung von sehr vielen Keimen kommt. Diese wachsen schließlich so weit, bis das Monomer verbraucht ist und lagern sich im weiteren Reaktionsverlauf zu Agglomeraten zusammen. Je höher die Temperatur gewählt wird, desto schneller setzt die Reaktion ein und desto kürzer die Keimbildungsphase, wodurch weniger Keime entstehen, die

schließlich zu größeren Partikeln heranwachsen. Bei 300 °C ist dieser Schritt sehr gut während der Reaktion zu beobachten. Beim Erreichen der Nukleationsphase sinkt die Temperatur schlagartig um ca. 10 °C ab und die Lösung trübt sich ein. Dies spiegelt den im Vergleich zum Wachstum hohen Energiebedarf in dieser Phase wider. Durch weiteres Wachstum entstehen folglich große und einheitliche Partikel.

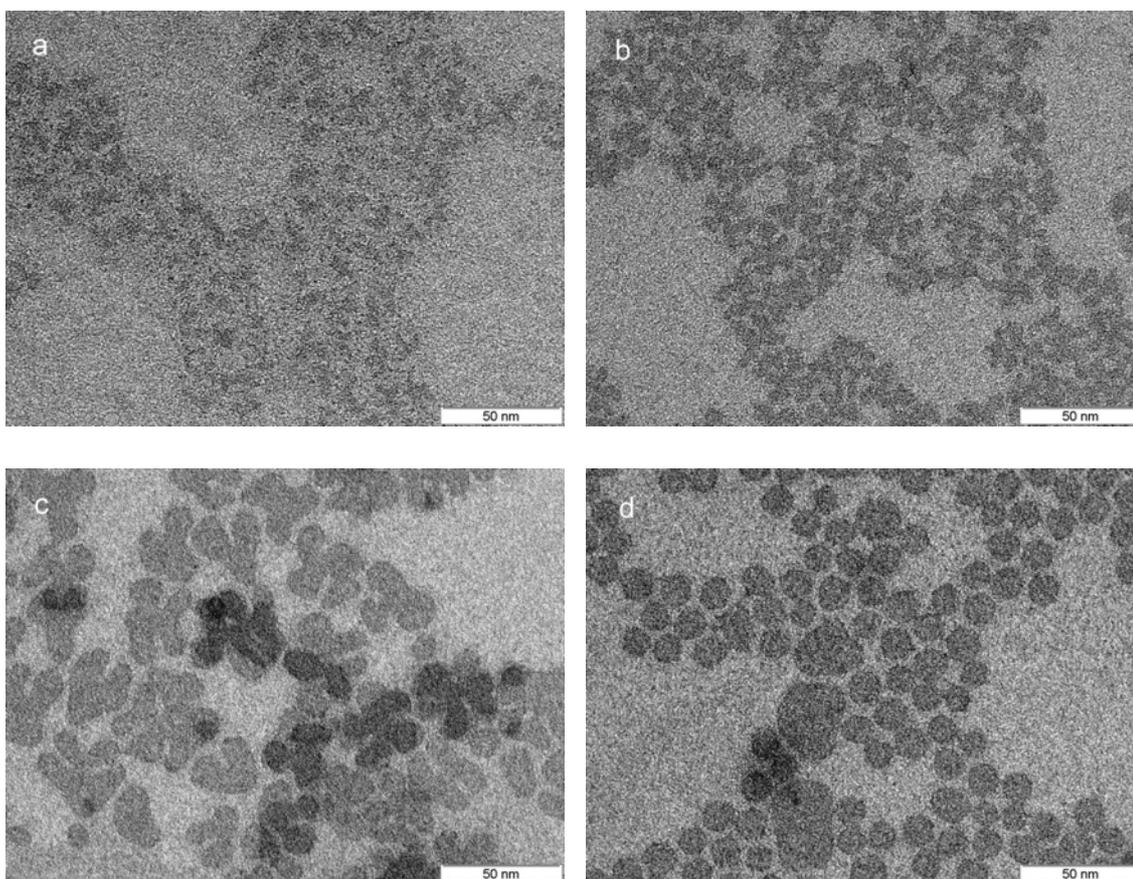


Abbildung 14: TEM-Aufnahmen der Y₂O₃:Eu 10 % Nanoteilchen nach unterschiedlichen Reaktionstemperaturen: (a) 200 °C, (b) 220 °C, (c) 270 °C und (d) 300 °C. Bei 200 °C sind keine einheitlichen Strukturen zu erkennen, bei 220 °C wurden sternförmige Aggregate erhalten, welche bei 270 °C größer ausfielen. Bei 300 °C wurden schließlich sphärische Nanoteilchen erhalten.

Röntgenpulverdiffraktogramme der erhaltenen Produkte bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen sind in Abbildung 15 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass für die Probe bei 200 °C kaum Reflexe gemessen werden konnten. Es sind leichte Ausschläge an den Positionen der charakteristischen Yttriumoxid-Reflexe zu sehen, was die Annahme bestätigt, dass bei 200 °C die Materialumwandlung einsetzt. Bei der 220 °C Probe konnte eindeutig Yttriumoxid festgestellt werden, hier konnten die charakteristischen Reflexe mit signifikanter Intensität gemessen werden. Mit weiter zunehmender Reaktionstemperatur wurden die Reflexe schmaler und intensiver. Die größere Intensität spricht für eine

größere Produktmenge bei höheren Temperaturen, während schmalere Reflexe auf zunehmendes Kristallitwachstum hindeuten.

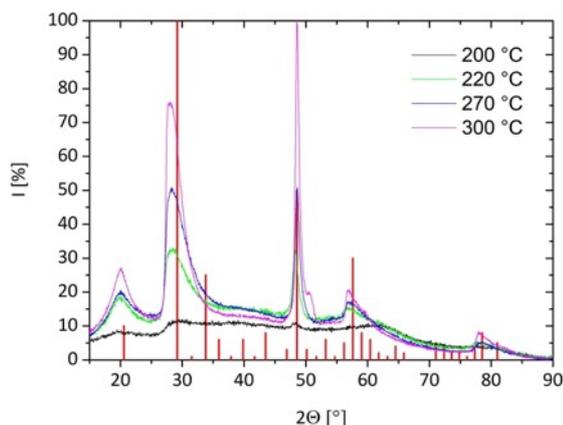


Abbildung 15: Gestapelte Röntgenpulverdiffraktogramme der Y₂O₃:Eu 10 % Nanoteilchen nach unterschiedlichen Reaktionstemperaturen. Bei 200 °C sind noch keine charakteristischen Y₂O₃ Reflexe (PDF: 1025-1011) zu sehen, mit zunehmender Temperatur werden diese intensiver und weisen eine schmalere Halbwertsbreite auf, woraus zunehmendes Materialwachstum zu schließen ist.

Neben der Reaktionstemperatur ist für diese Betrachtungen auch die Reaktionszeit von großer Bedeutung, welche im kommenden Abschnitt behandelt wird.

5.1.2 Reaktionszeit

Zur Untersuchung der Reaktionszeiten wurde ebenfalls eine Reihenuntersuchung durchgeführt. Dabei wurde jeweils bis zur Reaktionstemperatur von 300 °C geheizt und die jeweiligen Ansätze nach 0 Minuten, 20 Minuten, 45 Minuten, 60 Minuten und 120 Minuten wieder auf Raumtemperatur abgekühlt und entsprechend der Vorschrift aufgearbeitet. Die Ergebnisse wurden bereits in *Nanoscale Advances* veröffentlicht.^[8]

In Abbildung 16 sind TEM-Aufnahmen der jeweils erhaltenen Produkte dargestellt. Der Ansatz, der direkt nach dem Erhitzen wieder auf Raumtemperatur abgekühlt wurde, lieferte sehr kleine, kantige Partikel einer Größe von 7.0 nm ± 1.3 nm. Mit zunehmender Reaktionszeit nahmen die Teilchen eine sphärische Form an und vergrößerten ihren Durchmesser zu 11.2 nm ± 1.5 nm bei 20 Minuten Reaktionszeit, 12.2 nm ± 1.7 nm bei 45 Minuten Reaktionszeit und 15.9 nm ± 3.4 nm bei 60 Minuten Reaktionszeit. Während dieser Zeit kam es zu direktem Partikelwachstum durch Verbrauch von Monomer. Bei einer Reaktionszeit von 120 Minuten wurden 27.2 nm ± 5.0 nm große Teilchen erhalten. Hierbei handelt es sich um Aggregate von 1-3 Teilchen der zuvor gebildeten Teilchen.

5. Ergebnisse & Diskussion

Bei Reaktionszeiten > 60 Minuten scheint vorwiegend ein Wachstum der Teilchen durch Zusammenlagerungen und Ostwald-Reifung stattzufinden.

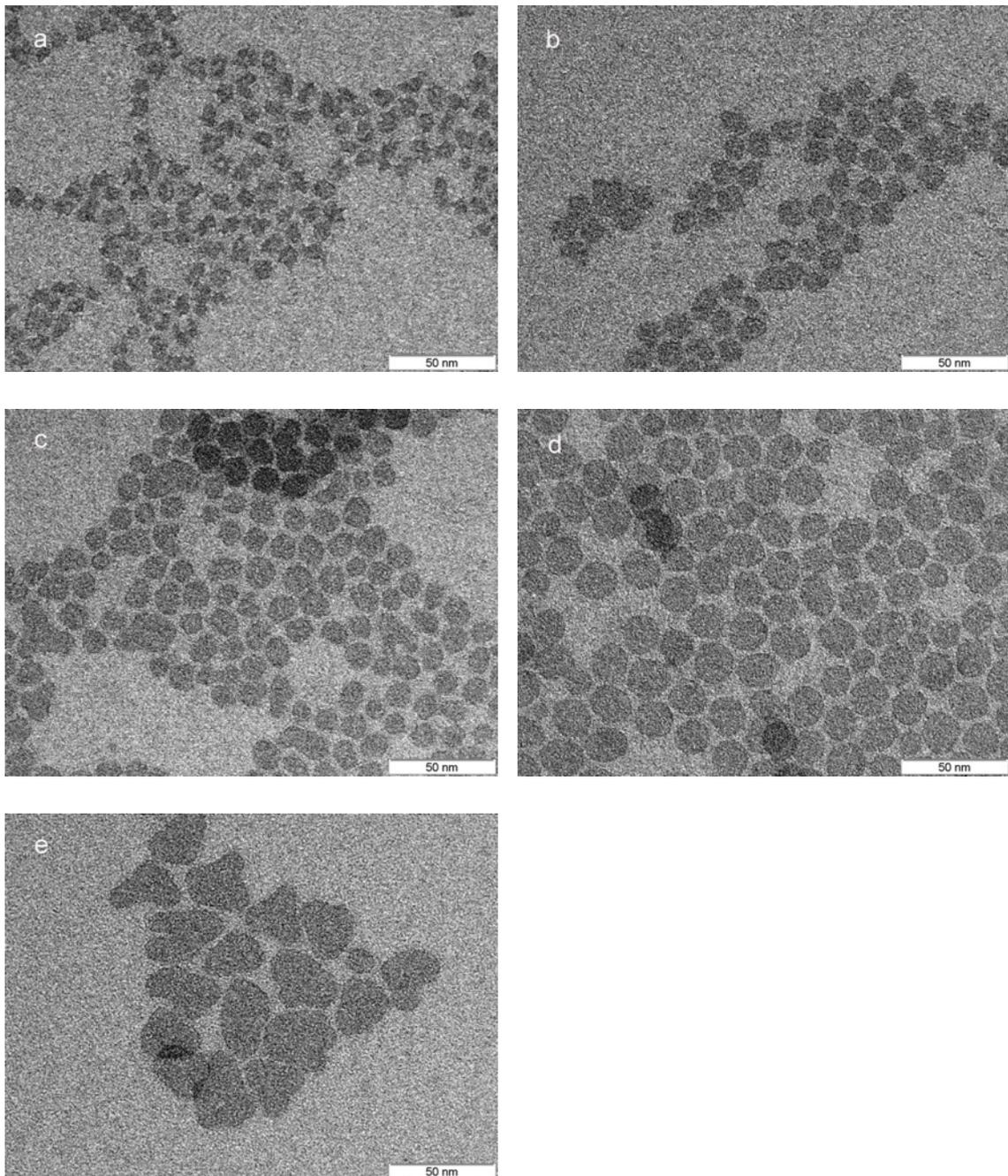


Abbildung 16: TEM-Aufnahmen der $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 10 % Nanoteilchen nach unterschiedlichen Reaktionszeiten bei 300 °C. Während der ersten 60 Minuten fand ein Wachstum der Teilchen statt, während danach Aggregation und Ostwald-Reifung dominierten. (a) 0 min/ $7.0 \text{ nm} \pm 1.3 \text{ nm}$, (b) 20 min/ $11.2 \text{ nm} \pm 1.5 \text{ nm}$, (c) 45 min/ $12.2 \text{ nm} \pm 1.7 \text{ nm}$, (d) 60 min/ $15.9 \text{ nm} \pm 3.4 \text{ nm}$ und (e) 120 min/ $27.2 \text{ nm} \pm 5.0 \text{ nm}$. [8]

Röntgenpulverdiffraktogramme der Ansätze mit verschiedenen Reaktionszeiten sind in Abbildung 17 dargestellt. Auch hier bestätigt das XRD, dass beim direkten Abkühlen des Ansatzes (0 min Reaktionszeit) sehr wenig kristallines Material in Form von sehr kleinen

Partikeln gebildet wurde. Die Reflexe sind kaum zu erkennen, weisen jedoch einen Auschlag bei den charakteristischen Positionen von Yttriumoxid auf. Ab einer Reaktionszeit von 20 Minuten sind klare Reflexe von Yttriumoxid zu erkennen.

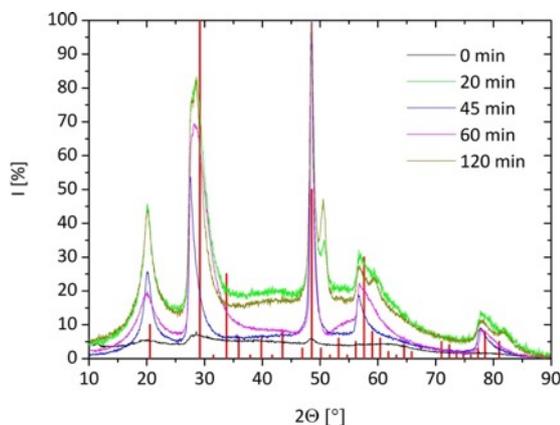


Abbildung 17: Röntgenpulverdiffraktogramme der Nanoteilchen nach unterschiedlichen Reaktionszeiten mit Y_2O_3 Referenz PDF: 1025-1011. Die Reflexe werden bis zu einer Reaktionszeit von 45 Minuten zunehmend schmaler, was für Materialwachstum spricht. Bei längeren Reaktionszeiten sind wieder verbreiterte Reflexe erkennbar, was durch kleinere Partikel und Ostwald-Reifung verursacht werden könnte.

Mit zunehmender Reaktionszeit werden diese schmaler, was das bereits im TEM beobachtete Materialwachstum bestätigt. Für die Proben mit 60 Minuten bzw. 120 Minuten Reaktionszeit wurde hingegen wieder eine Verbreiterung der Reflexe beobachtet. Diese könnten durch kleinere Partikel, die durch Ostwald-Reifung entstehen, hervorgerufen werden.

5.1.3 Konzentration

Um eine bestmögliche Ausbeute zu erhalten, die ausreichende Mengen für die weitere Untersuchung als LED-Phosphor bietet, wurde die Konzentration der Vorläufer Yttrium(III)chlorid-Hexahydrat und Europium(III)chlorid-Hexahydrat erhöht, um die Ausbeute an Produkt zu steigern. Als Standard wurden bisher Ansätze gemacht, die eine Produktmenge von 0.5 mmol lieferten. Daher wurden zunächst Ansätze mit 1 mmol und 2 mmol durchgeführt und die Auswirkungen auf das Produkt untersucht. Entsprechende TEM-Aufnahmen sind in Abbildung 18 dargestellt. Für den 0.5 mmol Ansatz wurden $12.6 \text{ nm} \pm 1.6 \text{ nm}$ große Teilchen erhalten, bei Erhöhung der Vorläuferkonzentration auf 1 mmol wurden leicht größere Teilchen mit $13.8 \text{ nm} \pm 3.7 \text{ nm}$ erhalten. Ansonsten sind zwischen diesen beiden Ansätzen keine nennenswerten Unterschiede zu erkennen. Bei einer Konzentration von 2 mmol kam es zu einer starken Aggregation der Teilchen unter

5. Ergebnisse & Diskussion

Bildung sternförmiger Strukturen mit einer Größe von $33.5 \text{ nm} \pm 3.4 \text{ nm}$. Hieraus lässt sich ableiten, dass die Synthesen mit 50 mL Lösungsmittel bzw. eine Produktkonzentration von 1 mmol das Optimum darstellt. Diese wurde für daher für alle weiteren Experimente beibehalten.

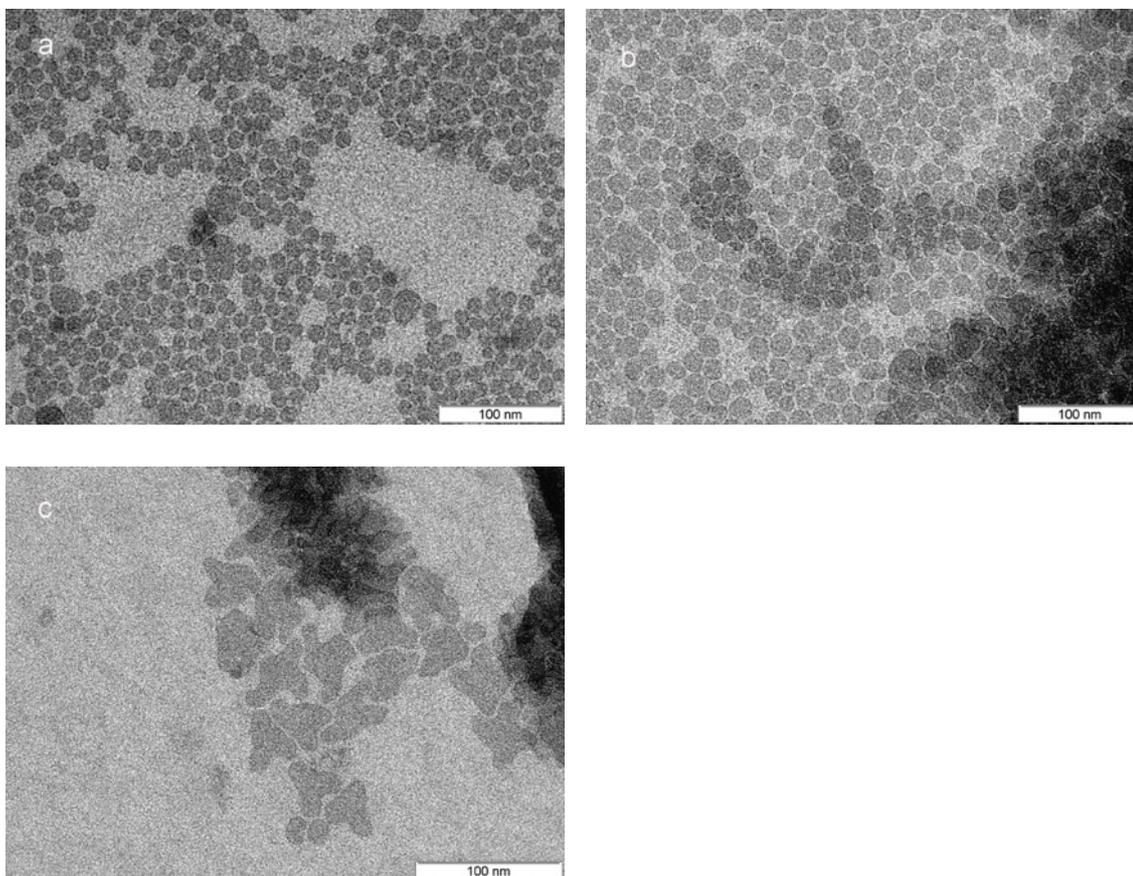


Abbildung 18: TEM-Aufnahmen der erhaltenen Nanoteilchen bei verschiedenen Konzentrationen des Produktes im Kolben: (a) 0.5 mmol, Partikelgröße: $12.6 \text{ nm} \pm 1.6 \text{ nm}$ (b) 1 mmol, Partikelgröße: $13.8 \text{ nm} \pm 3.7 \text{ nm}$ (c) 2 mmol, Partikelgröße: $33.5 \text{ nm} \pm 3.4 \text{ nm}$. Eine Verdopplung von 0.5 mmol auf 1 mmol führte zu einer leichten Vergrößerung der Partikel, bei gleichbleibender Form. Der 2 mmol Ansatz führte zur Bildung von Aggregaten.

Auch mittels Röntgenpulverdiffraktogramm (Abbildung 19) kann die zuvor beschriebene Charakteristik bestätigt werden. Es ist zu erkennen, dass die Diffraktogramme der 0.5 mmol und 1 mmol Ansätze sich kaum unterscheiden, während insbesondere der $2\theta = 29^\circ$ Reflex für den 2 mmol Ansatz deutlich schmaler ausfällt und somit auf größere Teilchen hindeutet.

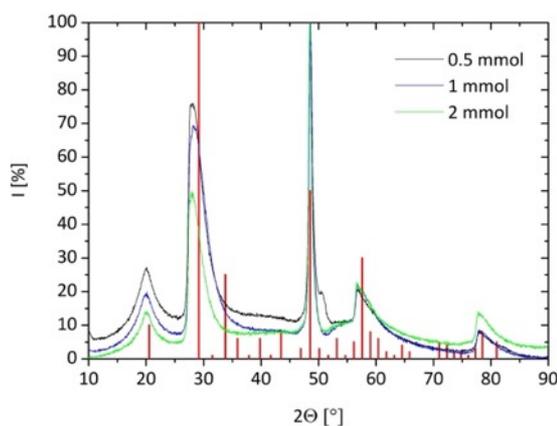


Abbildung 19: Röntgenpulverdiffraktogramme der Nanoteilchen bei verschiedenen Konzentrationen des Produktes nach der Synthese mit Y_2O_3 Referenz PDF: 1025-1011. Die Ansätze mit 0.5 und 1 mmol unterscheiden sich kaum, während der 2 mmol Ansatz schmalere Reflexe zeigt, was auf größere Teilchen hindeutet.

5.1.4 Dotiergrad

Insbesondere für LED-Anwendungen ist eine optimale Lumineszenz und Quantenausbeute der Phosphore von großer Bedeutung. Daher ergab sich die Frage, inwiefern der Eu^{3+} Gehalt der Nanoteilchen die Lumineszenz beeinflusst. Diese Fragestellung wurde für das Material $Y_2O_3:Eu$ bereits häufig an anderer Stelle untersucht.^[39,15,55,56,71,72] Ein Austausch von ca. 10 % von Y^{3+} gegen Eu^{3+} hat sich als Zusammensetzung mit der intensivsten Lumineszenz herausgestellt und wurde daher bereits als Standard für alle vorangegangenen Experimente verwendet. Dennoch sollte für die neu entwickelte Synthese bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen (300 °C) und Produkten mit geringer Kristallinität der Dotiergrad nochmals untersucht werden. Hierfür wurde ebenfalls eine Reihenuntersuchung gemacht und verschiedene Ansätze zwischen 5 % und 30 % Eu^{3+} untersucht.

Ein Röntgenpulverdiffraktogramm der verschiedenen Produkte ist in Abbildung 20 dargestellt. Die Reflexformen der Proben sind größtenteils identisch. Durch den unterschiedlichen Anteil an Eu^{3+} Ionen, welche mit einem größeren Radius die kleineren Y^{3+} Ionen ersetzen, kommt es zu einer leichten Verschiebung der Reflexe zu kleineren Winkeln mit steigender Eu^{3+} Konzentration. Dieser Sachverhalt ergibt sich aus der Bragg-Gleichung. Am deutlichsten ist der Effekt beim Reflex $2\theta = 29^\circ$ zu sehen. Die Spitzen der Reflexe liegen entsprechend der Eu^{3+} Konzentration bei kleineren Winkeln im Vergleich zur gezeigten Referenz für undotiertes Yttriumoxid.

5. Ergebnisse & Diskussion

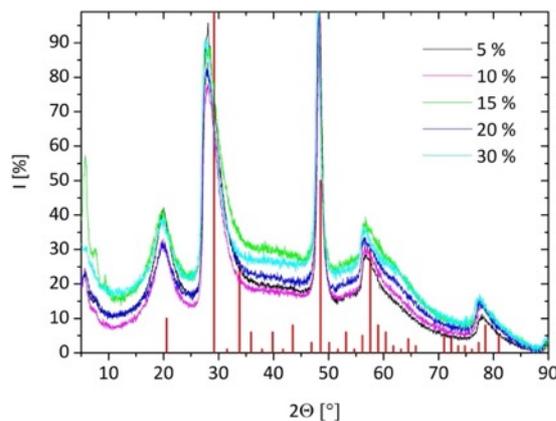


Abbildung 20: Röntgenpulverdiffraktogramme der Nanoteilchen mit verschiedenen Europium-Anteilen und Y₂O₃ Referenz PDF: 1025-1011. Es ist zu erkennen, dass die Reflexposition mit zunehmender Eu³⁺ Konzentration zu kleineren Winkeln verschoben wird.

Die Absorptions- und Emissionsspektren der verschiedenen dotierten Proben werden in Abbildung 21 gezeigt. Um die Intensität der Emission vergleichen zu können wurden die Proben für die Absorption bei 281 nm auf eine optische Dichte von OD = 0.1 eingestellt und anschließend unter Anregung bei dieser Wellenlänge die Emission gemessen.

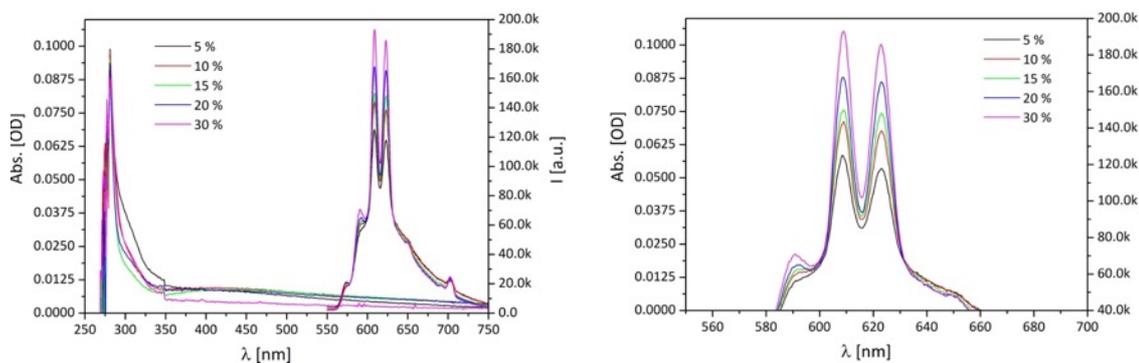


Abbildung 21: Absorptions- und Emissionsspektren der Produkte mit verschiedenen Europium-Anteilen. Die optische Dichte wurde auf OD = 0.1 für die Absorption bei 281 nm eingestellt und anschließend unter Anregung bei dieser Wellenlänge die Intensität der Emission gemessen. Die Vergrößerung rechts zeigt eine stetige Zunahme der Intensität bis zu einem Europium-Anteil von 30 %.

Die Emissionsspektren zeigen einen starken Untergrund, welcher durch das zu Anfang noch verwendete, optisch sehr aktive Lösungsmittel Toluol verursacht wurde. Dieser lässt sich komplett entfernen, wenn die Proben in z.B. in Cyclohexan statt Toluol gemessen werden. Da die Y₂O₃:Eu-Emission wesentlich stärker ist als der Untergrund, eignen sich die vorliegenden Messungen dennoch, um die verschiedenen Intensitäten zu vergleichen. Es ist zu erkennen, dass die Intensität der Emission mit zunehmendem Eu³⁺ Gehalt bis zu 30 % kontinuierlich steigt. Für noch höhere Eu³⁺ Gehalte (40 % und 50 %) konnten keine ausreichenden Emissionen mehr beobachtet werden. Somit lässt sich

abschließend sagen, dass für die teilkristallinen Produkte aus der vorliegenden Synthese bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen (300 °C) eine maximale Emission bei einem Dotiergrad von 30 % erreicht wurde. Dies weicht von den Ergebnissen aus der am Anfang des Kapitels genannten Literatur ab und lässt sich damit begründen, dass die Emissionseigenschaften von hochoverhitzten (> 600 °C) $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ Produkten, wie in den meisten Verfahren hergestellt, grundsätzlich unterschiedlich sein können, da die kristallographische Umgebung der Emitter in hoch kristallinen Produkten anders aufgebaut ist.

5.1.5 Liganden und Lösungsmittel

Bei diesen Untersuchungen sollte herausgefunden werden, inwiefern Liganden und Lösungsmittel die Struktur der Nanoteilchen beeinflussen können. Primäres Ziel war es, die zweidimensionale Struktur der Nanoplättchen in eine möglichst dreidimensionale Struktur zu überführen, in dem durch Liganden das Wachstum der Teilchen so beeinflusst wird, dass es in allen Raumrichtungen gleichermaßen erfolgt. Da sich dadurch auch die räumliche Umgebung des Eu^{3+} Emitters ändert, ist auch mit einer Veränderung der optischen Eigenschaften zu rechnen. Der Anteil an Oberflächenatomen würde sich dabei drastisch verringern.

Bei der vorliegenden Reihenuntersuchung wurde die Synthese wie gehabt (siehe Abschnitt 7) durchgeführt und vor dem Erhitzen auf 300 °C jeweils 0.5 g des zu untersuchenden Liganden hinzugefügt bzw. die Synthese vollständig statt in Oleylamin in dem zu untersuchenden Lösungsmittel durchgeführt. Hierbei kamen bereits aus der Synthese von Quantenmaterialien bekannten Zusätze: Dodecylamin, Trioctylphosphinoxid, Octadecylphosphonsäure, Hexylphosphonsäure, 1-Octadecen und 1-Dodecanol zum Einsatz. Die TEM-Aufnahmen der erhaltenen Produkte sind in Abbildung 22 und die Röntgenpulverdiffraktogramme in Abbildung 23 dargestellt.

- (a) Zunächst wurde das Lösungsmittel Oleylamin gegen Dodecylamin ausgetauscht. Dabei konnten am Reaktionsverlauf kaum Veränderungen beobachtet werden. Lediglich die Reaktionstemperatur musste auf 250 °C herabgesetzt werden, der Siedetemperatur des Lösungsmittels. Außerdem musste das erhaltene Produkt bei > 30 °C gefällt werden, weil sonst der Schmelzpunkt von Dodecylamin nicht mehr erreicht wird und das Lösungsmittel in den festen Aggregatzustand

übergeht. Das Ergebnis fällt ähnlich aus im Vergleich zur Standardsynthese, es sind kleinere Nanoplättchen einer Größe von $7.4 \text{ nm} \pm 1.6 \text{ nm}$ erhalten worden, was auf die niedrigere Reaktionstemperatur zurückzuführen ist. Das XRD zeigt die charakteristischen Reflexe für Yttriumoxid, wenn auch mit einer sehr geringen Intensität. Damit konnte gezeigt werden, dass sich Dodecylamin ebenfalls für die Synthese eignet. Es muss allerdings mit den zuvor beschriebenen Einschränkungen gearbeitet werden.

- (b) Durch das Hinzufügen von Trioctylphosphinoxid (TOPO) sind minimal größere Teilchen entstanden ($16.3 \text{ nm} \pm 3.7 \text{ nm}$). Sie sind sphärisch und sehr gut voneinander separiert. Auffällig ist die relativ große Abweichung unter den Partikelgrößen. Vermutlich spielt die Ostwald-Reifung hier eine entscheidende Rolle, bei der größere Teilchen unter Auflösung kleinerer Teilchen wachsen. Das XRD zeigt die charakteristischen Reflexe für Yttriumoxid mit einer sehr geringen Intensität. Durch das Hinzufügen von TOPO konnte keine signifikante Veränderung der Teilchen bezüglich Größe und Form hervorgerufen werden.
- (c) Mit Zusatz von Octadecylphosphonsäure sind deutlich anders geformte Teilchen entstanden. Die TEM-Aufnahme zeigt dünne, nadelartige Strukturen, die vermuten lassen, dass die Vorläufer nicht zu Yttriumoxid umgesetzt wurden. Auch das XRD zeigt keine charakteristischen Reflexe für Yttriumoxid. Durch den Zusatz von Octadecylphosphonsäure wurde die Reaktion gestört und der gewünschte Effekt nicht erzielt.
- (d) Das Zusetzen von Hexylphosphonsäure resultierte ebenfalls in nadelförmigen Strukturen einer Länge von ($14.1 \text{ nm} \pm 2.8 \text{ nm}$). Im Vergleich zu Octadecylphosphonsäure waren diese definierter, mit klaren Rändern und erhöhtem Kontrast. Das XRD zeigt jedoch auch hier keine charakteristischen Reflexe für Yttriumoxid, was erneut auf keine Umsetzung der Produkte hindeutet. Es lässt sich zusammenfassen, dass durch Zusatz von Phosphonsäuren die Reaktion behindert wird und der gewünschte Effekt nicht zu beobachten war.

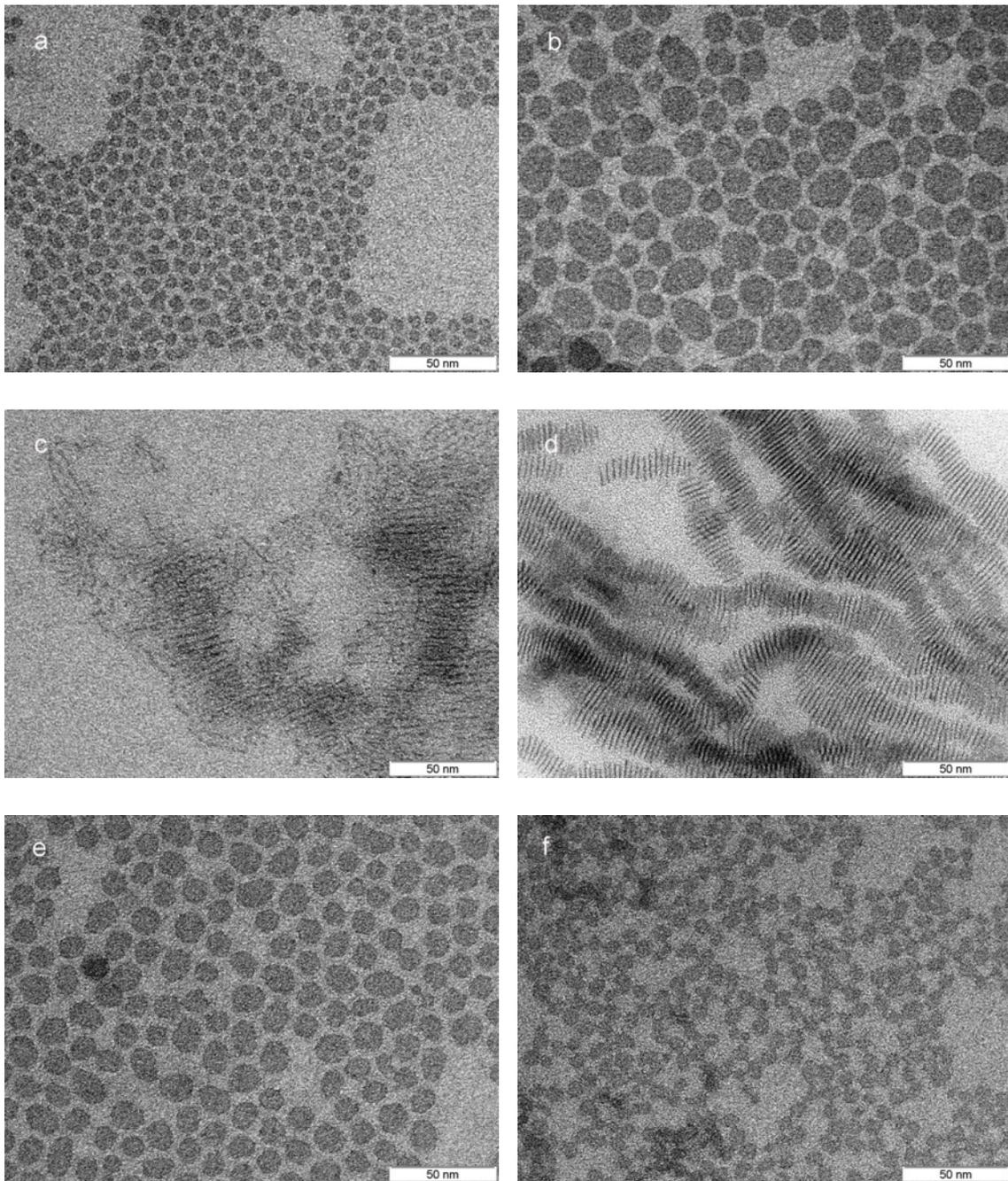


Abbildung 22: TEM-Aufnahmen der Nanoteilchen unter Zusatz von (a) Dodecylamin, Partikelgröße: $7.4 \text{ nm} \pm 1.6 \text{ nm}$ (b) Trioctylphosphinoxid, Partikelgröße: $16.3 \text{ nm} \pm 3.7 \text{ nm}$ (c) Octadecylphosphonsäure, (d) Hexylphosphonsäure, Partikelgröße: $14.1 \text{ nm} \pm 2.8 \text{ nm}$ (e) 1-Octadecen, Partikelgröße: $12.2 \text{ nm} \pm 1.5 \text{ nm}$ und (f) 1-Dodecanol, Partikelgröße: $7.8 \text{ nm} \pm 1.1 \text{ nm}$. Es ist zu erkennen, dass die verschiedenen Liganden einen erheblichen Einfluss auf die Produkte haben.

(e) Mit Zusatz von 1-Octadecen konnten sehr gleichmäßige und sphärische Nanoteilchen einer Größe von $12.2 \text{ nm} \pm 1.5 \text{ nm}$ erhalten werden. Das XRD zeigt die Reflexe von Yttriumoxid, was auf eine sehr gute Umsetzung zum Produkt hindeutet. Die Teilchen sind zudem sehr gut voneinander separiert und es gibt keine

Aggregate. Die zweidimensionale Struktur ist aber auch hier vorhanden, sodass zwar eine Verbesserung hinsichtlich der Form erzielt werden konnte, aber eine Überführung in eine dreidimensionale Struktur nicht gelang.

- (f) Durch Zusatz von 1-Dodecanol konnten ebenfalls Nanoteilchen erhalten werden. Sie fielen mit einer Größe von $7.8 \text{ nm} \pm 1.1 \text{ nm}$ kleiner aus als die Teilchen der anderen Synthesen. Im TEM ist ebenfalls zu sehen, dass die Teilchen weniger gut separiert sind und teilweise zur Aggregation neigen. Das XRD zeigt Reflexe von Yttriumoxid, die eine sehr starke Verbreiterung aufweisen, was auf sehr kleine Teilchen bzw. Kristallite hindeutet. Insgesamt konnten durch diesen Zusatz aber keine Verbesserungen hinsichtlich der Produktstruktur erzielt werden.

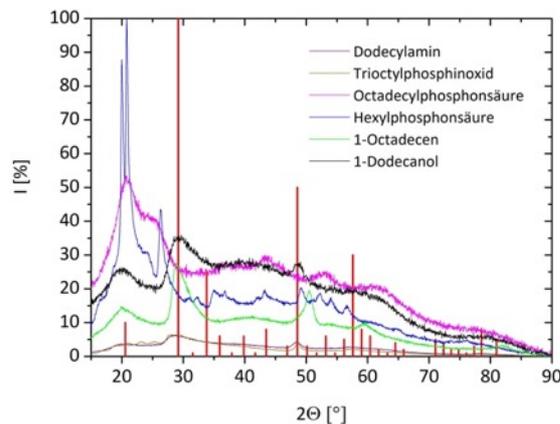


Abbildung 23: Röntgenpulverdiffraktogramme der Ansätze mit verschiedenen Liganden als Zusatz. Auch hier sind erhebliche Unterschiede zwischen den XRDs der Produkte zu erkennen. Teilweise sind die charakteristischen Reflexe für Yttriumoxid (PDF: 1025-1011) kaum noch zu erkennen.

Da Ölsäure nicht nur für die Reaktion benötigt wird, sondern auch als Ligand auf die Teilchen wirkt, musste abschließend auch die eingesetzte Menge an Ölsäure untersucht werden. Diese zu reduzieren, stellte sich als aufwändig heraus.

Zum einen mussten mindestens 10 mL Ölsäure verwendet werden, damit das Gemisch der Vorläufer in einem 100 mL Kolben mit Temperaturfühler noch gerührt werden konnte. Anderenfalls hätte für den ersten Reaktionsschritt ein kleinerer Kolben verwendet und das Gemisch später in einen größeren Kolben überführt werden müssen, damit die notwendigen 50 mL Oleylamin hinzugegeben werden können. Dadurch wäre der Grundsatz, die Synthese als einfache, schnelle Eintopfsynthese durchzuführen, verloren gegangen.

Zum anderen ist eine gewisse Menge an Ölsäure notwendig, um die Vorläufer Yttrium(III)-chlorid-Hexahydrat und Europium(III)-chlorid-Hexahydrat zu den entsprechenden Oleaten umzusetzen. Diese Menge (ca. 5 mL) darf nicht unterschritten werden.

Da sich 1-Octadecen zuvor als sehr verträglicher Zusatz für die Synthese herausgestellt hat, wurden die Vorläufersalze in einem Gemisch aus 1-Octadecen und Ölsäure umgesetzt. Dadurch war es möglich die Menge an Ölsäure zu reduzieren und gleichzeitig eine geeignete Menge (10 mL) Flüssigkeit zur Umsetzung der Salze im Kolben zu behalten, um so das Prinzip der Eintopfsynthese beibehalten zu können. Dazu wurde wieder eine Reihenuntersuchung durchgeführt. Als Ergebnis konnte festgestellt werden, dass sich dieses Prinzip für ein Verhältnis von 1:1 (jeweils 5 mL) sehr gut anwenden lässt. Auch kleinere Mengen an Ölsäure in einem Verhältnis 3:7 (3 mL und 7 mL) ließen sich sehr gut zum Produkt umsetzen. Wurde die Menge noch weiter reduziert z.B. 2:8 oder weniger, kam es nicht mehr zur Umsetzung der Salze. Auch beim Verhältnis 3:7 war die Umsetzung bereits stark gehemmt. In Abbildung 24 werden TEM-Aufnahmen der Produkte aus den Ansätzen mit den Verhältnissen 1:1 und 3:7 gezeigt. Es ist zu erkennen, dass die Teilchen sehr gut voneinander separiert sind und es keine Agglomerate gibt. Die Reduktion der Ölsäuremenge scheint sich positiv auf die Stabilisierung der Teilchen nach der Synthese auszuwirken.

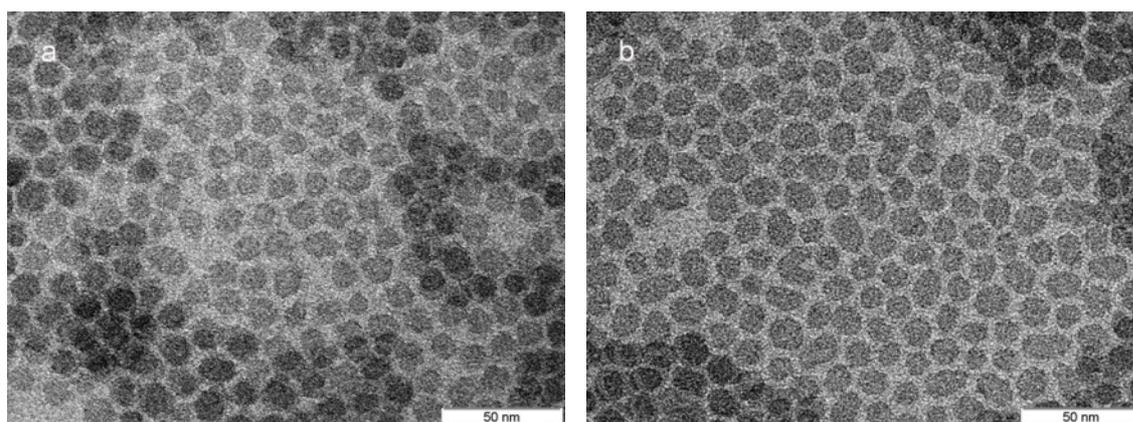


Abbildung 24: TEM-Aufnahmen der Produkte mit stark reduzierter Ölsäuremenge. Um die Flüssigkeitsmenge konstant zu halten, wurde mit 1-Octadecen entsprechend aufgefüllt. Zu sehen sind die Ergebnisse mit den Verhältnissen: (a) 1:1 und (b) 3:7. Hier sind keine wesentlichen Unterschiede zu vermerken.

Mittels dieser Experimente konnte gezeigt werden, dass sich die Menge an Ölsäure stark reduzieren lässt. Ein Lösungsmittelgemisch aus 1-Octadecen und Ölsäure im Verhältnis

1:1 wurde nachfolgend für die Weiterentwicklung der Synthese genutzt. Eine Überführung der zweidimensionalen Plättchen in eine dreidimensionale Struktur konnte allerdings auch mit diesem Ansatz nicht verwirklicht werden. Die bereits gezeigte vertikale Ausrichtung der Plättchen konnte auch in den weiteren TEM-Bildern dieser Ansätze beobachtet werden. Die Röntgenpulverdiffraktogramme weisen keine Veränderungen bzw. Besonderheiten auf und werden deshalb nicht noch einmal gezeigt.

5.2 Skalierung der Synthese

Um ausreichende Mengen für die weitere Untersuchung als LED-Phosphor bereitzustellen, musste die Synthese weiter skaliert werden. Bisher konnten bei einer Ausbeute von ca. 80 % etwa 0.1 g Nanoteilchen pro Syntheseansatz gewonnen werden. Ziel dieser Untersuchungen war eine Steigerung auf etwa 0.5-1 g pro Synthese.

Dazu wurden die Mengen der Vorläufer gegenüber der Standardvorschrift zunächst verdreifacht und die Synthese in einem größeren Kolben in doppelter Menge Oleylamin durchgeführt. Dies führte zu einer Ausbeutesteigerung auf ca. 0.5 g pro Ansatz. Hierbei ist zu beachten, dass durch das größere Volumen des Kolbens die Zeiten für das Aufheizen und Abkühlen der Gemische wesentlich länger ausfielen. Damit kommt es zwangsläufig zu einer Veränderung der eigentlich als Standard definierten Vorschrift. Abbildung 25 links zeigt eine TEM-Aufnahme der Nanoteilchen aus der skalierten Synthese.

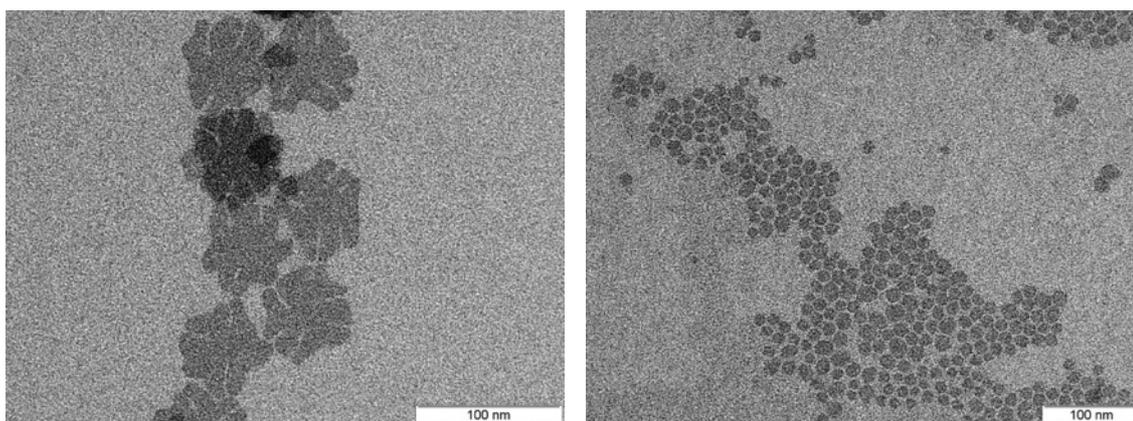


Abbildung 25: TEM-Aufnahmen nach dem Skalieren der Synthese auf 3 mmol pro Ansatz. Zunächst wurden stark aggregierte Strukturen erhalten (links). Durch Verringerung der Ölsäuremenge konnten diese in einem weiteren Ansatz separiert werden (rechts).

Es sind blütenartige Strukturen einer Größe von ca. 50 nm zu erkennen, die darauf hindeuten, dass es sich um große Aggregate von zuvor gebildeten Teilchen handelt. Dieses Verhalten der Teilchen wurde zuvor bereits bei zu hohen Konzentrationen und zu langen Reaktionszeiten beobachtet (Abschnitt 5.1.2 und 5.1.3) und wird auch in diesem Fall als Ursache für diese Form der Teilchen angenommen. Da bei diesen Untersuchungen weder die Konzentration vermindert noch die Geschwindigkeiten für Aufheizen und Abkühlen signifikant beeinflusst werden können, wurde nach anderen Wegen gesucht, um definierte Nanoteilchen herzustellen, die besser separiert bzw. stabilisiert vorliegen.

Da im vorherigen Abschnitt für verminderte Mengen Ölsäure eine bessere Stabilisierung der Teilchen beschrieben wurde, war es naheliegend, dies auch für den größeren Ansatz zu untersuchen. Weil die Ölsäuremenge zuvor auf 60 mL verdreifacht wurde, stellte es selbst im größeren Kolben kein Problem dar, diese auf 20 mL zu reduzieren und dann den Versuchsansatz zu wiederholen. Eine TEM-Aufnahme der erhaltenen Teilchen ist in Abbildung 25 rechts dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sphärische, gut stabilisierte, nicht agglomerierte Nanoteilchen einer Größe von ca. 15 nm erhalten wurden. Dies entspricht den bisherigen Ergebnissen aus Synthesen mit geringeren Konzentrationen und zeigt, dass für den größeren Ansatz durch eine einzige Modifikation das gewünschte Ergebnis erzielt werden konnte. Die beschriebene Synthese ist reproduzierbar und liefert ca. 0.5 g Produkt pro Ansatz. Partikel aus diesen Ansätzen werden an dieser Stelle nicht näher charakterisiert, da es im XRD und bei der optischen Charakterisierung keine Unterschiede zu den zuvor beschriebenen Produkten gab.

Abschließend lässt sich feststellen, dass die Synthese mit kleinen Modifikationen eine sehr gute Skalierbarkeit und Reproduzierbarkeit aufweist. Sie ist weniger empfindlich gegenüber längeren Heiz- und Abkühlzeiten als sich vermuteten lässt. Die größeren Reaktionsvolumen wirken sich kaum auf die Produkte aus.

5.3 Co-Dotierung mit Terbium

Eine Co-Dotierung mit Terbium ermöglicht veränderte optische Eigenschaften des Materials. Insbesondere für LED-Anwendungen ist es erforderlich, die Anregungswellenlänge des Emitters vom UV-Bereich in den Bereich des blauen Lichtes zu verschieben, damit dieser zusammen mit einer solchen LED verwendet werden kann. Terbium (Tb^{3+})

kann direkt bei 485 nm angeregt werden und ist bei Co-Dotierung in der Lage, Energie an einen anderen Emitter im System zu übertragen (Eu^{3+}). Dies wurde auch kürzlich in Bezug auf LED-Anwendungen erfolgreich gezeigt.^[23]

Um die Kompatibilität der vorliegenden Synthese mit Terbium statt Europium zu untersuchen, wurde zunächst ein Ansatz mit $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}$ 10 % durchgeführt. Der Reaktionsablauf ist identisch, lediglich Europium(III)-chlorid-Hexahydrat wurde durch Terbium(III)-chlorid-Hexahydrat ersetzt. Die Ergebnisse wurden teilweise bereits in *Nanoscale Advances* veröffentlicht.^[8]

Eine TEM-Aufnahme des Produktes wird in Abbildung 26 gezeigt. Es sind sphärische Nanoteilchen zu erkennen, die im Aussehen fast identisch zu den Standard $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ Nanoteilchen sind. Die Größenverteilung erscheint minimal größer als bisher, was auf eine statistische Abweichung zurückzuführen ist. Dieser erste Vorversuch stellte somit eine optimale Grundlage für eine darauffolgende Reihenuntersuchung dar.

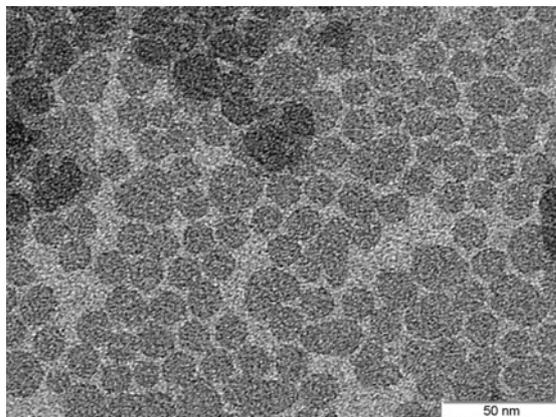


Abbildung 26: TEM-Aufnahme der Nanoteilchen mit Terbium (10 %) anstelle von Europium. Hierdurch wurden keine Veränderungen an der Struktur der Nanoteilchen beobachtet.

Für die Reihenuntersuchung wurden Ansätze mit verschiedenen Verhältnissen aus Terbium und Europium (Tb:Eu) durchgeführt: (10:0), (9:1), (8:2), (7:3), (6:4), (3:7) und (0:10). Dabei betrug der gesamte Anteil der Dotierung jeweils insgesamt 10 %. Abbildung 27 zeigt ein Foto der Produkte aus dieser der Reihe unter einer 254 nm UV-Lampe. Es ist ein Farbverlauf von grün nach rot zu sehen. Dabei emittieren unter Anregung des Wirtsgitters bei 254 nm sowohl Tb^{3+} als auch Eu^{3+} , die Intensität richtet sich proportional nach

der jeweiligen Menge der eingesetzten Emitter. Durch Farbmischung konnten auch gelb und orange als Zwischenfarben dargestellt werden.

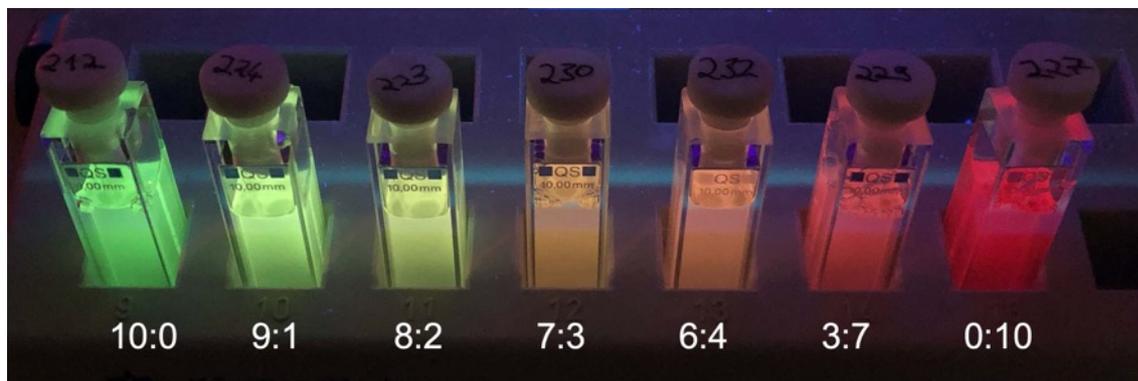


Abbildung 27: Foto der Küvetten unter einer UV-Lampe (254 nm) mit $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Re}$ 10 % Nanoteilchen in Cyclohexan mit verschiedenen Verhältnissen von Terbium und Europium. Es konnte durch Co-Dotierung mit Terbium ein Farbspektrum zwischen grün und rot erhalten werden.

Mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (Abbildung 28) konnte gezeigt werden, dass das Material Yttriumoxid in allen Ansätzen erfolgreich gebildet wurde. Auffällig sind unterschiedlich starke Verschiebungen der Reflexe zu kleineren Winkeln. Dies lässt sich durch die verschiedenen Atomradien von Tb^{3+} (175 pm) und Eu^{3+} (185 pm) erklären. Je größer der Anteil an Eu^{3+} desto größer fällt die Verschiebung zu kleineren Winkeln aus, da das Gitter durch die größeren Europium Atome vergrößert wird.

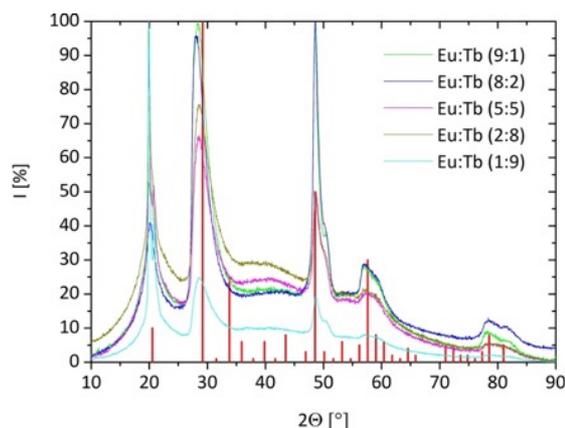


Abbildung 28: Röntgenpulverdiffraktogramme der mit Europium und Terbium co-dotierten Nanoteilchen mit unterschiedlichen Verhältnissen. Je größer der Tb-Anteil ist, desto kleiner wird die Verschiebung der Reflexe zu kleineren Winkeln im Vergleich zur Y_2O_3 Referenz PDF: 1025-1011.

Die Emissionsspektren einiger ausgewählter Proben sind in Abbildung 29 links abgebildet. Charakteristische Emissionen von Terbium werden durch den $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ Übergang bei 480 nm und den $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ Übergang bei 535 nm sichtbar. Das Intensitätsverhältnis

der Linien verhält sich analog zur Zusammensetzung der Dotierung. Für das co-dotierte Materialsystem ist eine Anregung des Wirtsgitters < 273 nm, eine Direktanregung des Eu^{3+} bei 392 nm und eine Direktanregung von Tb^{3+} bei 485 nm möglich. Bei allen Anregungswellenlängen können durch den zuvor beschriebenen Energietransfer sämtliche vorher genannten Emissionslinien beobachtet werden. Dies wird in Abbildung 29 rechts am Beispiel für die charakteristische Eu^{3+} Emission in einem $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu},\text{Tb}$ (1:1) co-dotierten System gezeigt. Für 273 nm und 393 nm ist die Intensität nahezu identisch, für die Anregung bei 485 nm fällt sie deutlich schwächer aus. Durch gezielte Steuerung des Verhältnisses aus Tb^{3+} und Eu^{3+} lässt sich auch die Intensität der gewünschten Emission bei einer gewünschten Anregungswellenlänge einstellen.

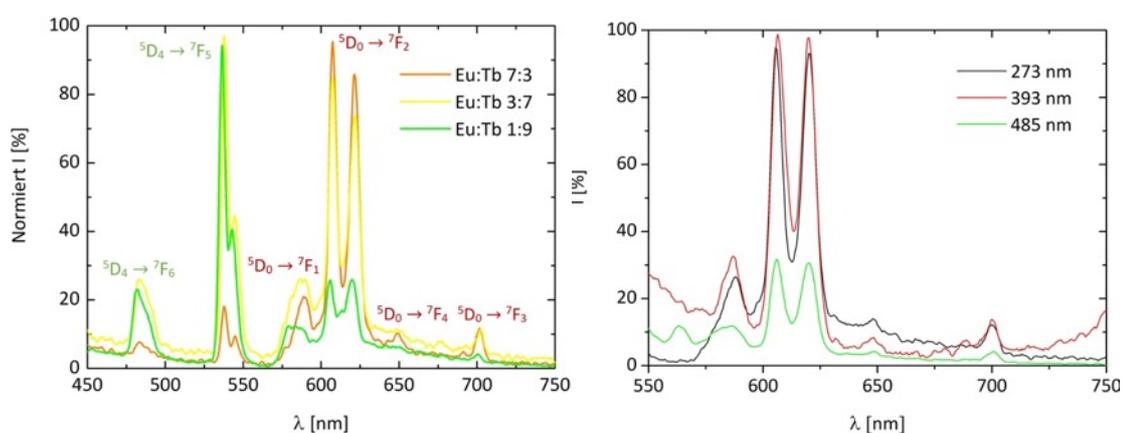


Abbildung 29: Links: Emissionsspektren der co-dotierten Materialien mit charakteristischer Tb^{3+} und Eu^{3+} Emission. Das Intensitätsverhältnis der verschiedenen Emissionen verhält sich analog zur Zusammensetzung. [8] Rechts: Charakteristische Eu^{3+} Emission bei Wirtsgitteranregung (273 nm), Direktanregung Eu^{3+} (393 nm) und Direktanregung Tb^{3+} (485 nm).

5.4 Heizexperimente

Zur Verbesserung der Kristallstruktur und damit einhergehend besseren optischen Eigenschaften der Nanoteilchen wurden die Produkte thermisch behandelt und ihre Eigenschaften mit den Produkten vor der Behandlung verglichen. Dazu wurden die synthetisierten Produkte gefällt, zentrifugiert und getrocknet, um sie anschließend eine Stunde bei 600 °C zu erhitzen. Die Ergebnisse wurden bereits in *Nanoscale Advances* veröffentlicht.^[8] TEM-Aufnahmen von den erhitzten Produkten werden in Abbildung 30 gezeigt.

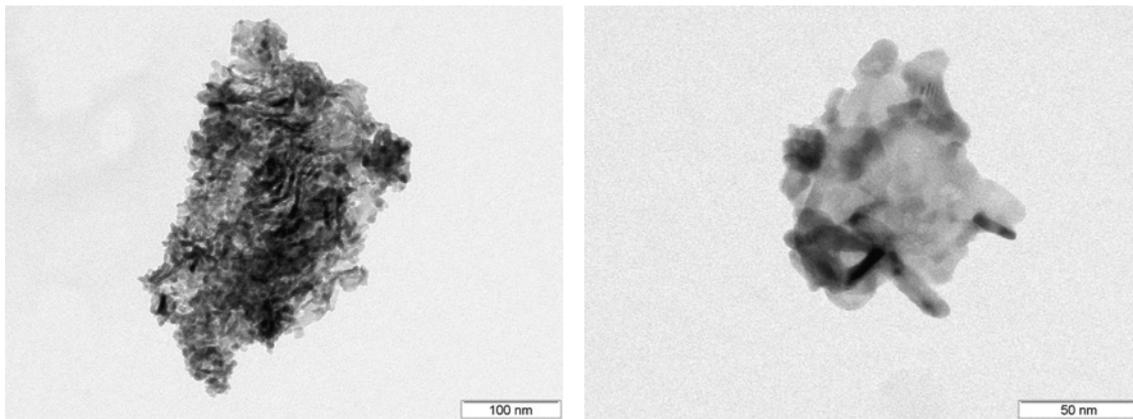


Abbildung 30: TEM-Aufnahmen der Nanoteilchen, die bei 600 °C erhitzt wurden in zwei verschiedenen Vergrößerungen. Aufgrund der verbrannten Liganden ist eine starke Agglomeration zu sehen. Die nanoskalige Form wurde jedoch erhalten. Das rechte Bild zeigt auch Nanoplättchen in vertikaler Orientierung.

Es sind stark agglomerierte Nanoteilchen zu erkennen, deren individuelle Größe sich nicht eindeutig bestimmen lässt. Sie wird mit ca. 15 nm abgeschätzt. Durch die Temperaturbehandlung konnte ein weißes Pulver erhalten werden, nachdem alle Liganden vollständig verbrannt waren. Eine erneute Dispergierung war aufgrund der fehlenden Liganden als Stabilisation nicht mehr möglich. Dennoch ist die nanoskalige Form der ursprünglichen Teilchen weiterhin erkennbar. Die Vergrößerung in Abbildung 30 rechts zeigt im oberen Bereich sogar noch vertikal angeordnete Plättchen, so wie bereits zuvor gezeigt.

In Abbildung 31 sind die dazugehörigen Röntgenpulverdiffraktogramme vor und nach der thermischen Behandlung dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Reflexe deutlich feiner ausgeprägt sind. Insbesondere sind nach dem Heizen weitere Reflexe mit geringer Intensität zu erkennen. Auch die Superposition aus dem (222) und (400)-Reflex ist nun in Form von zwei separaten Reflexen zu sehen. Die in rot dargestellte Referenz PDF: 1025-1011 für kubisches Yttriumoxid passt sehr gut zum Produkt. Damit lässt sich zeigen, dass die Kristallinität durch das Heizen zunimmt. Außerdem scheint dieser Effekt durch die Bildung von dreidimensionalen Aggregaten verstärkt zu werden. Durch Ausmessen der Halbwertsbreite (FWHM) und Einsetzen in die Scherrer-Gleichung (1) konnte der Teilchendurchmesser auf etwa 13 nm abgeschätzt werden.

5. Ergebnisse & Diskussion

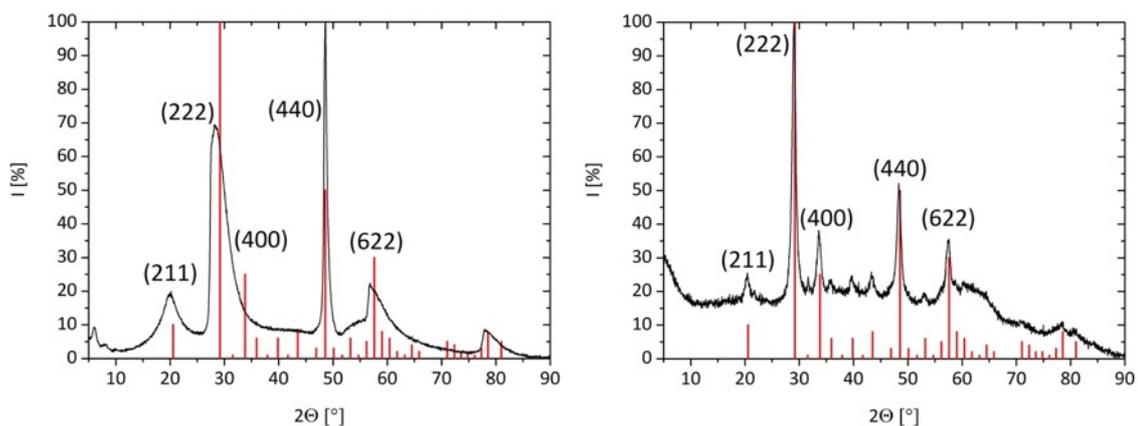


Abbildung 31: Röntgenpulverdiffraktogramme des Produktes vor dem Erhitzen (links) und nach dem Erhitzen (rechts) zum Vergleich. Nach der thermischen Behandlung zeigt das XRD deutlich schmalere Reflexe, zudem sind viele kleine Reflexe erkennbar. Das Material weist eine bessere Kristallinität auf, was am Vergleich mit der Referenz (PDF: 1025-1011) für Yttriumoxid gut erkennbar ist. [8]

Die Emissionsspektren vor und nach dem Heizen sind zum Vergleich in Abbildung 32 dargestellt. Es ist eine klare Veränderung der spektralen Form nach dem Heizen zu erkennen. Die Form ist identisch mit der spektralen Form von makroskopischem $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$. Die $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ Emission zeigt nun eine Feinaufspaltung in drei Linien, zudem ist das Verhältnis der beiden Linien aus dem $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ Übergang im Vergleich zu ungeheizten Proben verändert. Durch die fehlenden Liganden und die dreidimensionale Struktur der zusammengelagerten Nanoteilchen kommt es zu einer veränderten Umgebung des Eu^{3+} Emitters, was zu dieser Veränderung der spektralen Form führt.

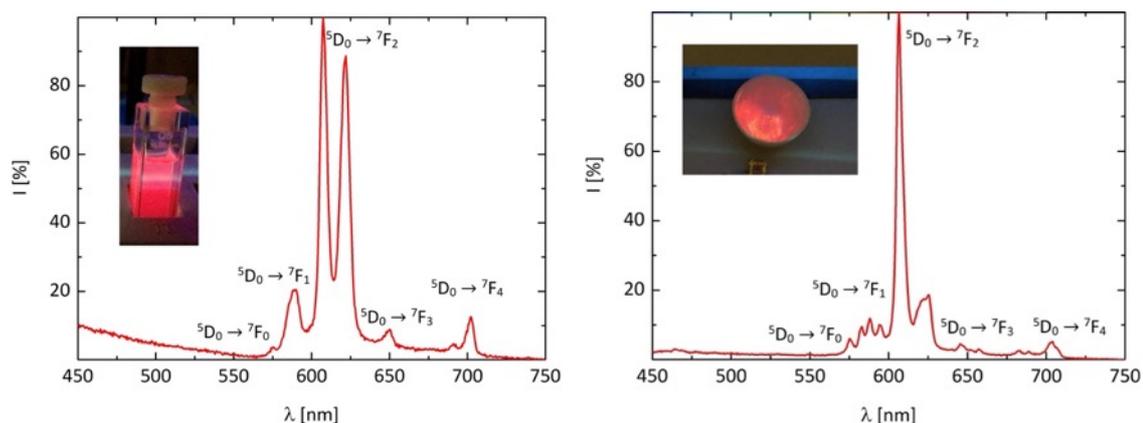


Abbildung 32: Emissionsspektren und Fotos des Produktes vor dem Erhitzen (links) und nach dem Erhitzen (rechts) zum Vergleich. Es ist zu erkennen, dass sich die spektrale Form verändert. Die Linienaufspaltung bei 607 nm fällt weniger stark aus und die Emission bei 590 nm zeigt eine Feinaufspaltung. Das Emissionsspektrum des erhitzten Materials ist identisch zu dem Emissionsspektrum von makroskopischem $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$. [8]

Auch die Photolumineszenz-Quanteneffizienz wurde für die erhitzten Produkte in einem Bereich zwischen 250-500 nm bestimmt. Das Ergebnis ist in Abbildung 33 im Vergleich mit dem Ergebnis der Messung vor dem Heizen dargestellt.

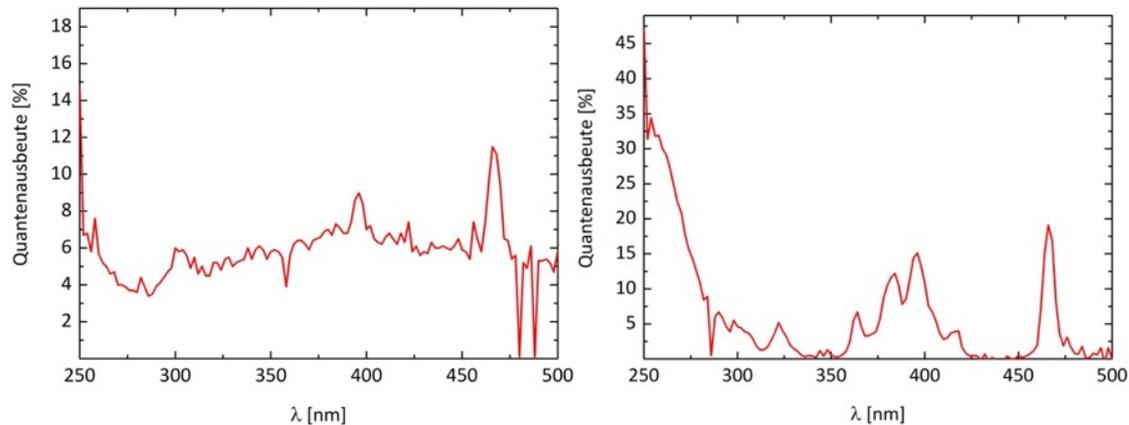


Abbildung 33: Links: Quantenausbeute des Materials in % bei verschiedenen Anregungswellenlängen zwischen 250-500 nm. Das Maximum wurde bei ca. 250 nm (ca. 15 %) gefunden, weitere Maxima sind bei 393 nm (9 %) und 470 nm (12 %) zu beobachten. Rechts: Quantenausbeute des erhitzten Materials in %. Das Maximum wurde bei ca. 250 nm (> 30 %) gefunden, weitere Maxima sind bei 393 nm 18 % (Direktanregung des Eu^{3+}) und 470 nm 20 % zu beobachten. [8]

Die Maxima liegen auch nach dem Heizen bei 250 nm, 393 nm und 470 nm. Die Quantenausbeute hat sich jedoch drastisch verbessert zu > 30 %, 18 % bzw. 20 % bei den jeweils zuvor genannten Wellenlängen. Diese Werte liegen deutlich über den bisher veröffentlichten^[47] Quantenausbeuten von ca. 10 % für nanoskaliges $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$. Außerdem ist nach dem Heizen ein deutlich reduzierter Untergrund zu beobachten und die Maxima sind wesentlich klarer ausgeprägt, was die stark verbesserten optischen Eigenschaften unterstreicht.

Um die beschriebenen Umwandlungsprozesse besser zu verstehen, wurden Reihenuntersuchungen bei verschiedenen Heiztemperaturen durchgeführt. Dazu wurde das Produkt jeweils eine Stunde von 400 °C bis 900 °C in Schritten von 100 °C erhitzt und nach jedem Schritt ein Röntgenpulverdiffraktogramm und ein Emissionsspektrum aufgenommen. Die Ergebnisse werden in Abbildung 34 gezeigt.

Die Röntgenpulverdiffraktogramme zeigen keine Veränderung für die Temperaturen 400 °C und 500 °C. Lediglich die Superposition aus dem (222) und dem (400) Reflex beginnt bei 500 °C sich in zwei separate Reflexe aufzuteilen. Die Produkte dieser Temperaturen hatten ein braunes Erscheinungsbild, was drauf hindeutet, dass die Liganden

noch nicht vollständig verbrannt wurden. Ab 600 °C wurde ein hochweißes Produkt erhalten. Zudem ist ab dieser Temperatur eine klare Veränderung der Form der Diffraktogramme zu erkennen. Die Reflexe werden schärfer, die Auslöschung wird sauberer, sodass der Untergrund fast verschwindet. Zudem sind kleine Reflexe ab dieser Temperatur zu sehen. Aus der Halbwertsbreite (FWHM) wurde mittels Scherrer-Gleichung der Partieldurchmesser zu 13 nm berechnet. Für weiter steigende Temperaturen ist keine Veränderung der Form des Diffraktogramms mehr zu beobachten. Die Reflexe werden jedoch mit zunehmender Temperatur schmaler, was auf Wachstum der Kristallite hindeutet. Mittels Scherrer-Gleichung wurden Größen von 15 nm (700 °C), 20 nm (800 °C) und 30 nm (900 °C) berechnet.

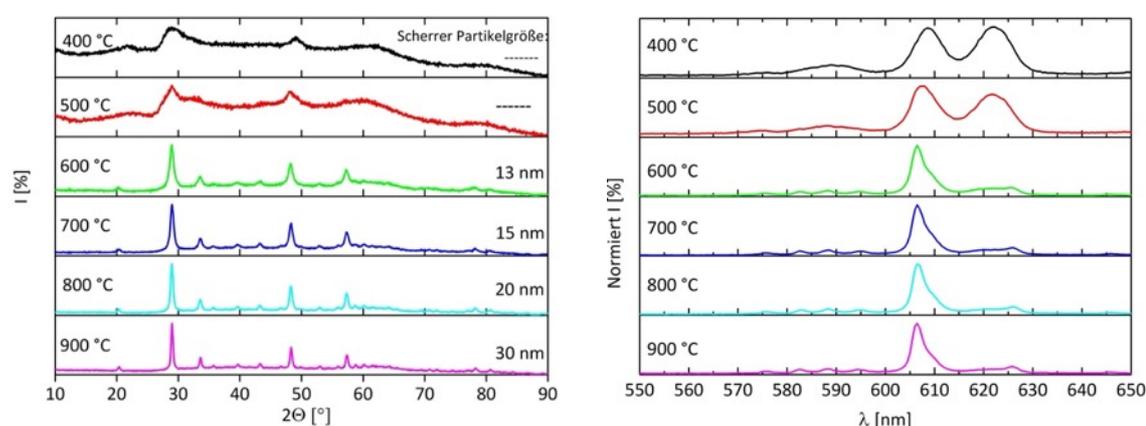


Abbildung 34: Röntgenpulverdiffraktogramme (links) und Emissionsspektren der Proben nach thermischer Behandlung zwischen 400 °C und 900 °C in Schritten von 100 °C. Eine Veränderung ist sowohl im XRD als auch im Emissionsspektrum zwischen 500 °C und 600 °C zu sehen. Bei höheren Temperaturen sind keine Veränderungen im Emissionsspektrum mehr zu beobachten. Das XRD zeigt mit zunehmender Temperatur schmalere Reflexe, was auf ein Wachstum der Partikel hindeutet. Die entsprechenden Partikelgrößen wurden mit der Scherrer-Gleichung berechnet. [8]

Auch die Emissionsspektren zeigen eine klare Veränderung ab einer Temperatur von 600 °C, wie es bereits zuvor beschrieben wurde. Für höhere Temperaturen wurden allerdings keine Veränderungen an der spektralen Form mehr beobachtet.

Mit diesen Ergebnissen lässt sich zeigen, dass durch Erhitzen der Produkte bei 600 °C die Liganden komplett verbrannt werden, keine Separation der Partikel mehr vorliegt und sie sich zu größeren Aggregaten zusammenlagern. Zudem nimmt das kubische Material ab 600 °C eine besser geordnete kubische Struktur an, was folglich auch zu deutlich intensiverer Emission bzw. Quantenausbeute führt.

5.5 Kern-Schale Partikel

Zur weiteren Optimierung der physikalischen Eigenschaften des $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ Nanomaterials wurden Möglichkeiten erarbeitet, das Material mit einer Schale zu beschichten. Ziel war neben der Verbesserung der optischen Eigenschaften auch eine chemisch und mechanisch stabile Schutzschicht für das Material zu finden, um es widerstandsfähiger für die weitere Verarbeitung hinsichtlich der Anwendung zu machen. Hierfür wurde eine Beschichtung mit Silika vorgeschlagen. Die Ergebnisse dieser Verschalung werden im folgenden Abschnitt ausgewertet. Im Abschnitt 5.5.2 werden anschließend die Experimente der Verschalung mit Y_2O_3 zur Optimierung der optischen Eigenschaften behandelt.

5.5.1 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}@\text{SiO}_2$

Silika (SiO_2) ist ein chemisch sehr inertes, transparentes, kostengünstiges und sehr gut untersuchtes Material, welches bei der Nanopartikel-Synthese bereits vielseitig Anwendung findet. Durch Stöber *et al.*^[65] wurde erstmals gezeigt, dass sich das Material gezielt durch Hydrolyse und Kondensation von Tetraethylorthosilikat (TEOS) unter Kontrolle der Reaktionsbedingungen in verschiedenen Formen abscheiden lässt.

Da sich das Material auch als Schale auf Nanoteilchen aufbringen lässt, wurde dies für die in dieser Arbeit hergestellten Nanoteilchen untersucht. Dazu wurden die $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ Nanoteilchen in Tetrahydrofuran (THF) suspendiert und unter basischen Bedingungen mit TEOS und Wasser versetzt. Mit diesem Verfahren wurden zuvor auch ZrO_2 Teilchen erfolgreich mit einer Silika-Schale versehen.^[73]

Die Ergebnisse werden in Abbildung 35 mittels TEM-Bildern in zwei verschiedenen Vergrößerungen gezeigt. Es sind Strukturen mit erkennbar unterschiedlichem Kontrast zu sehen. Der dunkle Kontrast ist den $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ Nanoplättchen und der helle Kontrast Silika zuzuordnen. In den meisten Fällen lagert sich das Silika schalenartig um die $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ Nanoteilchen, womit eine erfolgreiche Beschichtung mit Silika gezeigt werden kann. Die Strukturen können als Kaffeebohnen-ähnliche Form beschrieben werden.

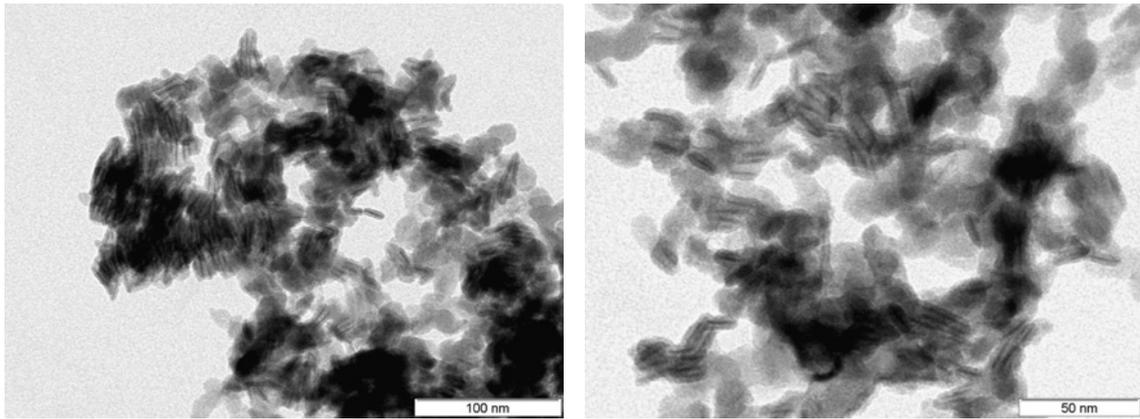


Abbildung 35: TEM-Aufnahmen der erhaltenen $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}@\text{SiO}_2$ Nanoteilchen. Eine Umhüllung der $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ Nanoplättchen (dunkler Kontrast) mit Silika (heller Kontrast) ist eindeutig zu erkennen.

Die Schalendicke beläuft sich auf ca. 2-3 nm. Es sind auch Bereiche mit hellem Kontrast zu sehen, in denen sich kein $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ Plättchen befindet. Vermutlich war die eingesetzte TEOS-Menge für die $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ -Menge zu hoch. Ein Röntgenpulverdiffraktogramm ist in Abbildung 36 dargestellt. Dort ist ein deutlicher Untergrund zu erkennen, der charakteristisch für amorphe Substanzen ist. Über dem Untergrund sind teilweise scharfe charakteristische Reflexe für Yttriumoxid zu sehen, was die Anwesenheit dieses Materials beweist.

Bei der optischen Charakterisierung des Materials fiel auf, dass sich die Emission durch die Silika-Schale massiv verschlechtert. Sie konnte im Vergleich zum reinen $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ -Kern kaum noch gemessen werden.

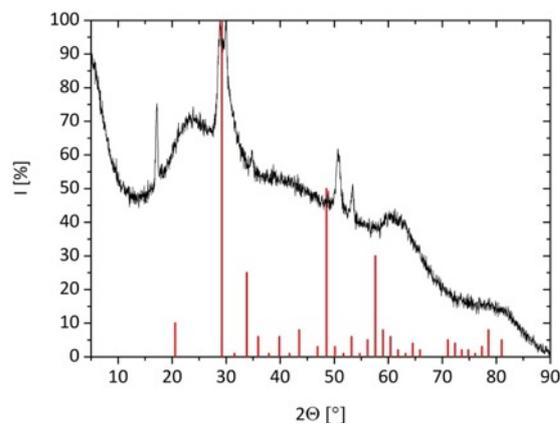


Abbildung 36: Röntgenpulverdiffraktogramm der $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}@\text{SiO}_2$ Kern-Schale Nanoteilchen. Aufgrund des amorphen Silika ist ein charakteristischer Untergrund zu sehen. Charakteristische Reflexe für Yttriumoxid (PDF: 1025-1011) sind über dem Untergrund zu erkennen.

Das Silika hat eine abschirmende Wirkung auf die Emission. Zudem ist auch bekannt, dass UV-Licht glasähnliche Strukturen wie Silika schlecht passieren kann und dadurch auch die Anregung des $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ -Materials unterbunden wird.

Aus diesem Grund wurden in dieser Arbeit keine weiteren Untersuchungen mehr an dem System $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}@SiO_2$ vorgenommen und stattdessen der Fokus auf die Entwicklung eines $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}@Y_2O_3$ Kern-Schale Systems gesetzt, da es hinsichtlich der optischen Eigenschaften das vielversprechendere Material ist.

5.5.2 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}@Y_2O_3$

Zur Optimierung der optischen Eigenschaften war es notwendig die $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ Nanoteilchen mit einer passiven, nicht dotierten Schale zu versehen. Dadurch kann, wie bereits in Kapitel 1.3 erläutert, Fluoreszenzlöschung (*Quenching*) an der Oberfläche der Partikel verhindert und die Intensität der Emission gesteigert werden.

Für die Umsetzung einer solchen Synthese bieten sich verschiedene Wege an. Zunächst wurde ein vergleichsweise einfaches Verfahren getestet, bei dem die Synthese des Kerns wie gehabt abläuft und nach dem Abkühlen der Partikel einfach eine weitere Menge an Vorläufer ohne Dotierung hinzugegeben wird. Das Gemisch wird dann erneut auf Reaktionstemperatur gebracht, um ein Wachstum der Teilchen durch Verbrauch des zugegebenen Vorläufers zu erreichen. In der Praxis hat sich jedoch gezeigt, dass es durch den Zusatz von weiterem Vorläufer nach dem Erhitzen zur Auflösung der vorhandenen Teilchen und nach kurzer Zeit zu einer neuen Nukleation und Teilchenbildung kam. Dadurch wurde das weitere Aufwachsen von Material an den vorhandenen Teilchen verhindert und es konnte keine Kern-Schale Struktur erhalten werden. Auch die Variation von Reaktionsparametern wie Konzentrationen und Temperatur schaffte hier keine Abhilfe.

Aus diesem Grund wurde der Reaktionsweg mit dem Ziel neu gestaltet, dieses Problem zu umgehen. Um die spontane Auflösung der Nanoteilchen durch Zugabe von zu viel Vorläufer zu verhindern, wurden diese nun langsam über einen Tropftrichter zur Reaktionslösung hinzugegeben, sodass immer nur eine kleine Menge für die weitere Reaktion zur Verfügung stand. Des Weiteren wurden verschiedene Temperaturen für das

Wachstum der Kerne und der Schale getestet. Begründet wird dies dadurch, dass die benötigte Energie für die Bildung von Keimen deutlich höher ist als die Energie für das Wachstum der Teilchen. Somit wurde für die Kerne eine Reaktionstemperatur von 300 °C beibehalten, während für das Schalenwachstum 220 °C gewählt wurde. Bei dieser Temperatur kommt es zu einer sicheren Umsetzung der Vorläufer, wie bereits zuvor in Kapitel 3.3.1 gezeigt. In Abbildung 37 wird der neue Reaktionsverlauf noch einmal schematisch dargestellt.

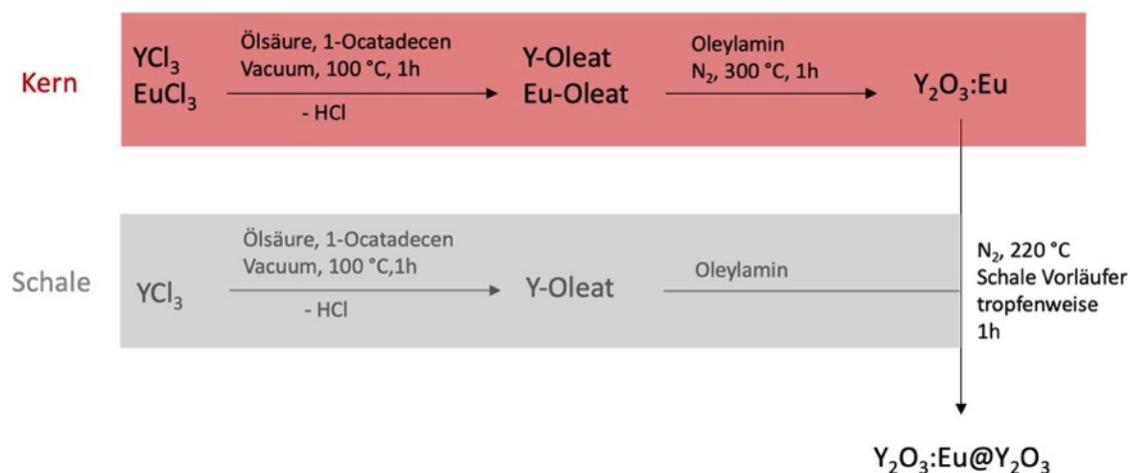


Abbildung 37: Schematische Darstellung des vorgeschlagenen Syntheseweges für die $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu@Y}_2\text{O}_3$ Kern-Schale Nanoteilchen. Er besteht aus zwei parallelen Synthesesträngen, um jeweils die Vorläufer für Kern und Schale herzustellen. Nach der Reaktion der Kerne wird der Schale-Vorläufer tropfenweise hinzugegeben und so ein Wachstum initiiert.

Erste TEM-Aufnahmen der Ergebnisse aus diesem Reaktionsverlauf sind in Abbildung 38 dargestellt. Es sind sphärische Nanoteilchen zu erkennen, die an der Oberfläche Ablagerungen aufweisen. Diese zeigen sich heller schattiert als das Zentrum der Teilchen und deuten auf ein erfolgreiches Schalenwachstum hin. Die Teilchen sind außerdem mit einer Größe von $18.7 \text{ nm} \pm 2.3 \text{ nm}$ signifikant größer als die zuvor bereitgestellten Kerne mit einer Größe von $13.8 \text{ nm} \pm 3.7 \text{ nm}$. Dies ergibt sich durch das Ausmessen der Durchmesser der unregelmäßig geformten Teilchen und bilden eines Mittelwertes aus ca. 30 Messungen. Die Schalendicke beträgt demnach ca. 5 nm.

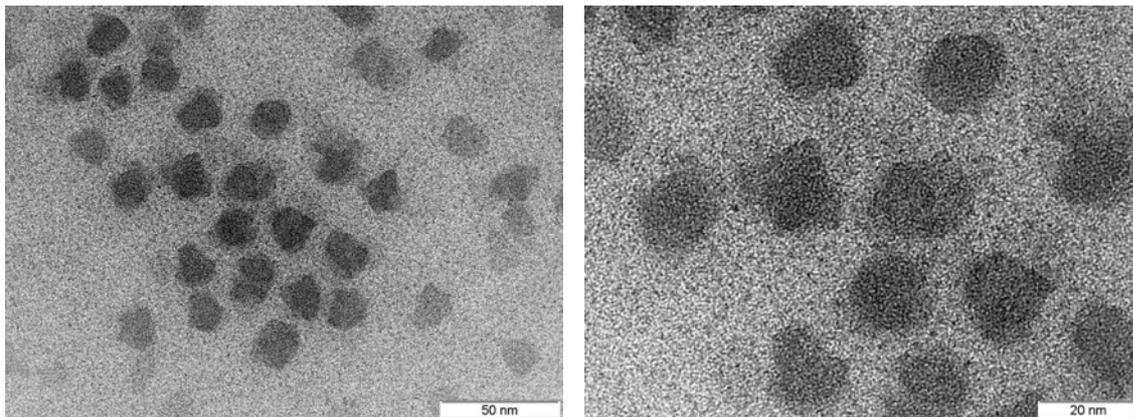


Abbildung 38: TEM-Aufnahmen der $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}@\text{Y}_2\text{O}_3$ Kern-Schale Nanoteilchen. Es ist zu sehen, dass die Teilchen ($18.7 \text{ nm} \pm 2.3 \text{ nm}$) gegenüber den Kernen ($13.8 \text{ nm} \pm 3.7 \text{ nm}$) größer geworden sind. Zudem sind Ablagerungen mit einem minimal helleren Kontrast an den Teilchen zu sehen, was auf ein Schalenwachstum hindeutet.

Die Röntgenpulverdiffraktogramme von Kern und Kern-Schale Material sind in Abbildung 39 zum Vergleich dargestellt. Es ist zu erkennen, dass beide Diffraktogramme gut zur Referenz von Yttriumoxid passen.

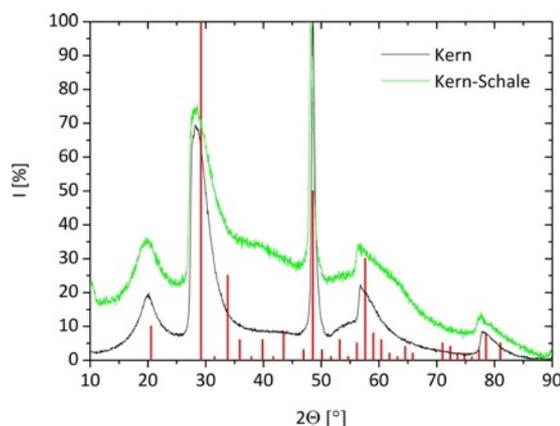


Abbildung 39: Röntgenpulverdiffraktogramme der $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}@\text{Y}_2\text{O}_3$ Kern-Schale Nanoteilchen im Vergleich mit den Kernen und der Yttriumoxid Referenz (PDF: 1025-1011). Es ist zu erkennen, dass die Reflexe des Kern-Schale Materials breiter ausfallen.

Auffällig ist, dass die Reflexbreiten für das Kern-Schale Material breiter ausfallen als für die Kerne, obwohl für größere Teilchen schmalere Reflexe zu erwarten gewesen wären. Bei genauerer Betrachtung wird dann deutlich, dass die Reflexe jeweils aus zwei Schultern bestehen. Eine zu kleineren Winkeln verschobene Schulter und eine weitere, die näher an der Referenz für Yttriumoxid liegt. Dies kann dadurch zustande kommen, dass zwei Domänen im XRD erfasst werden. Zum einen die dotierte Domäne mit einer durch Europium verursachten Verschiebung zu kleineren Winkeln und zum anderen eine

Domäne mit dem nicht dotierten Yttriumoxid der Schale. Dieser Effekt wirkt auf den ersten Blick wie eine Reflexverbreiterung.

Insbesondere die optische Charakterisierung ist für dieses Material vor dem Hintergrund der Fragestellung von großer Bedeutung. In Abbildung 40 sind Emissionsspektren von Kern und Kern-Schale Material zum Vergleich dargestellt. Auffällig ist sofort, dass die Emission des Kern-Schale Materials mehr als doppelt so intensiv ist wie die der reinen Kerne. Somit konnte durch das Schalenwachstum aus nicht dotiertem Yttriumoxid die Fluoreszenzlöschung an der Oberfläche erfolgreich reduziert werden.

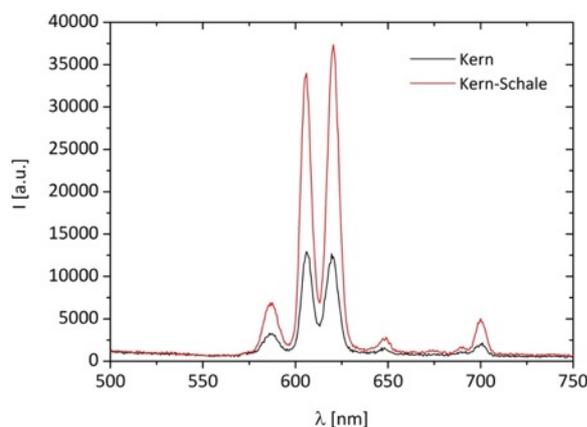


Abbildung 40: Emissionsspektren der Kern Partikel und der Kern-Schale Partikel in Lösung. Es ist zu erkennen, dass das Kern-Schale Material eine intensivere Emission aufweist.

Die Form der Spektren ist für beide Materialien nahezu identisch. Das Intensitätsverhältnis der Linien bei 607 nm und 622 nm scheint für das Kern-Schale Material etwas zu Gunsten der 622 nm Emission verschoben, während die beiden Linien bei den Kernen etwa die gleiche Intensität aufweisen. Eine verbesserte Umgebung des Eu^{3+} Emitters, die zu einer veränderten Form des Emissionsspektrums führt, konnte mit diesem Schritt bisher nicht erreicht werden, was aufgrund des ungleichmäßigen Schalenwachstums und der schwach ausgeprägten Kristallinität aber auch nicht unbedingt zu erwarten war. Dennoch konnten mit der intensiveren Emission erste Erfolge bei der Optimierung der optischen Eigenschaften gezeigt werden. Gegebenenfalls kann durch nachfolgenden Arbeiten die Form des Spektrums bei mit einer wesentlich dickeren, gleichmäßigeren Schale aus Yttriumoxid beeinflusst werden. Weitere Vorschläge diesbezüglich werden in Abschnitt 7 behandelt.

6. Ausblick

In diesem Teil werden Möglichkeiten vorgestellt, die aufgeführten Arbeiten zu ergänzen und weiterzuführen.

Zunächst muss weiterhin nach Möglichkeiten gesucht werden, die zweidimensionale Struktur der Nanoplättchen in eine dreidimensionale, sphärische Struktur zu überführen. Durch Zugabe diverser Liganden und Lösungsmittel konnte in dieser Arbeit kein solcher Effekt beobachtet werden. Der Wachstumsprozess der Teilchen muss dafür noch besser verstanden werden und gegebenenfalls nach weiteren Liganden gesucht werden, die einen deutlichen Einfluss auf das Materialwachstum haben könnten. Mit einer sphärischeren Struktur wäre die Anzahl an Oberflächenatomen geringer, die Kristallstruktur besser und damit einhergehend wäre auch mit einer intensiveren Emission und Quantenausbeute zu rechnen. Außerdem könnte dies auch einen Effekt auf die untypische Form des Emissionsspektrums haben, die häufig zu Irritationen führt.

Die Quantenausbeute der in dieser Arbeit hergestellten Nanoteilchen ist mit ca. 15 % bzw. 30 % für die geheizten Materialien im Vergleich zu anderen Emittlern aus dem gleichen Material gering. Hier muss nach Möglichkeiten gesucht werden, diese massiv zu steigern, damit sich nanoskaliges $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ in Zukunft nicht nur wegen der geringen Toxizität als Alternative zu Quantenmaterialien anbietet, sondern auch mit einer hohen Quantenausbeute für die Beleuchtungsindustrie zu einem attraktiven Material wird. Dafür sind Quantenausbeuten von mindestens 50 % erforderlich. Mit dem Vorbild der makroskopischen Form des $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ und Quantenausbeuten von fast 100 %, ist für die nanoskalige Form noch viel Potential vorhanden.

Eine Möglichkeit, die genannten Probleme zu lösen, wäre die Weiterentwicklung der in dieser Arbeit gezeigten Kern-Schale Synthese. Durch genaueres Verständnis des Materialwachstums kann nach Möglichkeiten gesucht werden, eine geschlossene, regelmäßig geformte Yttriumoxid-Schale einer genau vorgegebenen Dicke aufwachsen zu lassen, die sich, wie bereits gezeigt deutlich auf die optischen Eigenschaften des Materials auswirkt.

Sind die oben beschriebenen gewünschten Materialeigenschaften erreicht, wäre als nächster Schritt die Entwicklung eines kontinuierlichen Herstellungsverfahrens interessant. Dadurch könnten in kürzester Zeit größere Mengen qualitativ hochwertiger Nanopartikel erzeugt werden, was die Chancen eines Einsatzes in der Beleuchtungsanwendungen weiter verbessern würde.

7. Experimenteller Teil

In diesem Abschnitt werden alle in der Arbeit verwendeten Versuchsvorschriften und Messgeräte aufgeführt.

7.1 Synthesen

Zunächst werden alle verwendeten Versuchsvorschriften zur Herstellung der Nanoteilchen detailliert aufgelistet.

7.1.1 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ Nanoteilchen

Es werden 0.2 mmol Europium(III)-chlorid Hexahydrat und 1.8 mmol Yttrium(III)-chlorid Hexahydrat mit 5 mL 1-Octadecen und 5 mL Ölsäure gemischt und unter Rühren evakuiert. Anschließend wird die Temperatur erst auf 60 °C, dann auf 80 °C und schließlich auf 100 °C gebracht und eine Stunde unter Vakuum gerührt. Danach werden 50 mL Oleylamin hinzugegeben und erneut für eine Stunde bei 100 °C evakuiert. Die Temperatur wird unter Stickstoff-Atmosphäre auf 300 °C gebracht und eine Stunde gerührt. Nach der Reaktionszeit wird das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und die Nanoteilchen mit 50 mL Ethanol gefällt.

Es wird bei 7000 g 5 Minuten zentrifugiert. Die Flüssigkeit wird abgegossen und der Bodensatz in 10 mL Cyclohexan resuspendiert. Die Nanoteilchen werden erneut mit 20 mL Ethanol gefällt und bei 7000 g 5 Minuten zentrifugiert. Die Flüssigkeit wird wieder abgegossen und der Bodensatz in 10 mL Cyclohexan resuspendiert und darin aufbewahrt.

7.1.2 Heizexperimente

Für die Heizexperimente wurde das zuvor hergestellte Produkt in Cyclohexan wieder mit 20 mL Ethanol gefällt, bei 7000 g 5 Minuten zentrifugiert, die Flüssigkeit abgegossen und der Bodensatz über Nacht im Exsikkator unter Vakuum getrocknet. Das getrocknete Produkt wurde bei 600 °C für eine Stunde erhitzt.

7.1.3 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ @ SiO_2 Kern-Schale Partikel

Die Beschichtung der $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ Nanoteilchen mit Silika erfolgte nach der $\text{ZrO}_2@\text{SiO}_2$ Synthese von Finsel *et al.*^[73] Dazu wurden 3.5 mL der in Abschnitt 7.1.1 beschriebenen

Suspension mit 40 mL Tetrahydrofuran versetzt und 5 Minuten im Ultraschallbad behandelt. Anschließend werden 2 mL destilliertes Wasser, 0.5 mL Ammoniak ($w = 25\%$) und 0.5 mL Tetraethylorthosilikat hinzugegeben und für 19 Stunden bei 50 °C gerührt. Das Produkt wurde bei 4000 g 5 Minuten zentrifugiert, die Flüssigkeit abgegossen und das Produkt mit 20 mL destilliertem Wasser gewaschen. Es wurde erneut bei 4000 g 5 Minuten zentrifugiert und das Produkt in 10 mL Ethanol resuspendiert und darin aufbewahrt.

7.1.4 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}@ \text{Y}_2\text{O}_3$ Kern-Schale Partikel

Die Herstellung der $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}@ \text{Y}_2\text{O}_3$ Kern-Schale Partikel erfolgte basierend auf der in Abschnitt 7.1.1 beschriebenen Synthese. Die Kern-Teilchen wurden wie beschrieben hergestellt, während für die Schale ein paralleler Ansatz als Vorläufer wie folgt hergestellt wurde.

Es wurden 2 mmol Yttrium(III)-chlorid Hexahydrat mit 5 mL 1-Octadecen und 5 mL Ölsäure gemischt und unter Rühren evakuiert. Anschließend wurde die Temperatur erst auf 60 °C, dann auf 80 °C und schließlich auf 100 °C gebracht und eine Stunde unter Vakuum gerührt, bis die Salze vollständig umgesetzt wurden. Das Gemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach erfolgter Synthese der Kerne (300 °C, 1 Stunde) wurde deren Lösung auf 220 °C abgekühlt und der zuvor hergestellte Vorläufer für die Schale langsam (ca. 1 Tropfen pro Sekunde) innerhalb von einer Stunde hinzugegeben. Abschließend wurde das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Aufarbeitung und Aufbewahrung erfolgten wie in Abschnitt 7.1.1 beschrieben.

7.2 Messgeräte

In den folgenden Abschnitten sind die verwendeten Messgeräte und Einstellungen, sowie die entsprechende Probenpräparation aufgelistet.

7.2.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Für die XRD Messungen wurden 50 μL der Nanopartikel-Suspension in dem jeweiligen Lösungsmittel mittig auf einem Einkristall-Silizium-Träger aufgetragen und bei Raumtemperatur getrocknet. Pulver wurden direkt in einem entsprechenden XRD-

Pulverhalter gegeben. Die Messungen wurden an einem PANalytical X'Pert Pro Diffraktometer mit Kupfer-K α -Strahlung ($\lambda = 0.154$ nm) gemessen. Die Auswertung erfolgte mit dem Programm Origin.

7.2.2 Transmissionselektronenmikroskopie

Zur Präparation der TEM-Proben wurde 1 μ L der Nanopartikel-Suspension mit 5 mL Cyclohexan verdünnt. Das Gemisch wurde mit einem Vortex-Schüttler gut vermischt und 5 μ L der verdünnten Nanopartikel-Suspension auf einem mit Kohlenstoff beschichteten Kupfer-Träger aufgetragen und bei Raumtemperatur getrocknet. Für die Pulverproben wurde eine kleine Spatelspitze in Ethanol suspendiert und von dieser Suspension 5 μ L auf einem Kupfer-Träger getrocknet. Die TEM-Bilder wurden mit einem Jeol JEM-1011 mit einer Betriebsspannung von 100 kV aufgenommen.

7.2.3 Emissionsspektroskopie und Quantenausbeute

Die Emissionsspektren wurden aufgrund der Anregung im UV-Bereich in einer Quarzglas-Küvette gemessen. Dazu wurde diese mit 2.9 mL Cyclohexan und 100 μ L der Nanopartikel-Suspension befüllt und die Spektren an einem *Photon Technology Interactive (PTI)* Spektrometer aufgenommen. Die Anregungswellenlänge wurde je nach Bedarf bei 250 nm, 273 nm, 393 nm oder 485 nm eingestellt. Die Quantenausbeuten wurde in Kooperation mit dem Fraunhofer IMWS an einem Hamamatsu C9920-02G gemessen. Pulverproben wurden direkt als Pulver vermessen.

8. Chemikalienverzeichnis

Tabelle 1: Sicherheitsangaben zu verwendeten Chemikalien und Entsorgung. [74,75]

Name	GHS-Piktogramme	H-Sätze	P-Sätze	Entsorgung
Ammoniak w = 25 %		335,314,410	261,271,273 280 303+361+353 305+351+338	1
Cyclohexan		225,304,315 336,410	210,240,273 301+330+331 302+352 403+233	3
1-Dodecanol		319,410	273 305+351+338	3
Dodecylamin		304,314,335 373,410	261,273,280 301+310 305+351+338	3
Ethanol		225,319	210,240 305+351+338 403+233	3

8. Chemikalienverzeichnis

Name	GHS-Piktogramme	H-Sätze	P-Sätze	Entsorgung
Europium(III)-carbonat Hydrat		315,319,335	261,264+265 271,280,319 302+352 304+340 305+351+338 332+317 362+364 403+233 321,405,501	5
Europium(III)-chlorid Hexahydrat		315,318,319 335,411	261,264,271 264+265 273,280 302+352 304,340,391 305+351+338 305,354,338 317,319,321 332+317 337+317 362+364 403+233 405,501	5
Hexylphosphonsäure		290,314,318	234,260,280 264+265 301+330+331 302+361+354 304+340 305+354+338 316,317,321 363,390,405 406	5

8. Chemikalienverzeichnis

Name	GHS-Piktogramme	H-Sätze	P-Sätze	Entsorgung
Methanol		225 301+311+331 370	210,233,280 301+310 303+361+353 304+340+311	4
1-Octadecen		304	301+316 331,405,501	3
Octylphosphonsäure		302,314,373	280 305+351+338 310	5
Oleylamin		302,304,314 335,373,410	260,280 303+361+353 304,340,310 305,351,338	3
Ölsäure	-	-	-	3
Tetraethylorthosilikat		226,332,319 335	210,261,280 304+340 304+534+338	1
Tetrahydrofuran		225,302,319 335,336,351	210,280 301+312+330 305+351+338 370+378 403+235	3
Toluol		225,304,315 336,361,373	210,240,314 301+310+330 302+352 403+233	3

8. Chemikalienverzeichnis

Name	GHS-Piktogramme	H-Sätze	P-Sätze	Entsorgung
Triocetylphosphinoxid		315,338	264+265 280,317,321 302+352 305+354+338 332+317 362+364	5
Yttrium(III)-carbonat Hydrat	-	-	-	5
Yttrium(III)-chlorid Hexahydrat		317,318,410	261,272,273 280 302+352 305+351+338	5
Yttriumeuropiumoxid	-	-	-	5
Yttriumoxid	-	-	-	5

Tabelle 2: Auflistung der verwendeten KMR-Stoffe. [74]

Name	CAS-Nr.	Verfahren und eingesetzte Menge	Kategorie (GHS)
Toluol	108-88-3	Aufbewahrung von Nanopartikeln: 500 mL Reinigungszwecke: 10 L	2

Entsorgungsschlüssel:

- 1 Gegebenenfalls lösen, ansäuern und in den Entsorgungsbehälter für nitrathaltige, anorganische Säuren.
- 2 Gegebenenfalls lösen und in den Entsorgungsbehälter für anorganische Basen.
- 3 Gegebenenfalls lösen und in den Entsorgungsbehälter für organische, halogenfreie Lösungsmittel.
- 4 Gegebenenfalls lösen und in den Entsorgungsbehälter für giftige organische Lösungsmittel.
- 5 Feststoffbehälter für kontaminierte Betriebsmittel.

9. Danksagung

Mit diesem Abschnitt möchte ich mich abschließend bei allen bedanken, die mir diese Doktorarbeit ermöglicht und mich bei der Durchführung unterstützt haben.

Zunächst möchte ich mich bei Horst Weller für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die Begutachtung dieser Arbeit und die sehr interessante und anwendungsbezogene Themenstellung bedanken. Meine Forschungsinteressen deckten sich sehr gut mit dem Thema, was mich motivierte, die Arbeit stetig mit neuen Ergebnissen voranzubringen. Durch unseren regelmäßigen Austausch konnte ich viel lernen und von der langjährigen Erfahrung der Arbeitsgruppe im Bereich Nanoteilchen profitieren.

Bei Christoph Gimmler möchte ich mich für die Betreuung und Begutachtung meiner Arbeit seitens des Fraunhofer-CAN bedanken. Christophs Tür war immer offen, bei allen Belangen rund um die Doktorarbeit. Er konnte wissenschaftlich sehr viel zu meiner Arbeit beitragen und hat mich sehr engagiert betreut.

Für den regelmäßigen Austausch im Bereich der seltenerd-dotierten Nanopartikel bedanke ich mich auch bei Rajesh Kombar. Von Rajeshs Erfahrung in diesem Bereich konnte ich häufig profitieren und dadurch meine Arbeit voranbringen.

Ein Dank geht auch an Stefan Werner für die Aufnahme der vielen TEM-Aufnahmen dieser Arbeit. Durch die hochqualitativen Aufnahmen konnte ich meine Laborergebnisse immer sofort analysieren und beurteilen. Stefans TEM-Ergebnisse kamen immer zeitnah und zuverlässig, sodass ich die Experimente dieser Arbeit stetig weiterführen konnte. Ebenfalls möchte ich mich für die Messung der vielen XRDs bei den Mitarbeiterinnen der XRD-Abteilung bedanken. Auch diese Ergebnisse kamen immer zeitnah und zuverlässig, was meine Arbeit sehr gut vorangebracht hat. Des Weiteren bedanke ich mich bei allen Mitarbeitern der Uni Hamburg und des Fraunhofer-CAN, die mich bei meiner Arbeit unterstützt haben.

Zuletzt geht mein Dank an meine Eltern, die mir das Studium ermöglicht haben und mich auch bei dieser Doktorarbeit unterstützt und motiviert haben wo sie nur konnten.

10. Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass die vorliegende Arbeit von mir selbständig verfasst wurde und ich keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel, insbesondere keine im Quellenverzeichnis nicht benannten Internet-Quellen benutzt habe und die Arbeit von mir vorher nicht einem anderen Prüfungsverfahren eingereicht wurde. Die eingereichte schriftliche Fassung entspricht der auf dem elektronischen Speichermedium.

Hamburg, den 18.06.2022

11. Quellenverzeichnis

- [1] M. Hermus, J. Brgoch, *Electrochem. Soc. Inter.* **2015**, 24 (4), 55.
- [2] M. Born, T. Jüstel, *Chemie in unserer Zeit*, 40, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim **2006**, 294-305.
- [3] S. Nakamura, T. Mukai, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, 64, 1687.
- [4] M. A. van de Haar, M. Tachikirt, A. Ca. Berends, M. R. Krames, A. Meijerink, F. T. Rabouw, *ASC Photonics* **2021**, 8, 1784-1793.
- [5] M. Nazarov, D. Y. Noh, *New Generation of Europium and Terbium Activated Phosphors*, 20111012, CRC Press **2012**, 1-9, 276.
- [6] N. D. Q. Anh, H.-Y. Lee, T. T. Phuong, N. H. K. Nhan, T. H. Q. Minh, T. H. Ly, *J. Chin. Inst. Eng.* **2017**, 40 (3), 228.
- [7] W. Wang, P. Zhu, *Opt. Express* **2018**, 26 (26), 34820.
- [8] J. Petry, R. Komban, C. Gimmler, H. Weller, *Nanoscale Adv.* **2022**, 4, 858-865.
- [9] S. Liu, X. Luo, *LED Packaging for Lightning Applications*, John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd, Singapore **2011**, 6-8, 80-83.
- [10] A. Kitai, *Luminescent Materials and Applications*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester **2008**, 75-83.
- [11] W. Yuhua, Z. Ge, X. Shuangyu, W. Qian, L. Yanyan, W. Quansheng, W. Chuang, W. Xicheng, D. Xin, G. Wanying, *J. Rare Earths* **2015**, 33, 1, 1-12.
- [12] L. Song, Y. Dong, Q. Shao, J. Jiang, *J. Mater. Sci.* **2018**, 53, 15196-15203.
- [13] T. Jüstel, H. Nikol, C. Ronda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 3084-3103.
- [14] M. R. Krames, O. B. Shchekin, R. Mueller-Mach, G. O. Mueller, L. Zhou, G. Harbes, M. George, *J. Disp. Technol.* **2007**, 3, 160-175.
- [15] T. Senden, E. J. van Harten, A. Meijerink, *J. Lumin.* **2018**, 194, 131-138.
- [16] K. Uheda, N. Hirosaki, Y. Yamamoto, A. Naito, *Solid State Lett.* **2006**, 9, H22-H25.
- [17] P. Pust, A. S. Wochnik, E. Baumann, P. J. Schmidt, D. Wiechert, C. Scheu, W. Schnick, *Chem. Mater.* **2014**, 26, 3544-3549.
- [18] P. Pust, V. Weiler, C. Hecht, A. Tücks, A. S. Wochnik, A.-K. Henß, D. Wiechert, C. Scheu, P. J. Schmidt, W. Schnick, *Nature Mater.* **2014**, 13, 891-896.
- [19] P. F. Smet, A. B. Parmentier, P. Poelman, *J. Electrochem. Soc.* **2011**, 158, R37-R54.
- [20] A. A. Setlur, E. V. Radkov, C. S. Henderson, J.-H. Her, A. M. Srivastava, N. Karkada, M. S. Kishore, N. P. Kumar, D. Aesram, A. Deshpande, B. Kolodin, L. S. Grigorov, U. Happek, *Chem. Mater.* **2010**, 22, 4076-4082.
- [21] R.-J. Xie, N. Hirosaki, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2007**, 8, 588-600.

- [22] H. Zhu, C. C. Lin, W. Luo, S. Shu, Z. Liu, Y. Liu, J. Kong, E. Ma, Y. Cao, R.-S. Liu, X. Chen, *Nat. Commun.* **2014**, 5, 4312.
- [23] M. A. van de Haar, A. C. Berends, M. R. Krames, L. Chepyga, F. T. Rabouw, A. Meijerink, *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, 11, 689-695.
- [24] M. A. van de Haar, J. Werner, N. Kratz, T. Hilgerink, M. Tachikirt, J. Honold, M. R. Krames, *Appl. Phys. Lett.* **2018**, 112, 132101.
- [25] W. Wang, P. Zhu, *Opt. Express* **2018**, 26, 26, 34820.
- [26] N. D. Q. Anh, H.-Y. Lee, T. T. Phuong, N. H. K. Nhan, T. H. Q. Minh, T. H. Ly, *Journal of the Chinese Institute of engineers* **2017**, 40, 3, 228-22634.
- [27] S. Xu, P. Li, Z. Wang, T. Li, Q. Bai, J. Sun, Z. Yang, *J. Mater. Chem.* **2015**, 3, 9112.
- [28] A. A. Setlur, *Electrochem. Solid State Lett.* **2012**, 15, J.25.
- [29] J. M. Ogieglo, A. Zych, K. V. Ivanovskikh, T. Jüstel, C. R. Ronda, A. Meijerink, *J. Phys. Chem.* **2012**, 116, 8464-8474.
- [30] P. Peng, X. Wie, S. Zhou, *J. Appl. Phys.* **2016**, 120, 093104.
- [31] M. O. Rodrigues, J. D. L. Dutra, L. A. O. Nunes, G. F. de Sá, W. M. de Azevedo, P. Silva, F. A. A. Paz, R. O. Freire, S. A. Jùnior, *J. Phys. Chem.* **2012**, 116, 19951-19957.
- [32] A. A. Seltur, J. J. Shiang, *J. Phy. Chem.* **2010**, 114, 2792-2798.
- [33] B. K. Gupta, D. Haranath, S. Saini, V. N. Singh, V. Shanker, *Nanotechnol.* **2010**, 21, 055607.
- [34] R. Srinivasan, N. R. Yogamalar, J. Elanchezhiyan, R. J. Joseypus, A. C. Bose, *J. Alloys Compd.* **2010**, 496, 472-477.
- [35] X. Ye, W. Zhuang, Y. Hu, T. He, X. Huang, C. Liao, S. Zhong, Z. Xu, H. Nie, G. Deng, *J. Appl. Phys.* **2009**, 105, 064302.
- [36] C. R. Ronda, T. Jüstel, H. Nikol, *J. Alloys Compd.* **1998**, 275-277, 669-676.
- [37] W. M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto, *Phosphor Handbook*, 2, CRC Press, Boca Raton **2007**, 486.
- [38] L. S. Chi, R. S. Liu, B. J. Lee, *J. Electrochem. Soc.* **2005**, 152 (8), J93-J98.
- [39] G. K. Das, T. T. Y. Tan, *J. Phys. Chem.* **2008**, 112, 111211.
- [40] G. A. Sotiriou, M. Schneider, S. E. Pratsinis, *J. Phys. Chem.* **2011**, 115, 1084.
- [41] A. Camenzind, R. Strobel, S. E. Pratsinis, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 415, 193.
- [42] Z. Wie-Wie, X. Mei, Z. Wie-Ping, Y. Min, Q. Ze-Ming, X. Shang-Da, C. Garapon, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 376, 318.
- [43] Z. Qi, C. Shi, W. Zhang, W. Zhang, T. Hu, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 81, 15.
- [44] T. Igarashi, M. Ihara, T. Kusunoki, K. Ohno, T. Isobe, M. Senna, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 76, 12.
- [45] M.-H. Lee, S.-G. Oh, S.-C. Yi, *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, 226, 65.

- [46] J. Dhanaraj, R. Jagannathan, T. R. N. Kutty, C.-H. Lu, *J. Phys. Chem.* **2001**, 105, 11098.
- [47] J. A. Nelson, E. L. Brant, M. J. Wagner, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 3.
- [48] J.-G. Li, X. Li, X. Sun, T. Ishigaki, *J. Phys. Chem.* **2008**, 112, 11707.
- [49] B. Bihari, H. Eilers, B. M. Tissue, *J. Lumin.* **1997**, 75, 1.
- [50] D. K. Williams, H. Yuan, B. M. Tissue, *J. Lumin.* **1999**, 102, 916.
- [51] M. Kottaisamy, D. Jeyakumur, R. Jagannathan, M. M. Rao, *Mater. Res. Bull.* **1996**, 31 (8), 1013.
- [52] H. Wang, M. Uehara, H. Nakamura, M. Miyazaki, H. Maeda, *Adv. Mater* **2005**, 17, 2506.
- [53] R. Si, Y.-W. Zhang, H.-P. Zhou, L.-D. Sun, C.-H. Yan, *Chem. Mater.* **2007**, 19, 18.
- [54] S. Yin, M. Shinozaki, T. Sato, *J. Lumin* **2007**, 126, 427-433.
- [55] X. Zhang, J. Wang, K. Guo, H. Chen, X. Yang, J. Zhao, *J. Alloys Compd.* **2012**, 517, 149.
- [56] S. Zeng, K. Tang, T. Li, Z. Liang, *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, 316, 921.
- [57] Y. Tian, *J. Solid State Light.* **2014**, 1, 11.
- [58] Q. Dai, M. E. Foley, C. J. Breshike, A. Lita, G. F. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 15475-15486.
- [59] J. A. Dorman, J. H. Choi, G. Kunzmanich, J. P. Chang, *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 10333-10340.
- [60] E. Hao, H. Sun, Z. Zhou, J. Liu, B. Yang, J. Shen, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 3096-3102.
- [61] Y. Wang, L. Tu, J. Zhao, Y. Sun, X. Kong, H. Zhang, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 7164-7169.
- [62] F. Vetrone, R. Naccache, V. Mahalingam, C. G. Morgan, J. A. Capobianco, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19, 2924-2929.
- [63] C. Louis, S. Roux, G. Ledoux, C. Dujardin, O. Tillement, B. L. Cheng, P. Perriat, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 429, 157-160.
- [64] H. Wang, M. Yu, C. Lin, X. Liu, J. Lin, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 11223-11230.
- [65] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, 26, 62-69.
- [66] Y.-X. Fu, Y.-H. Sun, *J. Alloys Compd* **2009**, 471, 190-196.
- [67] G. Bohus, V. Hornok, A. Oszkó, A. Vértes, E. Kunzmann, I. Dékány, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2012**, 405, 6-13.
- [68] L. R. Singh, R. S. Ningthoujam, V. Sudarsan, I. Srivastava, S. D. Singh, G. K. Dey, S. K. Kulshreshtha, *Nanotechnol.* **2008**, 19, 055201.
- [69] D. Singh, R. L. Singh, *Indian J. Eng. Mater. Sci* **2009**, 16, 175-177.

- [70] J.-Y. Hyun, K.-H. Kim, J.-P. Kim, W.-B. Im, K. Linganna, J.-H. Choi, *Nanomaterials* **2021**, 11, 1563.
- [71] J.-H. Park, N. G. Back, K.-S. Hong, C.-S. Kim, D. H. Yoo, M. G. Kwak, J.-I. Han, J.-H. Sung, B. K. Moon, H.-J. Seo, B.-C. Choi, *J. Korean Phys. Soc.* **2005**, 47, 368.
- [72] P. Packiyaray, P. Thangadurai, *J. Lumin.* **2014**, 145, 997.
- [73] M.Finsel, M. Hemme, S. Döring, J. S. V. Rüter, G. T. Dahl, T. Krekeler, A. Kornowski, M. Ritter, H. Weller, T. Vossmeier, *RSC Adv.* **2019**, 9, 26902.
- [74] Gestis Stoffdatenbank, zu finden unter: <https://www.dguv.de/ifa/gestis/gestis-stoffdatenbank/index.jsp>, am 29.03.**2022**.
- [75] PubChem Stoffdatenbank, zu finden unter: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov> am 29.03.**2022**.