

**Andreas Kautsch, BSc**

# **Mikrowellenplasmasynthese und optische Eigenschaften von nanoskaligem Europium-dotierten Yttriumoxid**

## **MASTERARBEIT**

zur Erlangung des akademischen Grades  
Diplom-Ingenieur

Masterstudium Technische Physik



**Technische Universität Graz**

Betreuer:

Univ.-Prof. Dr.rer.nat. Roland Würschum  
Institut für Materialphysik

Mitbetreuer:

Ass.Prof. Dr.rer.nat. Ulrich Brossmann  
Institut für Materialphysik

Graz, November 2010

# Kurzfassung

## **Mikrowellenplasmasythese und optische Eigenschaften von nanoskaligem Europium-dotierten Yttriumoxid**

Die vorliegende Arbeit behandelt die Herstellung von  $Y_2O_3:Eu$ -Nanopartikeln mit der Mikrowellenplasmasythese und deren Untersuchung hinsichtlich der strukturellen Beschaffenheit und deren Auswirkungen auf die Lumineszenzeigenschaften. Die Mikrowellenplasmasythese ist eine gut geeignete Methode, um wohldefinierte Nanopartikel mit einem kleinen Durchmesser und enger Größenverteilung zu erzeugen. Als Leuchtstoffe bieten seltenerdmetall-dotierte nanokristalline Oxide gute Aussichten auf den Einsatz in neuen Technologien der Lichterzeugung und Displaytechnologie.

Zur Bestimmung der Strukturen wurden die Methoden der Röntgendiffraktometrie und der Transmissionselektronenmikroskopie angewandt. Die synthetisierten  $Y_2O_3:Eu$ -Partikel waren im Herstellungszustand nanoamorph mit einer Größe von in etwa 5 nm. Durch die Wärmebehandlung der Pulverproben konnte eine Kristallisation mit kubischer Gitterstruktur hervorgerufen und ein Kornwachstum auf bis zu 18 nm erreicht werden.

Die Photolumineszenz im sichtbaren Bereich nach der Anregung mit UV-Licht wurde an den Nanopartikeln sowohl in dispergierter als auch in kompakterer Form untersucht. Die Lumineszenzintensität nahm mit wachsender Korngröße durch die Wärmebehandlung zu. Die im ursprünglichen Herstellungszustand nanoamorphen Partikel zeigten eine sehr geringe Lumineszenz, da die optische Anregung durch den Host-Lattice-Transfer und Charge-Transfer nicht ausgebildet war.

Bis zu hohen Europium-Dotierungen von 11 mol% im  $Y_2O_3$  wurde keine Selbstabsorption beobachtet und bei keiner der untersuchten Partikelgrößen trat eine Verschiebung der Anregungs- und Lumineszenzlinien auf.

## Abstract

### **Microwave Plasma Synthesis and Optical Properties of Nanoscaled Europium-doped Yttria**

This thesis focuses on the production of  $Y_2O_3:Eu$ -nanoparticles with the microwave plasma synthesis and the exploration of their structural properties regarding the influence on the luminescence. The microwave plasma synthesis is a well suited method to achieve nanoparticles with a small diameter and a narrow size distribution. Phosphors consisting of rare-earth doped nanocrystalline oxides have good prospects being used for new technologies of light production or display technology.

For the structural determination the methods of X-ray diffraction and transmission electron microscopy were used. The synthesized  $Y_2O_3:Eu$ -particles were nanoamorphous in the as prepared state with a diameter of about 5 nm. With annealing of the powder samples a crystallisation in a cubic lattice and a grain growth up to 18 nm could be achieved.

The photoluminescence in the visible region after excitation with UV-light was examined for nanoparticles in dispersion or as solid matter. The luminescence intensity increased with growing grain size as a result of the heat treatment. The originally nanoamorphous particles showed only little luminescence since the host-lattice-transfer and charge-transfer were not formed.

Up to the highest Europium-doping of 11 mol% in  $Y_2O_3$  no self absorption was observed and no shift of the excitation- and luminescence peaks was monitored for all analysed grain sizes.

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen Personen bedanken, die mich bei der Durchführung dieser Masterarbeit unterstützt haben.

Insbesondere bei Herrn Univ.-Prof. Dr.rer.nat. Roland Würschum und Ass.Prof. Dipl.-Phys. Dr.rer.nat. Ulrich Brossmann vom Institut für Materialphysik für die Betreuung meiner Arbeit, die interessanten Diskussionen, die Gelegenheit zur Vorstellung der Ergebnisse auf der Tagung der Österreichischen Physikalische Gesellschaft in Salzburg, sowie die freundliche Aufnahme am Institut.

Da es mir ermöglicht wurde, die Arbeit universitätsübergreifend mit dem Institut für Physik der Karl-Franzens-Universität Graz durchzuführen, danke ich darüber hinaus Herrn Univ.-Prof. Dr.phil. Heinz Krenn für die fachliche Betreuung, sowie Herrn Ao.Univ.-Prof. Dr.phil. Max Lippitsch und Frau Mag. Dr.rer.nat. Sonja Draxler für die technische Hilfestellung im Rahmen der dort durchgeführten Lumineszenzuntersuchungen.

Eine wichtige Analysemethode stellte auch die Transmissionselektronenmikroskopie dar, für die ich mich bei Herrn Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Ferdinand Hofer und Dipl.-Ing. Arno Meingast vom Institut für Elektronenmikroskopie und Feinstrukturforschung der TU-Graz bedanke.

Weiters gilt mein Dank Herrn Dipl.-Ing. Marco Marchl vom Institut für Festkörperphysik für die Unterstützung bei der Herstellung der spingecoateten Schichten. Und nicht zuletzt den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts für Materialphysik für ihre Hilfe bei den unterschiedlichsten Anliegen.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Zielsetzung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen und Gerätebeschreibung</b>	<b>5</b>
2.1	Mikrowellenplasmasynthese (MPS) . . . . .	5
2.2	Lumineszenzspektrometer LS 55 . . . . .	9
2.3	Eigenschaften und Verwendung der chemischen Verbindungen .	12
2.3.1	Europium dotiertes Yttriumoxid ( $Y_2O_3:Eu$ ) . . . . .	12
2.3.2	Precursoren . . . . .	20
2.3.3	Oxycarbonate . . . . .	22
2.4	Einfluss der Partikelgröße auf die Lumineszenz . . . . .	22
2.5	Strukturbestimmung mit Röntgenbeugung . . . . .	25
<b>3</b>	<b>Versuchsanlagen und -durchführung</b>	<b>26</b>
3.1	Mikrowellenplasmasynthese . . . . .	26
3.2	Pelletpresse . . . . .	32
3.3	Thermische Nachbehandlung . . . . .	32
3.4	Röntgendiffraktometrie . . . . .	33
3.5	Transmissionselektronenmikroskopie . . . . .	34
3.6	Fluoreszenzspektroskopie . . . . .	35
3.7	Schichtherstellung durch Spin coating . . . . .	37
<b>4</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>38</b>
4.1	Dispergierte- und Feststoffproben . . . . .	38
4.1.1	Röntgendiffraktometrie (XRD) . . . . .	38
4.1.2	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) . . . . .	44
4.1.3	Fluoreszenzspektroskopie . . . . .	49
4.2	Untersuchung dünner $Y_2O_3:Eu$ -Schichten . . . . .	59

4.3	Einfluss unvollständiger chemischer Umsetzung . . . . .	63
4.3.1	Röntgendiffraktometrie . . . . .	64
4.3.2	Fluoreszenzspektroskopie . . . . .	69
<b>5</b>	<b>Weiterführende Diskussion</b>	<b>73</b>
5.1	Fluoreszenz . . . . .	73
5.2	Ausblick . . . . .	74
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>76</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>79</b>
	<b>Anhang</b>	<b>88</b>
A.1	TEM . . . . .	88
A.2	Fluoreszenzspektroskopie . . . . .	89

# 1 Einleitung und Zielsetzung

In den letzten Jahren haben nanokristalline Materialien, das heißt Materialien mit einem Partikeldurchmesser von weniger als 100 nm, die Aufmerksamkeit der Forschung auf sich gelenkt. Im Vergleich zu makroskopischen Materialien zeigen sie andere elektrische, strukturelle und optische Eigenschaften [1], wobei ihnen u.a. gute Fluoreszenzeigenschaften vorausgesagt werden [2]. Eine spezielle Vorreiterrolle bilden die Halbleiter-Nanokristalle, die bereits weitreichend untersucht sind [3–5]. Dies führte zur Erkenntnis, dass ihre Eigenschaften zwischen denen makroskopischer und molekularer Materialien liegen [6]. Mit Variation der Partikelgröße erfahren sie signifikante Änderungen in den Lumineszenzeigenschaften, da die Partikel kleiner werden als der Excitonradius mit einigen Nanometern in Halbleitermaterialien [7]. Dies führt zum sogenannten Quantum-Confinement-Effekt, durch den die Abstände zwischen den Energieniveaus in einem Partikel größer werden, je kleiner dessen Durchmesser ist [5]. Damit findet auch eine Verschiebung der Lumineszenzspektren zu höheren Energien (Blauverschiebung) statt. Es wurde darüberhinaus berichtet, dass die Lumineszenzintensität bei kleineren Partikeln besser ist als beim grobkörnigen Material [8], was große Erwartungen in diese Materialien setzt.

Eine sehr effiziente Lumineszenz zeigen auch mit seltenen Erdmetallen dotierte inorganische Metalloxide [9], die als makroskopische Körner verbreitet als Fluoreszenzfarbstoffe in der kommerziellen Nutzung verwendet werden [10]. Sie finden ihre praktische Anwendung in Leuchtstoffröhren, Szintillatoren, aktiven Medien von Festkörperlasern, Verstärkern für die Glasfaser-Datenübertragung [1] oder in der immer wichtiger werdenden Bildschirmtechnologie. Zum Beispiel sind heutzutage Leuchtstoffröhren bzw. Energiesparlampen in vielen Anwendungen zu finden, vor allem weil neue Richtlinien [11] und größeres Energiebewusstsein

den Einsatz von konventionellen Glühlampen reduziert. Durch das UV-Licht einer Quecksilberplasmaentladung werden meistens Dreiband-Leuchtstoffe aus unterschiedlichen Metalloxiden auf der Innenseite der Lampe zur Aussendung von sichtbarem Licht in den drei Spektralbereichen angeregt [10]. Die Lichtemission in diesen Materialien ist prinzipiell an ausgezeichnete Gitterstellen gebunden, das sind entweder Kristalldefekte oder Fremdatome [7]. Für die rote Lichtemission mit einer hohen Effizienz hat sich als Lumineszenzzentrum das Lanthanid-Ion  $\text{Eu}^{3+}$  besonders bewährt [6]. Unter Einstrahlung von UV-Licht werden, wie in anderen Seltenerd-Ionen, wohldefinierte Energieübergänge in der 4f-Schale angeregt [12], die meistens zur Emission eines Photons führen.

Als Substrat für Fluoreszenzfarbstoffe ist Yttriumoxid gut geeignet, da es einen effektiven elektronischen Übergang in Seltenerdionen gestattet [13] und eine den Seltenerdoxiden sehr ähnliche Gitterstruktur ausbildet [14]. Es war auch eines der ersten Metalloxide, die im Nanometerbereich untersucht wurden [2].  $\text{Y}_2\text{O}_3$  wird industriell z.B. zur Duktilitätserhöhung von Keramiken oder zur Stabilisation von  $\text{ZrO}_3$  verwendet [15]. Europium dotiertes  $\text{Y}_2\text{O}_3$  zeichnet sich bei den praktischen Anwendungen in der Lichterzeugung durch besondere Stabilität sowie gut passende Farbkoordinaten aus [16].

Es ist daher naheliegend, die Auswirkung der vielversprechenden Eigenschaften von nanoskaligen Partikeln an einem gut bewährten Fluoreszenzfarbstoff wie  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  zu untersuchen. Daher wurden bereits viele Methoden entwickelt, um nanokristallines  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  herzustellen. Dazu gehören unter anderem die Sol-Gel Verfahren [6], die Gewinnung durch Fällung aus einer homogenen Lösung (homogeneous precipitation) [17], die laserinduzierte Verdampfung (laser-heated evaporation) [18], die chemische Gasphasenabscheidung (CVS) [15, 19], die Verbrennungssynthese (combustion synthesis) [20] und die Synthese über Mikroemulsionen, wie Microemulsion-Microwave heating [21], oder die Synthese mit dem sogenannten Microwave Plasma-Torch Verfahren [22].

Konrad et al. [15] waren dabei als erste in der Lage mit der CVS wenig agglomerierte  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ -Nanopartikel mit kubischem Kristallgitter und einem Durchmesser von 10 nm herzustellen [19]. Weiterführend wurden mittlerweile aus  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  sogar schon Nanorods [23] und Nanotubes [24] hergestellt.

Die Anwendung von nanoskaligem Leuchtstoffen wird vor allem bei schnellen Bildschirmen mit hoher Auflösung (CRD, Flachbildschirmen, Dünnschicht-Lumineszenz Paneele u. a. [25]) sowie quecksilberfreien Fluoreszenzleuchten gesehen [15]. Seltenerd-Lumineszenzfarbstoffe sind auch weniger giftig im Vergleich zu Halbleiter Nanopartikeln und stellen daher ein attraktives Material für die zukünftige Verwendung als biologische Lumineszenzmarker dar [26].

## Zielsetzung

Einige Forschungsgruppen haben die Eigenschaften von Seltenerdmetall dotierten Nanopartikeln bezüglich Fluoreszenzlebensdauer, Quantenausbeute und konzentrationsabhängigen Quenchen untersucht [1]. Der Literatur zu Folge wurde aber noch nie die Mikrowellenplasmasynthese zur Herstellung von  $Y_2O_3:Eu$ -Nanopartikeln verwendet bzw. gibt es bis dato nur wenige Berichte über die Lumineszenzeigenschaften von  $Y_2O_3:Eu$  Nanopartikeln mit einem Durchmesser von weniger als 20 nm.

Ziel der Arbeit ist es, erstmals Europium dotierte Yttriumoxid-Nanopartikel über die Mikrowellenplasmasynthese herzustellen und die Produktionsparameter zu optimieren. Die benötigten Ausgangsstoffe sind kommerziell erhältlich und die Methode ist bestens geeignet, wenn genau definierte Eigenschaften von den Partikeln erwartet werden da, im Gegensatz zu anderen gängigen Gasphasen-Syntheseverfahren, die Besonderheiten von elektrisch geladenen Teilchen im Plasma genützt werden [27]. Mit der engen Größenverteilung der kleinen Partikel eröffnet sich auch die Möglichkeit hierarchisch geordnete Strukturen herzustellen [28] oder weiterführend könnten Variationen an den Partikeln durch in-situ Coating erreicht werden - wegen der geringen Prozesstemperatur sogar mit organischen Verbindungen [29].

Wegen der erwarteten großen Auswirkung des Kristallgitters und der Form der Nanopartikel auf die Lumineszenz sind weitreichende strukturelle Untersuchungen notwendig. Einerseits wird mit Hilfe von Röntgenbeugung die Gitterstruktur klassifiziert und es werden Aussagen über die Partikelgrößen

und die Verzerrung in der Struktur möglich. Andererseits wird vergleichend die Transmissionselektronenmikroskopie zur Bestimmung der Partikelgröße herangezogen. Ein Nachweis für den Einbau der Europiumatome in das  $Y_2O_3$ -Gitter kann mit der energiedispersiven Röntgenspektroskopie erbracht werden.

Durch den Größeneinfluss zeigt das Reflexionsspektrum von nanokristallinen  $Y_2O_3$  eine 0,2 eV Blauverschiebung im Vergleich zu einem polykristallinen Referenzmaterial [15]. Auch befinden sich bei derartig kleinen Partikeln viele Atome an der Oberfläche, weshalb Informationen über Oberflächeneffekte bei der Lumineszenz zugänglich werden [5]. Um die Auswirkung der Größeneffekte auf Lumineszenz zu bestimmen, kann die Partikelgröße durch thermische Behandlung systematisch verändert werden. Anregungs- und Lumineszenzmessungen werden mit einem Lumineszenzspektrometer an den Nanopartikeln als Pulver sowie in Dispersion vorgenommen, um einerseits Lösungsmittelleffekte zu beurteilen und andererseits mit einer genau definierten Probenmenge aussagekräftige Intensitätsmessungen durchzuführen. Neben der Partikelgröße kann der Europiumgehalt in den Partikeln bei der Synthese variiert werden, um konzentrationsabhängiges Quenchen bei Nanopartikeln zu untersuchen.

Die praktische Anwendung von lumineszierenden Nanopartikeln wird demonstriert, indem auf einem Glassubstrat eine Partikelschicht mit dem Spincoating-Verfahren aufgetragen wird. Die Homogenität der Schicht wird mit einem Lichtmikroskop und die optischen Eigenschaften mit dem Lumineszenzspektrometer beurteilt.

# 2 Grundlagen und Gerätebeschreibung

## 2.1 Mikrowellenplasmasynthese (MPS)

Die Mikrowellenplasmasynthese (kurz MPS) ist ein von Dieter Vollath und Mitarbeitern am Karlsruher Institut für Technologie entwickeltes Verfahren [30] zur Herstellung von Nanopartikeln in einem Plasma.

Ein Plasma definiert sich klassisch durch das Vorhandensein von elektrisch neutralen und geladenen Teilchen, sowie freien Elektronen in einem Gas. Die Gesamtladung über alle Teilchen im System bleibt aber stets Null [29]:

$$\sum_{i=1}^n q_i = 0 \quad (2.1)$$

Enthält ein Plasma auch feste Partikel mit einem Durchmesser im Mikro- und Submikrobereich so wird es kolloides, komplexes oder staubiges Plasma genannt. Durch die hohe Mobilität der Elektronen im Plasma häuft sich eine große Ladung auf den Partikel an [31], linear abnehmend mit geringerer Größe [29].

Plasmen können z.B. durch thermische Anregung, statische elektrische Felder, Induktion oder wie im Fall der MPS durch Mikrowellenstrahlung erzeugt werden. In einem Mikrowellenplasma wird die Energie ( $U$ ) aus dem relativ starken

Strahlungsfeld ( $>10^3 \text{ Vm}^{-1}$ ) nach folgender Relation auf geladene Teilchen übertragen:

$$U \propto \frac{Q}{mf^2} \quad (2.2)$$

d.h. proportional mit der Ladung ( $Q$ ) und proportional zur Kehrwert Masse ( $m$ ) des Teilchens und dem Quadrat der Wechselfeldfrequenz ( $f$ ). Da die geladenen Teilchen im Plasma eine Stoßfrequenz ( $z$ ) mit neutralen Partikeln aufweisen, spielt diese auch in den Energieübertrag hinein. Der Energietransfer vom elektrischen Feld im Mikrowellenbereich auf ein geladenes Teilchen ist theoretisch maximal im Resonanzfall, wenn  $z = f$  ist. In der praktischen Anwendung ist jedoch nur  $z < f$  zielführend, da es sonst zur Instabilität des Plasmas kommt [27].

Plasmaprozesse sind eine Untergruppe der Gasphasenprozesse, mit einer Reihe an Vorteilen. Deshalb gibt es eine Vielfalt an praktischen Herstellungsverfahren, die Plasmen verwenden. Man kann diese in zwei Temperaturbereiche gliedern: die Hochtemperaturverfahren, welche für großtechnische Anwendungen eine große Bedeutung haben und die Niedertemperaturverfahren. Letztere sind gefragt, wenn exakte Bedingungen im Plasma gefordert sind [29]. Denn für die Produktion von Nanopartikeln sind grundsätzlich zwei Voraussetzungen wichtig: eine hohe Keimbildungsrate und ein möglichst genau definierter Abbruch der Wachstumsphase für eine enge Partikelgrößenverteilung [28].

Die meisten Nanopartikel-Syntheseverfahren in der Gasphase sind mit zufälligen Prozessen verbunden, weshalb eine enge Partikelgrößenverteilung nur über Parameter wie die Konzentration der Reaktanden, die Prozesstemperatur oder das rasche Abkühlen hinter der Aktiven Zone beeinflusst wird [27]. Zu den Vorteilen der MPS zählt hingegen eine genau bestimmte Partikelgröße da, im Gegensatz zu den anderen Verfahren, die Größe durch die elektrische Ladung und nicht zufällig bestimmt wird [29]. Das Wachstum wird durch die abstoßenden Kräfte zwischen den Partikeln im Plasma begrenzt, die wegen der großen Ladung stark ausgeprägt ist [31] und nur schwach durch das umgebende Plasma abgeschirmt wird [32]. Als Folge ist auch die Wahrscheinlichkeit für eine Koagulation und Agglomeration der Partikel im Plasma reduziert. Wegen

der großen Bedeutung dieses Vorgangs muss darauf geachtet werden, dass keine Reaktion oder Reaktionsprodukte die elektrische Ladung der Partikel neutralisieren. Beispielsweise führt die Zugabe von Wasser zu einer unregelmäßigen Zunahme der Partikelgröße [27].

Bei der MPS liegt ein nicht-thermisches Plasma vor, da die Plasmatemperatur der Elektronen weitaus höher ist als die der Ionen. Aber speziell die ungeladenen Partikel haben eine sehr geringe Plasmatemperatur, weshalb eine für ein Plasma niedrige Temperatur von 400 bis maximal 800 K erreicht werden kann. Die Elektronen im Plasma haben aber genug Energie, um die Gas- und Precursormoleküle zu ionisieren bzw. darüber hinaus die Precursormoleküle zu zersetzen. Durch die schnellen Elektronen werden auch bereits elektrisch geladene Partikel höher ionisiert. Für das Plasma sollte der Prozessdruck gering sein (einige mbar), um die freie Weglänge der Elektronen zu erhöhen und damit die Ionisierung der Partikel zu bewirken [27]. Die Partikel werden so positiv geladen und stoßen einander ab [29]. Sobald die geladenen Partikel jedoch die Reaktionszone verlassen, stoßen sie mit Gasatomen zusammen und verlieren dadurch jedes Mal einen Teil ihrer Ladung, bis sie nach ca. einem halben Meter (bei  $p < 20$  mbar) elektrisch neutral sind und dann agglomerieren können [27].

Zur Produktion der Nanopartikel im Plasma gliedert sich die MPS-Anlage grob in drei Teile (Abb. 2.1):

1. die Precursorzufuhr mit einem Schwingspatel zur Dosierung der pulverförmigen Precursoren,
2. der Reaktionsraum mit dem Mikrowellenplasma, in welchem die Nanopartikel synthetisiert werden und
3. der wassergekühlte Kühlfinger zum Abscheiden der Partikel.

Das Precursorgemisch fällt von dem Schwingspatel auf eine Fritte (Sieb aus agglomerierten Glaskörnern) im Verdampfer. Die Fallmenge wird über die Frequenz der Schwingung bestimmt, welche wiederum manuell über die Spannung von einem Labornetzteil geregelt ist. Die Fritte wird von außen mit Widerstandsheizbändern auf die Verdampfungstemperatur der Precursoren geheizt.

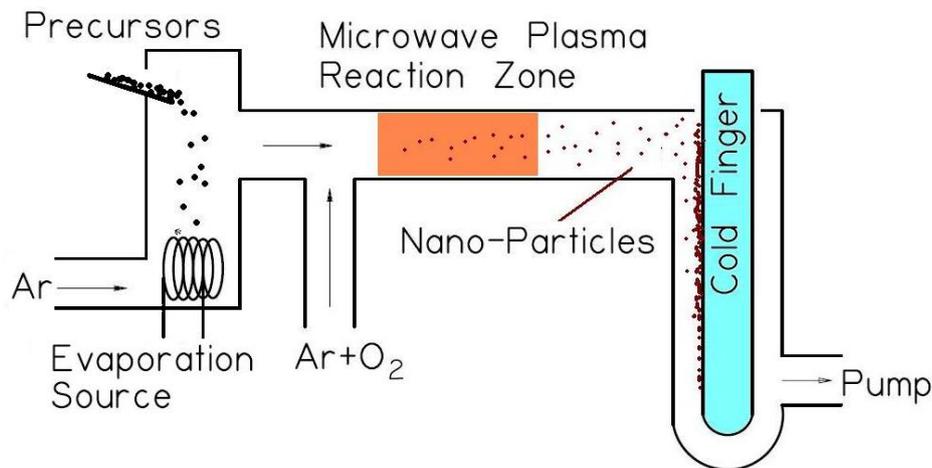


Abb. 2.1: Mikrowellenplasmasythese - Systemdarstellung

Unterhalb der Fritte befindet sich ein Einlass für das Trägergas Argon sowie eine Heizpatrone zum Vorwärmen des Gases. Die zugeführten Gase müssen ausreichend warm sein, damit sich der Precursor nicht sofort an den Außenwänden niederschlägt [29]. Das Gemisch aus Argon und verdampften Precursoren wird durch eine weitere Fritte und ein dünnes Glasröhrchen in das Zentrum des Reaktionsraums in einem Mikrowellenresonator geleitet. Kurz davor wird parallel über einen zweiten Gaseinlass das Reaktionsgas (80% Ar, 20% O<sub>2</sub>) zugeleitet, welches sich im Reaktionsraum mit den Precursormolekülen vermischt.

Der Resonator mit dem angeschlossenen Mikrowellengenerator ist das zentrale und wichtigste Bauteil der MPS-Anlage. Der Mikrowellengenerator arbeitet mit einer Frequenz von 2,45 GHz und die erzeugten elektromagnetischen Wellen werden durch einen Hohlleiter zu dem zylinderförmigen Resonanzkörper geleitet, durch dessen Mitte das Rohr aus Quarzglas führt (Abb. 2.2). Es wird Quarzglas verwendet, weil dieses keine Mikrowellenstrahlung absorbiert [27]. Durch das Reaktionsrohr werden die Reaktionsedukte, d.h. der Trägergasstrom mit dem Precursormaterial und das Reaktionsgas, eingeleitet sowie die Syntheseprodukte abgeführt. An den Durchführungen zum Resonanzzylinder sind sogenannte Cut-Off Tubes angebracht, die die austretende Mikrowellenstrahlung auf ein Minimum begrenzen [29].

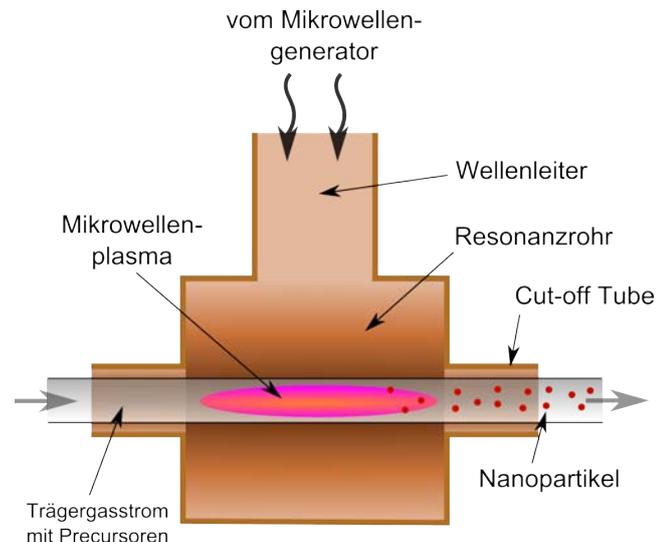


Abb. 2.2: Darstellung des Mikrowellenresonators mit Reaktionsrohr. Nach [29].

Nachdem das Gemisch aus verbliebenem Gas und erzeugten Nanopartikeln die Plasmazone wieder verlassen hat, wird es zum Sammeltopf mit dem Kühlfinger geleitet, wo sich die festen Nanopartikel abscheiden. Zur Herstellung wenig agglomerierter Nanopartikel in Dispersion kann der Sammeltopf auch durch eine Waschflasche ersetzt werden. Die Nanopartikel können zur Absonderung des unbrauchbaren Vorlaufes und Nachlaufes in beiden Fällen direkt über eine Umleitung vor dem Kühlfinger abgesaugt werden.

## 2.2 Lumineszenzspektrometer LS 55

Das PerkinElmer Lumineszenzspektrometer LS 55 ist ein Einstrahlspektrometer und verwendet eine leistungsstarke, gepulste Xenon-Blitzlampe als Anregungsquelle. Es wurde von der US-amerikanischen Firma hauptsächlich für bioanalytische Anwendungen entwickelt [33]. Das verwendete Gerät mit dem angeschlossenen Messcomputer ist in Abbildung 2.3 (a) dargestellt, der schematische Aufbau und der Strahlengang im Spektrometer in Abbildung 2.3 (b) und Abb. 2.4.

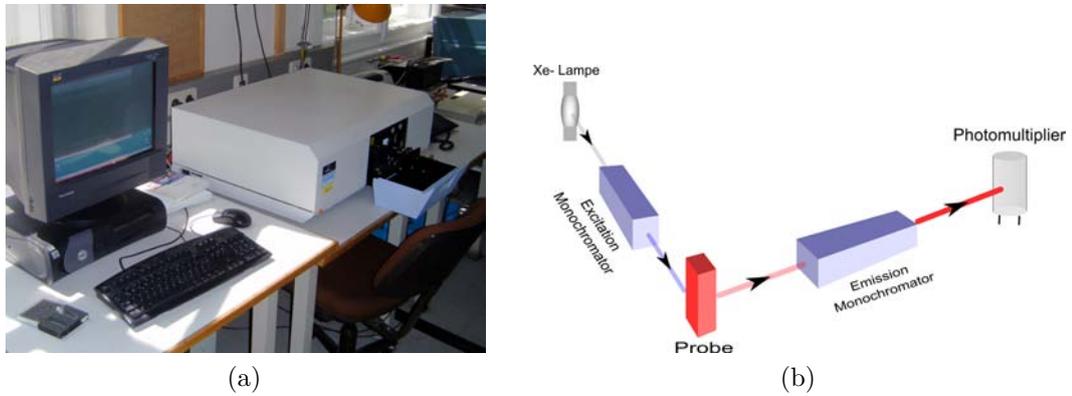


Abb. 2.3: (a) Lumineszenzspektrometer PerkinElmer LS 55 (rechts) mit Messcomputer und (b) Hauptkomponenten eines Lumineszenzspektrometers.

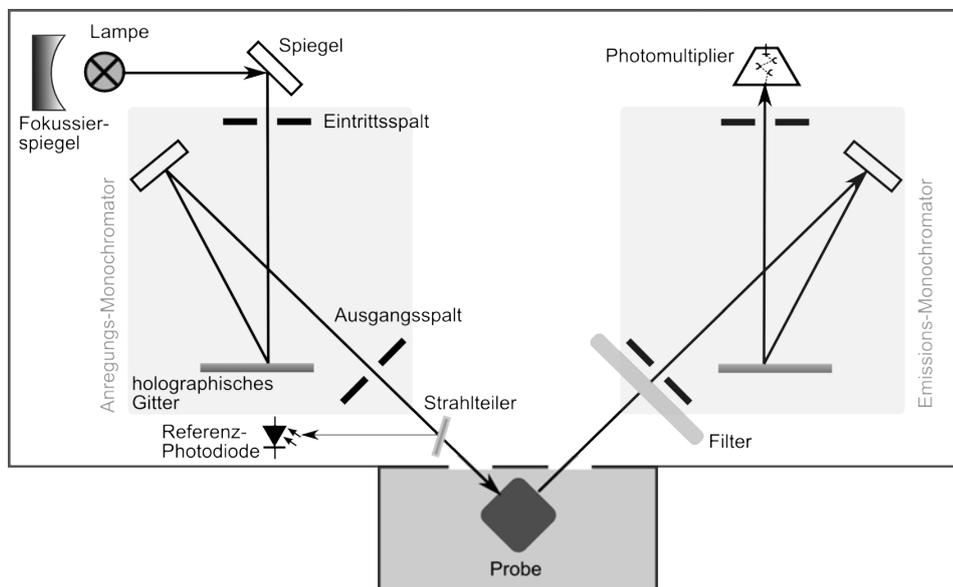


Abb. 2.4: Schematischer Strahlengang des PerkinElmer LS 55 Lumineszenzspektrometers. Nach [34]

Die Blitzlampe erzeugt etwa 8  $\mu\text{s}$  lange Lichtpulse die den gesamten Wellenlängenbereich (200 - 800 nm) für die Messung abdecken. Das Licht der Lampe wird mit einem elliptischen Spiegel gebündelt und über einen weiteren Spiegel zum Monochromator gelenkt. Dieser besteht aus einem Eintrittsspalt, einem holographischen Gitter und einem Austrittsspalt [34]. Holographische Gitter werden wegen ihrer hohen Präzision und der geringen Streuung unerwünschter Wellenlängen verwendet [35]. Die zentrale Wellenlänge des Anregungslichts wird über den Winkel des Gitters zum Lichtstrahl ausgewählt, der über einen Schrittmotor verändert wird. Die spektrale Breite (2,5 - 15 nm) des Anregungslichts wird durch die Breite des Monochromatorschlitzes vorgegeben. Je kleiner die Schlitzweite ist, desto kleiner ist aber auch die messbare Intensität am Photomultiplier.

Bevor der Lichtstrahl auf die Probe gelangt, wird ein Teil des Lichts durch einen Strahlteiler auf eine Referenzphotodiode geleitet, um den Dunkelstrom digital vom Signal abzuziehen [34]. Das einfallende Licht trifft die Probe im Probenhalter, entweder eine Feststoffprobe oder eine Lösung / Dispersion in einer 10 mm Standardküvette.

Das Fluoreszenzlicht wird senkrecht zum einfallenden Strahl von einem toroidalen Spiegel auf den Emissionsmonochromator fokussiert, der gleich funktioniert wie der Anregungsmonochromator. Obwohl Spektrofluorometer Monochromatoren zur Auswahl der Wellenlänge verwenden, zeigen diese ein nicht ideales Verhalten in der Form von sogenannten Gittergeistern (siehe [35]) und Streulicht oder durch Transmission von Licht unerwünschter Wellenlänge infolge Bragg'scher Beugung zweiter Ordnung. Deshalb sind oft zusätzliche optische Filter notwendig [35]. Vor dem Eingangsspalt in den Monochromator befindet sich daher ein Filterradd mit vier verschiedenen Filtern, die in den Strahlengang gedreht werden können [34]. Diese Filter werden verwendet, um gestreutes Licht abzuhalten, das Fluoreszenzlicht aber möglichst nicht abzuschwächen. Es kann sein, dass Filter selbst lumineszieren wenn UV-Licht auf sie trifft. Deshalb sollten Filter stets so weit wie möglich von der Probe entfernt positioniert sein, um von dort gestreutes UV-Licht am Filter zu reduzieren [35].

Vom Ausgangsspalt wird der Lichtstrahl mit der zu messenden Wellenlänge zum Photomultiplier geleitet und detektiert. Im verwendeten Gerät war unvorteilhafter Weise nur ein Standard-Photomultiplier eingebaut, dessen Ansprech-

verhalten im roten Bereich bei in etwa 650 nm rapide abfällt. Um ein rauscharmes Signal zu erhalten wird vom Spektrometer beim Scannen des Messbereiches immer über mehrere Anregungsblitze gemittelt, deren Anzahl von der Scangeschwindigkeit abhängt [34]. Die Daten werden an den PC übertragen und von der PerkinElmer Software FLwinlab verarbeitet und ausgewertet.

## 2.3 Eigenschaften und Verwendung der chemischen Verbindungen

### 2.3.1 Europium dotiertes Yttriumoxid ( $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ )

Europium dotiertes  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ist ein Isolator mit einer Bandlückenenergie von 5,6 eV [36], der bei entsprechender Anregung Lumineszenz im roten Spektralbereich zeigt. Dies ist schon lange bekannt und daher wurde  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  bereits in den ersten Dreiband-Leuchtstoffen für Leuchtstofflampen verwendet, neben  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$  für den blauen und  $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Tb}^{3+}$  für den grünen Spektralbereich [10]. Die hierfür notwendige Anregung mit UV-Licht erfolgt in der Praxis meist durch die starke Hg-Entladungslinie bei 254 nm, da diese technisch leicht zugänglich ist.

Europium gehört zu den Lanthanoiden und hat als Neutralatom die Elektronenkonfiguration  $\text{Ar } 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^N 5s^2 5p^6 6s^2$  mit einer halbgefüllten 4f-Schale ( $N = 7$ ). Die Besetzung der 4f-Schale variiert für die Lanthanoide von 1 - 14 Elektronen. Die Ionen sind in deren Kristallstruktur üblicherweise dreifach geladen [37], weshalb das  $\text{Eu}^{3+}$  Ion nur sechs 4f-Elektronen besitzt [38]. Eine energetische Anregung der 4f-Elektronen des dreifach geladenen Eu-Ions erfolgt durch relativ scharf definierte Übergänge [39].

Wegen des gut passenden Ionenradius und der Kristallstruktur ist Yttriumoxid sehr gut als Wirtsgitter für Lanthanoid-Ionen geeignet [14]. In der kubischen  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Kristallstruktur, die auch wichtig für die Lumineszenzeigenschaften ist [40], nimmt das Yttrium-Ion den zentralen Gitterplatz ein. Die Yttrium-Ionen

werden durch die Dotierung mit Europium-Ionen teilweise durch diese ersetzt. Es können verschiedene Gitterkonstellationen auftreten, zwei davon sind in Abbildung 2.5 dargestellt.

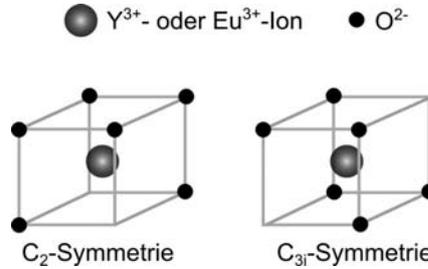


Abb. 2.5: Kubische Kristallstruktur von  $Y_2O_3:Eu$ . Nach [41].

Die Gitterstruktur kann Auswirkungen auf die Energieniveaus der Lumineszenzzentren in einem Kristall haben [42]. Die Entartung der 4f-Elektronenkonfiguration der seltenen Erden wird allerdings primär durch die Spin-Bahn Kopplung in den Atomen aufgehoben (siehe Abb. 2.6). Dadurch entstehen z.B. die  $^5D_J$  und  $^7F_J$  Zustände. Diese können bei entsprechenden Bedingungen durch das Kristallgitter weiter in  $2J+1$  Sublevels aufgespalten werden. D.h. der für die Lumineszenz wichtige  $^5D_0$ -Zustand bleibt erhalten, wohingegen z.B. der  $^7F_2$ -Zustand in 5 weitere Levels aufgespalten wird [43].

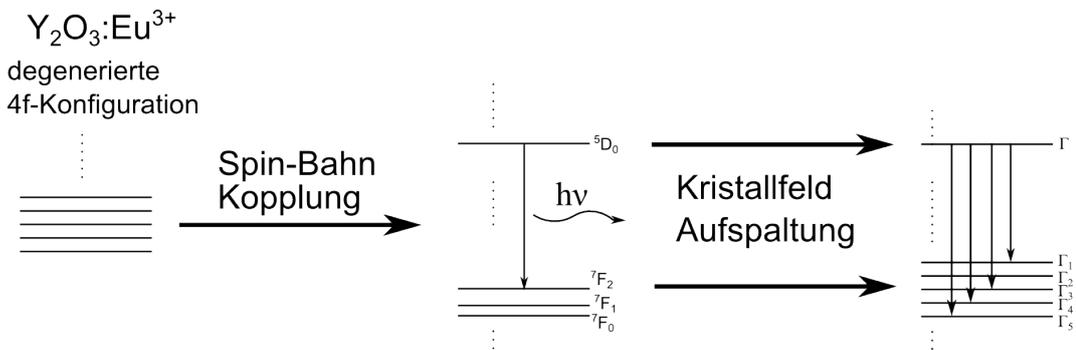


Abb. 2.6: Aufspaltung der  $^5D$  und  $^7F$  Energiezustände im  $Eu^{3+}$ -Ion durch die Spin-Orbit Kopplung und durch etwaige Einflüsse des Kristallgitters. Nach [43]

Die Emissionswellenlängen der f-f Übergänge in den  $Eu^{3+}$ -Ionen sind relativ unempfindlich bezüglich der lokalen chemischen Umgebung [39, 42], weil die 4f-Orbitale durch die 5s und 5p Elektronenschalen abgeschirmt werden [36, 44].

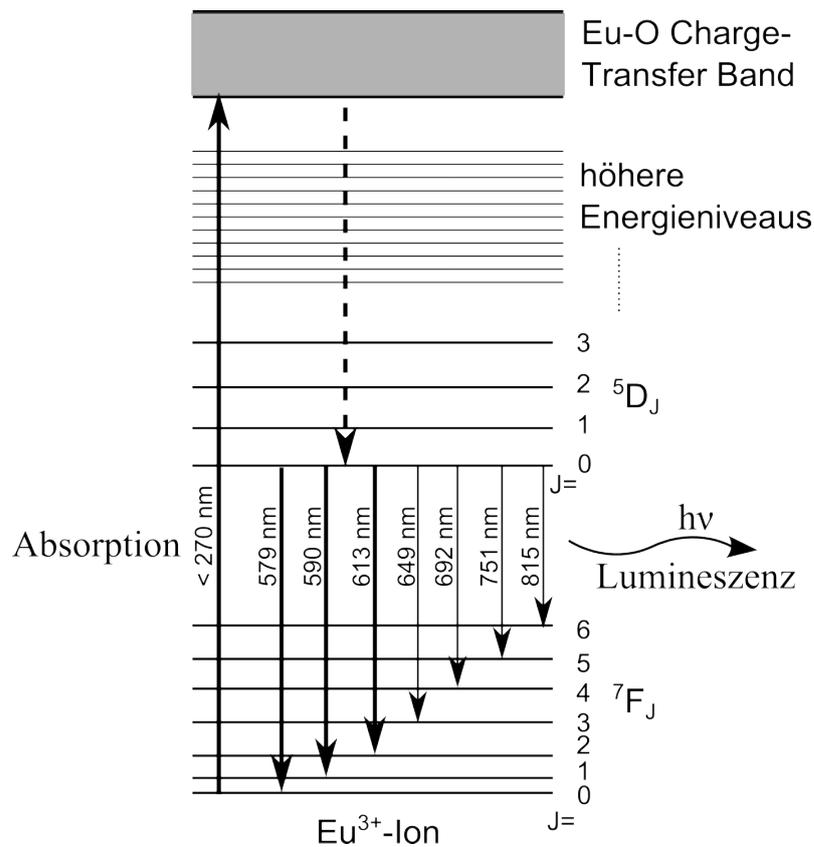


Abb. 2.7: Übergänge im  $\text{Eu}^{3+}$ -Ion bei Anregung und Lumineszenz. Grau gezeichnet ist das Charge-Transfer Band zwischen 2p-Orbital von  $\text{O}^{2-}$  und 4f-Orbital von  $\text{Eu}^{3+}$  (s.u.). Durchgezogene Pfeile stehen für strahlende-, punktierte für nichtstrahlende Übergänge. Nach [12]

Es kommt aber sehr wohl zu einer Aufspaltung und Verstärkung einzelner Linien durch das Gitter [39]. Wird jedoch dem Ion ein Elektron hinzugefügt, so findet ein  $4f^6 5d-4f^7$  Übergang statt, welcher sehr empfindlich auf die Umgebung ist und deshalb Licht im blauen bis grünen Spektralbereich (z.B. siehe oben  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ ) mit breiten Linien emittiert [39].

Die Übergänge in dem beschriebenen Niveausystem von  $\text{Eu}^{3+}$  sind in dem Jablonski Diagramm in Abbildung 2.7 dargestellt, wobei die für diese Arbeit hauptsächlich relevanten Übergänge fett ausgeführt sind. Nach der Anregung relaxiert das Ion aus den energetisch höher liegenden Zuständen nichtstrahlend in den  ${}^5\text{D}_0$ -Zustand. Von dort aus finden grundsätzlich strahlende Übergänge in ein Niveau des  ${}^7\text{F}$ -Grundzustandes statt, bei denen jeweils ein Photon

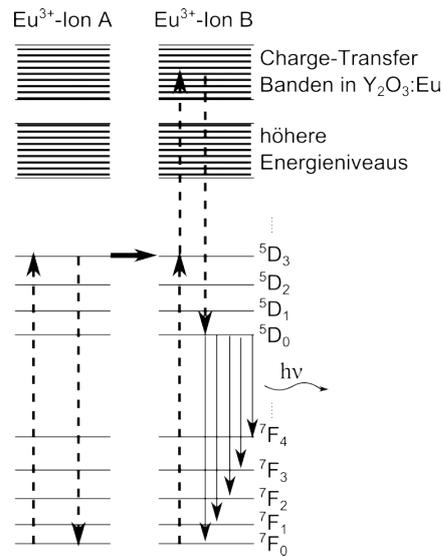


Abb. 2.8: Übergänge von zwei  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen im  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Wirtsgitter beim Energietransfer aus dem angeregten Zustand. Nach [36]

mit bestimmter Wellenlänge emittiert wird. Teilweise sind diese Übergänge streng genommen durch die Auswahlregeln verboten, durch den Einfluss des Kristallgitters werden diese jedoch teilweise gelockert [12].

Nicht immer wird bei der Relaxation ein Photon emittiert. Allgemein werden Prozesse im Material, bei denen die Lumineszenzintensität sinkt, Quenching genannt [35]. Die Wahrscheinlichkeit für einen nichtstrahlenden Übergang ist in  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  aber gering, da Relaxationen durch Multiphononprozesse nur mit geringer Wahrscheinlichkeit auftreten. Weiters hat das  $\text{Y}^{3+}$ -Ion im Wirtsgitter keine Elektronen im 4f-Orbital. Daher ist auch eine Kreuzrelaxation vom  $\text{Eu}^{3+}$  weitgehend unterdrückt [45].

Ein weiterer Mechanismus, bei dem die Energie eines Photons nichtstrahlend abgegeben wird, ist im Jablonski-Diagramm in Abbildung 2.8 dargestellt. Befindet sich ein Elektron im  $5D_3$ -Niveau eines Ions, transferiert es seine Energie an ein benachbartes Ion. Befindet sich dieses ebenfalls im angeregten Zustand, wird dort das Elektron zuerst in ein noch höheres Niveau gehoben. Anschließend relaxiert es von dort nichtstrahlend in das niedrigste  $5D$ -Niveau, von dem aus dann ein strahlender Übergang in die  $7F$ -Grundzustände erfolgt und ein Photon emittiert wird (siehe Abb. 2.8). Global betrachtet geht bei diesem Prozess

die Energie eines zweiten Photons verloren und wird in Form von Phononen abgegeben. Dieser Prozess wird hauptsächlich der sogenannten „toten Schicht“ zugeschrieben, die durch strukturellen Umordnung an der Oberfläche von Partikeln entsteht. Eine tote Schicht bildet sich auf  $Y_2O_3:Eu$ -Partikeln, wenn diese unter Anwesenheit von Sauerstoff einem Elektronenbeschuss ausgesetzt werden, da das Material dadurch degradiert und die Lumineszenz sinkt [36].

Für all diese Prozesse muss die Anregungsenergie aus der Umgebung zugeführt werden. Wie im Folgenden am Beispiel selbst gemessener optischer Spektren näher ausgeführt wird, gibt es drei Mechanismen in  $Y_2O_3:Eu$ , die die Absorption von Photonen und die anschließende charakteristische Lumineszenz des  $Eu^{3+}$ -Ions beherrschen:

- die direkte Absorption durch das  $Eu^{3+}$ -Ion,
- der Charge-Transfer Mechanismus, durch den die lokalisierte Anregung vom Sauerstoff zu benachbarten  $Eu^{3+}$ -Ionen (siehe unten) erfolgt
- der Wirtsgittertransfer, das heißt die Anregung vom  $Y_2O_3$  Substrat und anschließender Energieübertrag (siehe unten). [46]

Für  $Y_2O_3:Eu$  sind bei der Anregung speziell die Bereiche des fernen UV zwischen 200 und 280 nm und der des mittleren UV zwischen 280 und 315 nm [47] interessant. Ein Anregungsspektrum von  $Y_2O_3:Eu$ -Nanopartikeln mit 5,7 mol% Eu-Dotierung ist in Abbildung 2.10 dargestellt. Zur Aufnahme des Spektrums wird der Anregungsmonochromator im Lumineszenzspektrometer über den gewünschten Wellenlängenbereich variiert, während der Emissionsmonochromator auf eine bestimmte Wellenlänge fixiert ist; in Abb. 2.10 auf  $\lambda = 613$  nm für den strahlenden Übergang von den  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  Zuständen im  $Eu^{3+}$ .

Im Bereich bis  $\lambda_{Ex} = 220$  nm findet der sogenannte **Wirtsgittertransfer** (engl. Host-Lattice Transfer) oder Exzitonen Absorption statt [44]. Die Wirtsgitterabsorption geschieht über die Anregung von self-trapped Exzitonen [46], das sind Exzitonen, die sich durch Gitterverzerrungen an lokalisierten Punkten ansammeln [48]. Diese haben in  $Y_2O_3$  bei Raumtemperatur eine maximale Absorption bei 5,88 eV ( $\lambda_{Ex} = 211$  nm), die sich mit fallender Temperatur zu höheren Energien verschiebt [46]. Die aufgenommene Energie wird zum Teil

auf die  $\text{Eu}^{3+}$ -Lumineszenzzentren übertragen, weshalb diese in einen energetisch höheren Zustand gehoben werden. Von dort aus können sie wieder zuerst nichtstrahlend und dann strahlend in den Grundzustand übergehen [45].

Zwischen 220 und 285 nm befindet sich der **Charge-Transfer Bereich** zwischen dem  $\text{Eu}^{3+}$  und den umgebenden Sauerstoff-Ionen [44]. Der zugrunde liegende Mechanismus funktioniert durch die Ausbildung eines angeregten Charge-Transfer Bandes (siehe Abb. 2.7) mit dem Übergang eines angeregten Elektrons vom 2p-Orbital des  $\text{O}^{2-}$  auf das 4f-Orbital des  $\text{Eu}^{3+}$  (Abb. 2.9) [49]. Dadurch wird das dreiwertig positiv geladene Eu-Ion kurzzeitig zu  $\text{Eu}^{2+}$ . Das  $\text{Eu}^{2+}$ -Ion nimmt zwar die Energie des Elektrons auf, gibt es dann aber wieder an die Gitterstruktur ab. Somit relaxiert das Ion schlussendlich wieder als  $\text{Eu}^{3+}$  strahlend in den Grundzustand [39], was die charakteristische Lumineszenz ergibt. Infolge des relativ großen Spektralbereiches der Charge-Transfer Absorption werden auf diese Weise effizient strahlende Übergänge im  $\text{Eu}^{3+}$  angeregt [39].

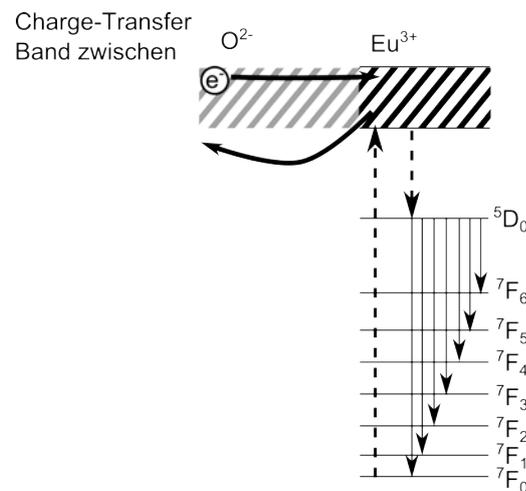


Abb. 2.9: Schematische Darstellung zur Erklärung des Charge-Transfer Mechanismus zwischen  $\text{O}^{2-}$  und  $\text{Eu}^{3+}$ .

Oberhalb einer Anregungswellenlänge von 285 nm findet hauptsächlich eine direkte Anregung der Europium  ${}^5\text{D}$ -Niveaus statt [40]. Die direkte Anregung ist bei den  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ -Nanopartikeln in Dispersion wegen der geringen Konzentration von  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen aber nur sehr schwach messbar und von einem starken Rauschen sowie Artefakten überlagert (siehe Abb. 2.11).

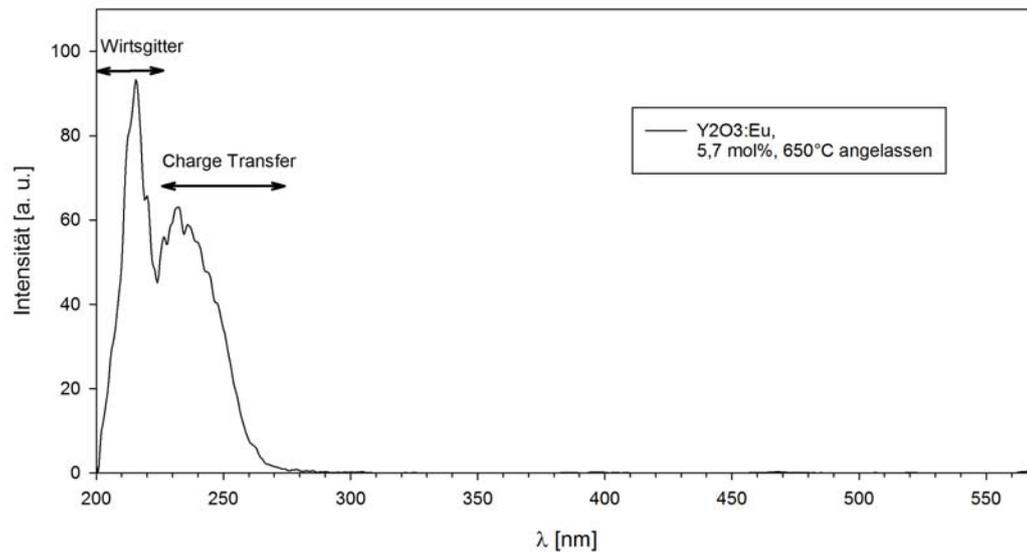


Abb. 2.10: Anregungsspektrum für den  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  Übergang bei  $\lambda_{Em}=613$  nm von  $Y_2O_3:Eu$ -Nanopartikeln dispergiert in denaturiertem Ethanol. Die Bereiche für die verschiedenen Anregungsmechanismen sind angeführt.

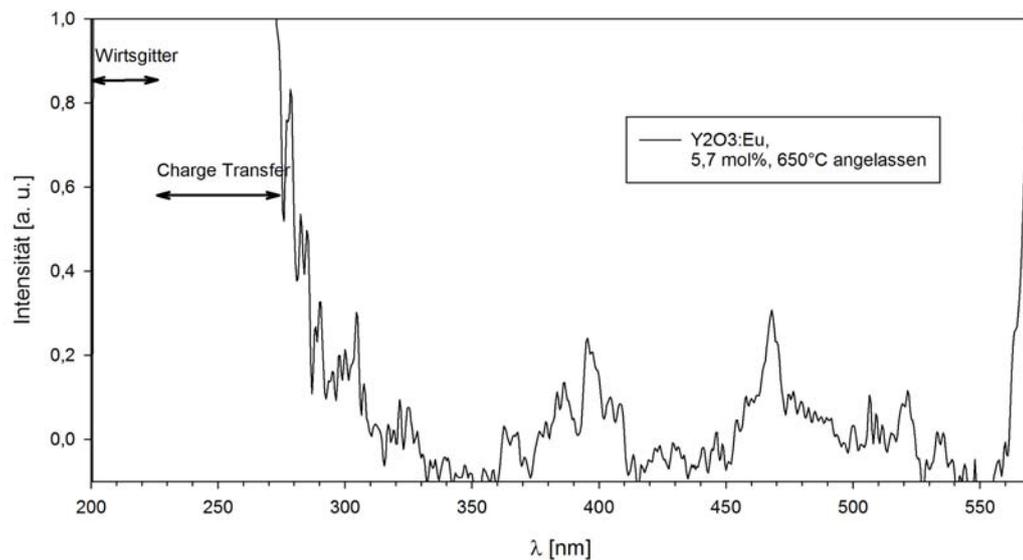


Abb. 2.11: Vergrößerung aus Abb. 2.10 zur Darstellung der direkten Anregung von Europium.

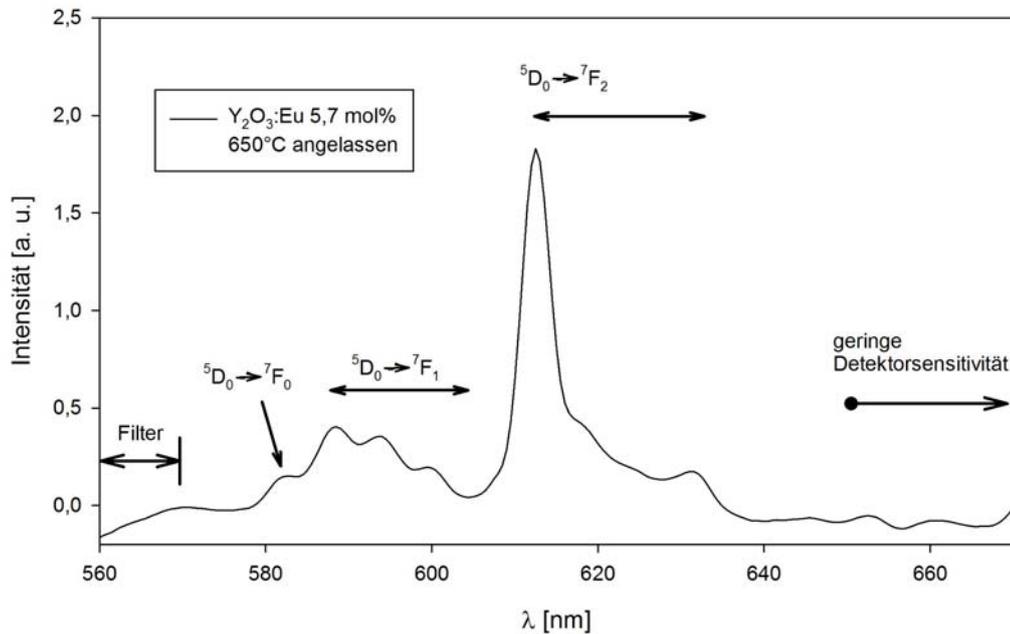


Abb. 2.12: Emissionsspektrum des  $\text{Eu}^{3+}$ -Ions im  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Gitter bei Anregung mit  $\lambda_{\text{Ex}} = 234 \text{ nm}$ . Übergangszuordnung nach [20]

In Abbildung 2.12 ist das Emissionsspektrum der strahlenden Übergänge in denselben  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ -Nanopartikeln bei einer Anregungswellenlänge von 234 nm dargestellt. Zur Aufnahme des Emissionsspektrums wird der Anregungsmo-  
nochromator fixiert und der Emissionsmonochromator über den gewünschten Wellenlängenbereich variiert.

Im Diagramm sind die Übergänge markiert, die hauptsächlich zu den Spektrallinien beitragen. Die relativen Intensitäten der Peaks reflektieren die Wahr-  
scheinlichkeit für die verschiedenen Übergänge. Auf der kurzwelligen Seite des Hauptmaximums treten Nebenmaxima auf. Diese entstehen durch eine Überlagerung von mehreren Linien und sind den  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  und  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  Übergängen zuzuordnen. Durch die zu geringe Auflösung des Lumineszenzspek-  
trographen werden diese Linien nicht vollständig getrennt dargestellt.

Bei der Aufnahme des Spektrums wurde Licht mit Wellenlängen bis zu 570 nm, das von der Probe in Richtung Detektor abgestrahlt wurde, von einem 570 nm Cut-Off Filter abgeschwächt, was in einem Abfall der Messkurve resultiert. Andererseits sinkt oberhalb von 650 nm die Sensitivität des eingesetzten Stan-  
dardphotomultipliers (siehe Kap. 2.2), was zu Fluktuationen im längerwelligen Bereich führt.

Für die beiden Reinoxide  $Y_2O_3$  und  $Eu_2O_3$ , welche in den  $Y_2O_3:Eu$ -Nanopartikeln enthalten sind, gibt es viele verschiedene industrielle Anwendungen bei denen die jeweiligen Vorteile der Stoffe genützt werden.

$Y_2O_3$  hat eine große Bandlücke von 5,8 eV, eine hohe dielektrische Konstante von 14-18 und einen Brechungsindex von 1,91 [13]. Es wird verwendet zur [50]

- *“Herstellung von poly- und monokristallinen Ferriten für die Elektronik*
- *Synthese von künstlichen Edelsteinen (z.B.  $Y_2O_3:ZrO_2$ )*
- *Rotkomponente bei Farbfernsehleuchtstoffen*
- *Glasadditive: Erhöhung der Brechungszahl und Minimierung der Dispersion*
- *Herstellung von optischen Spezialgläsern, wie Kameralinsen*
- *Optische Systeme und Linsen für extreme Temperaturen*
- *Sicherheitssysteme für Geldscheine und Wertkarten*
- *Feuerfeste und leitende Keramik*
- *Sauerstoffsensoren in der Abgasmessung*
- *Herstellung von keramischen Pigmenten*
- *Polimprägnierung bei Batterien, Akkus und Laser“ [50]*

$Eu_2O_3$  wird hauptsächlich in der Lichterzeugung verwendet:

- *“Dotierungsstoff für Leuchtstoffe*
- *Herstellung von rotfluoreszierenden Pulvern, für Farbfernsehgeräte und Quecksilberhochleistungslampen*
- *Einfangen von schnellen Neutronen in der Kerntechnik“ [50]*

### 2.3.2 Precursoren

Allgemein können für die MPS Ausgangsstoffe (engl. Precursoren) in gasförmiger, flüssiger, gelöster oder wie hier in fester Form verwendet werden. Die unten beschriebenen Precursoren wurden in verschlossenen Glasfläschen vor Feuchtigkeit und Licht geschützt und bei Raumtemperatur gelagert. Bei deren Handhabung wird ein Augen- und Atemschutz sowie Handschuhe benötigt [51].

- **Y(TMHD)<sub>3</sub>**

Tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato)yttrium ist ein weißliches Pulver und besteht aus dem Yttrium-Atom umgeben von einem organischen Käfig aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff (Abb. 2.13).

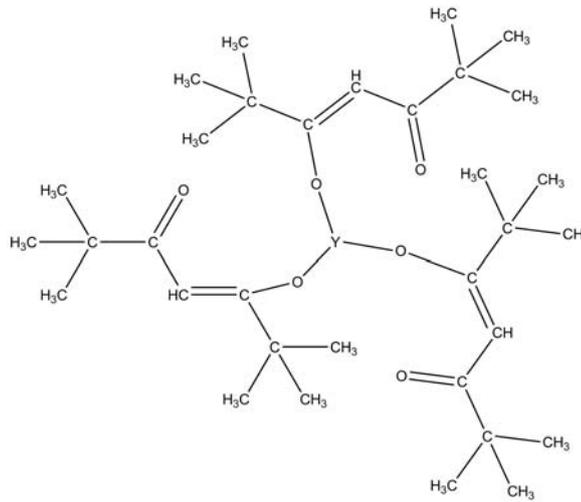


Abb. 2.13: Y(TMHD)<sub>3</sub> Precursormolekül. Nach [52]

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften sind für Y(C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (Strukturformel) laut Herstellerangaben [52]:

Molgewicht: 638,72 g/mol

Schmelzpunkt: 170 - 173°C

Siedepunkt: 290°C

- **Eu(TMHD)<sub>3</sub>**

Tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato)europium(III) ist ein gelbliches Pulver und strukturell gleich aufgebaut wie das Y(TMHD)<sub>3</sub> mit einem zentralen Europium- statt dem Yttrium-Atom (vgl. Abb. 2.13).

Für Eu(C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (Strukturformel) laut Herstellerangaben [52]:

Molgewicht: 701,78 g/mol

Schmelzpunkt: 188 - 189°C

Siedepunkt: 275°C

### 2.3.3 Oxicarbonat

Neben den reinen Oxiden (vgl. Kap. 2.3.1) kamen bei der MPS auch Mischmoleküle aus Oxiden und Carbonaten vor, den sogenannten Oxicarbonaten, wobei in der Literatur relativ wenig über diese Verbindungen und deren Eigenschaften zu finden ist. Carbonate sind die Salze der Kohlensäure. Das zugehörige Ion ist zweifach negativ geladen ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) [53]. Im Oxicarbonat  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  wird im Vergleich zum reinen Oxid ein zweifach negativ geladener Sauerstoff durch die  $\text{CO}_3^{2-}$ -Gruppe ersetzt.

Es gibt drei Kristallstrukturtypen von Seltenerd-Oxycarbonaten, nämlich tetragonal Typ-I, monoklinisch Typ-Ia und hexagonal Typ-II. Dabei ist der Typ-II am stabilsten und resistent gegen  $\text{H}_2\text{O}$  und Kohlendioxid, aber in einer reinen Phase schwer herzustellen. Schwerere Seltenerdmetall-Oxycarbonate (dazu gehört auch Yttrium) oxidieren vollständig unter Abgabe von  $\text{CO}_2$  bei Temperaturen unter  $650^\circ\text{C}$ . Die thermische Stabilität von Oxicarbonaten steigt mit zunehmendem Ionenradius, weshalb Europiumoxycarbonat erst bei  $800^\circ\text{C}$  zersetzt wird [54]. In einem dotierten Material wie  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{CO}_3:\text{Eu}$  werden aber die thermischen Eigenschaften vom überwiegend enthaltenen Element geprägt.

## 2.4 Einfluss der Partikelgröße auf die Lumineszenz

Großes Interesse an den Lumineszenzeigenschaften von Nanopartikeln wurde von R. N. Bhargava [55] durch die Untersuchung von Mangan dotierten ZnS-Nanopartikeln geweckt. Es wurde beschrieben, dass die Nanopartikel bessere Lumineszenzausbeuten als grobkörnige Partikel zeigten. Fälschlicherweise wurde dabei die verkürzte Lebensdauer der angeregten Zustände und damit höhere Fluoreszenzausbeute auf die Nanoskaligkeit der Partikel zurückgeführt. Nachträgliche Untersuchungen von A. A. Bol und A. Meijerink [56] zeigten aber auf, dass die verkürzte Lebensdauer nur auf Grund von Defekten im ZnS-Wirtsgitter zustande kam und stellten daher die Vorteile der Nanopartikel hinsichtlich der Lumineszenzausbeute in Zweifel [7].

Nichts desto trotz sagen theoretische Betrachtungen veränderte Zustandsdichten und Elektron-Phonon Wechselwirkungen im Vergleich zu makroskopischen Materialien voraus. In Halbleiterpartikeln, welche bereits sehr gut erforscht sind, variieren diese Effekte proportional zum Kehrwert des quadrierten Partikeldurchmessers [1]. Dies ist der sogenannte Quantum-Confinement-Effekt, bei dem die Abstände zwischen den Energieniveaus eines Nanopartikels mit Reduktion der Größe steigen, da die Elektronen stärker räumlich lokalisiert werden. Der Confinement-Effekt führt zu einer Blauverschiebung in der Lumineszenz, betrifft aber nicht unbedingt jedes Energieniveau gleich stark. So haben Oberflächenzustände andere Eigenschaften als solche im Zentrum eines Partikels, weshalb eine zusätzliche Abhängigkeit von der Partikelgröße zustande kommt [5].

Allerdings sind die Lumineszenzeigenschaften von den hier untersuchten oxidischen Verbindungen nicht wie bei Halbleitermaterialien durch die Rekombination von einem Elektron im Leitungsband und einem Loch im Valenzband geprägt [43]. Oxide haben einen kleineren Exzitonradius als Halbleitermaterialien und daher ist der Quantum-Confinement-Effekt weitaus geringer ausgeprägt [7]. So beträgt zum Beispiel die Energieverschiebung bei einem 10 nm- $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Partikel, mit der quantenmechanischen Betrachtung eines Teilchens in einem unendlichen Potentialtopf, nur 0,02 nm [7].

Untersuchungen von Q. Li et al. [43] zeigen aber, dass sich die Gitterkonstante in Nanokristallen im Vergleich zum Bulk-Material verändert. Da die Emission der Lumineszenzzentren in Oxiden von deren Umgebung abhängt, wird dadurch auch eine Blauverschiebung begründet.

Des Weiteren wird eine Blauverschiebung des Charge-Transfer Bandes ( $\lambda_{Ex} = 220 - 285 \text{ nm}$ ) im Anregungsspektrum von T. Igarashi et al. [57] darauf zurückgeführt, dass kleinere Partikel eine größere Gitterkonstante und mehr Gitterfehler aufweisen als große. Eine Vergrößerung der Gitterkonstante wurde auch von R. Schmechel et al. für kleinere Partikel beobachtet [9]. Die Neuordnung der Atome an der Oberflächen führt zur Modifizierung des Gitters und des Weiteren vergrößert sich die Eu-O Bindungslänge bei kleinen Partikeln, was mit einer Energieerhöhung gleichgesetzt wird.

Im Widerspruch zu T. Igarashi et al. [57] wird von Q. Meng et al. [44] und

C. Wang et al. [58] eine Rotverschiebung des Charge-Transfer-Bereichs mit kleinerer Partikelgröße beobachtet. Die Rotverschiebung wird dahingehend interpretiert, dass ebenfalls die Gitterkonstante und deshalb auch die Bindungslänge von  $O^{2-}$  und  $Eu^{3+}$  mit sinkender Partikelgröße steigt. Daher reduziert sich die Bindungsenergie und nach Q. Meng et al. [44] vermindert sich somit die Charge-Transfer Energie einhergehend. Zusätzlich lagern sich bei kleineren Partikeln mehr Atome an der Oberfläche an, wo eine geringere Kristallinität herrscht als im Inneren. Eine geringe Kristallinität erniedrigt auch die Charge-Transfer-Energie, was schlussendlich die Rotverschiebung bewirkt und das Anregungsband verbreitert.

Nicht zu unterschätzen und oft beobachtet sind jedoch Quenchingeffekte in Abhängigkeit der Partikelgröße, die durch Oberflächendefekte zustande kommen. Dies ist bei makroskopischen Lumophoren beobachtbar, welche mit geringerer Größe auch weniger Lumineszenz zeigen und daher bei Nanopartikeln verstärkt zu erwarten ist [1, 59]. Durch das große Oberflächen- / Volumsverhältnis wird auch eine ungleiche Verteilung von Fremdatomen und Defekten im Inneren und an der Oberfläche von Partikeln oder in verschiedenen Kristallphasen vorausgesagt [1]. Im Charge-Transfer-Band von  $O^{2-}$  und  $Eu^{3+}$  liegen die Energiezustände der Oberflächendefekte nahe des 2p-Bandes vom  $O^{2-}$ , was ein vermehrtes Einfangen der Elektronen in diesen Zustand von den Defekten durch eine Tunnelbarriere hervorruft. Dadurch nimmt die Anzahl der zur Verfügung stehenden Charge-Transfer-Elektronen ab und die Fluoreszenzintensität sinkt mit der Reduktion der Partikelgröße [49].

Entgegenwirkend haben B. Chen et al. eine Methode entwickelt, bei der Silberatome auf der Oberfläche absorbiert werden und dort den Anteil von Oberflächendefekten reduzieren, wodurch die Quantenausbeute erhöht wird [59]. Außerdem kann durch bessere Kristallisation der Partikel auch die Fluoreszenzintensität erhöht werden [60].

## 2.5 Strukturbestimmung mit Röntgenbeugung

Die Röntgenbeugung stellt ein wichtiges Analyseverfahren zur Bestimmung von Gitterstrukturen dar. Aus dem Diffraktogramm kann auf einfache Art mit der Scherrer-Gleichung die Partikelgröße bestimmt werden:

$$D = \frac{K\lambda}{(b^2 - b_0^2)^{\frac{1}{2}} \cdot \cos(\theta)} \quad (2.3)$$

Dabei ist  $D$  der zu bestimmende durchschnittliche Durchmesser der Kristalle,  $K$  der Scherrer-Formfaktor mit einem Wert von ungefähr 0,9,  $\lambda$  die Wellenlänge der Röntgenquelle ( $\lambda_{Cu K\alpha} = 0,154 \text{ nm}$ ),  $b$  die Halbwertsbreite der Reflexe,  $b_0$  die gerätespezifische Verbreiterung und  $\theta$  der einfache Beugungswinkel [61].

Eine genauere Betrachtung zeigt dann, dass sich die Verbreiterung  $b(s)$  der Bragg Reflexe, in Abhängigkeit des Steuvektors  $s$ , für lorentzförmige Profilformen additiv aus zwei Komponenten zusammensetzt:

$$b(s) = b^{size} + b^{strain}(s) = \frac{1}{\langle L \rangle} + \sqrt{2\pi \langle \epsilon^2 \rangle} \cdot s, \quad (s = \frac{2 \cdot \sin(\theta)}{\lambda}) \quad (2.4)$$

der Verbreiterung einerseits durch die kleine Kristallgröße und andererseits durch die Mikroverzerrungen im Gitter. In Gleichung (2.4) ist  $L$  die mittlere Säulenlänge,  $\sqrt{\langle \epsilon^2 \rangle}$  der Mittelwert der Mikroverzerrungen und  $s$  der Streuvektor [62].

Zur Auswertung der Partikelgröße und Verzerrung mit der Williamson-Hall-Analyse wird ein Diagramm angefertigt (siehe z.B. Abb. 4.3 in Kap. 4.1.1), in dem die integrale Breite der Peaks, definiert als das Verhältnis zwischen der Fläche unter den Peaks und deren maximalen Höhe, für die verschiedenen Netzebenen im Kristall über deren Streuvektoren aufgetragen wird. Durch lineare Anpassung von Gleichung (2.4) an die Messdaten kann die Kristallgröße unmittelbar aus dem Achsenabschnitt und die Mikroverzerrung aus der Steigung bestimmt werden. Wegen der vernachlässigten Verbreiterung durch die Mikroverzerrungen in der Scherrer-Gleichung ist die Williamson-Hall-Analyse das genauere Verfahren.

# 3 Versuchsanlagen und -durchführung

## 3.1 Mikrowellenplasmasynthese

Die Versuchsanlage für die Mikrowellenplasmasynthese, deren schematischer Aufbau und Funktionsweise in Kapitel 2.1 beschrieben ist, war an einem massiven Aluminium Profilrahmen befestigt und größtenteils aus Glasteilen gefertigt (Abb. 3.1). Vor jedem Syntheselauf wurden die Einzelteile zusammengesteckt, wobei am Ende der Drehschiebervakuumpumpe begonnen und bis zum Verdampfer sukzessive vorgearbeitet wurde. Die Verbindungsstellen der Glasteile waren mit Normschliffen versehen. Zusätzlich wurden Teflondichtringe eingesetzt, um die Steckverbindung zwischen Hülse und Kern vakuumtauglich zu dichten. Dies ermöglichte zur Ausrichtung eine gewisse nachträgliche Flexibilität im Rohrsystem. Beim Kugelschliff am Sammeltopf war zusätzlich eine Silikondichtmasse zu verwenden. Nach jedem größeren Aufbauschritt wurde das System evakuiert und der zeitliche Druckanstieg am Manometer bei deaktivierter Pumpe beobachtet.

Der Einlass für das Reaktionsgas sowie der Verdampfer wurden mit Klemmen mit dem Profilrahmen der Anlage verbunden und der schwere Rüttelmotor für den Schwingspatel mit einem Band abgespannt. Die genaue Justage war vor allem für das zentrale Einblasen des Precursorstroms in das Reaktionsrohr wichtig, da es andernfalls zu unerwünschtem Materialverlust durch Ablagerungen kommt. Um eine Kondensation an den Glaswänden zu verhindern, wurden möglichst alle kalten Glasteile mit Heiz- und Glasfaserwärmedämmbändern umwickelt.

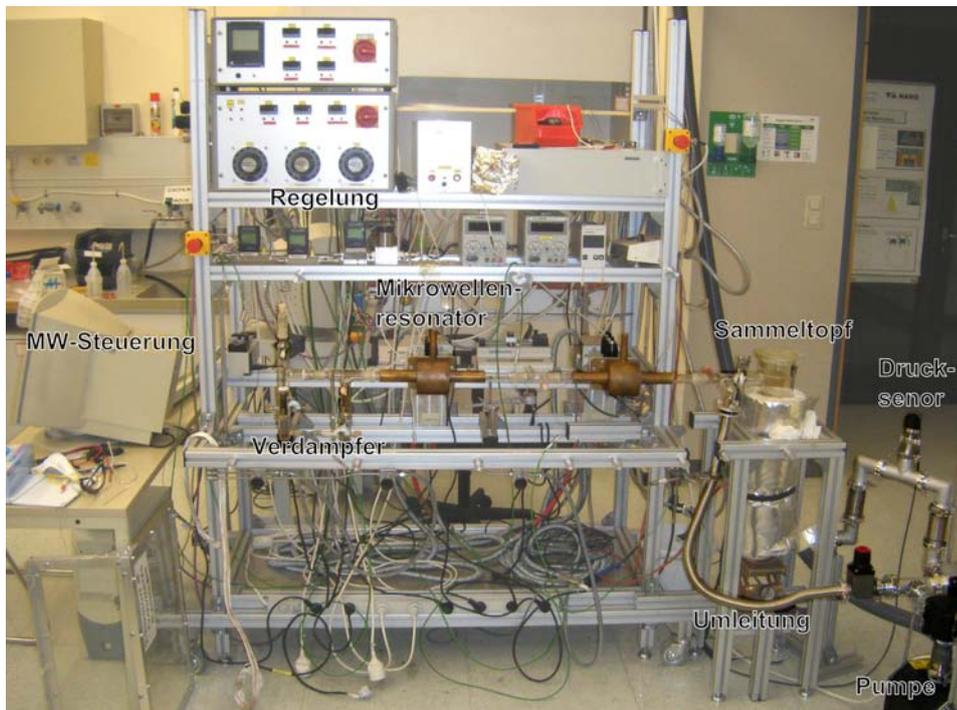


Abb. 3.1: Die Mikrowellenplasmasynthese-Anlage mit Benennung der Bauteile (ohne Umwicklung und Kühlfinger).

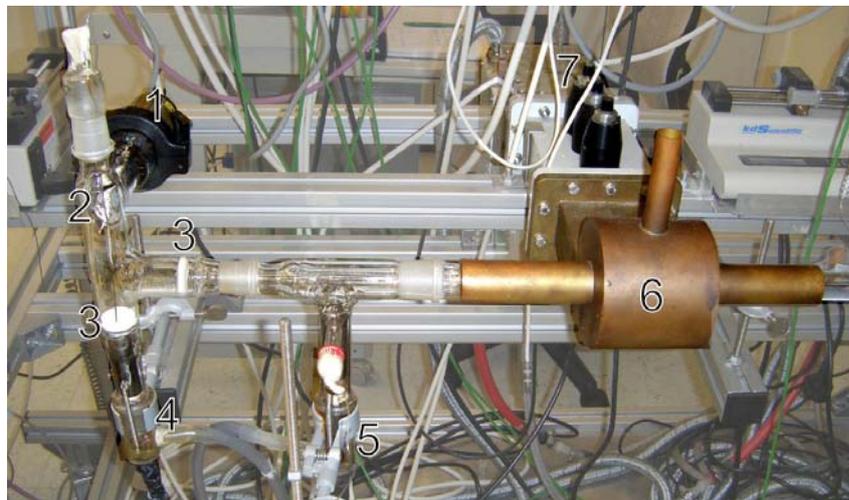


Abb. 3.2: Detailansicht des Verdampfers mit dem Rüttelmotor (1) und dem Schwingspatel (2), den Fritten (3), den Einlässen für Träger- (4) und Reaktionsgas (5) mit Temperatursensoren sowie dem Mikrowellenresonator (6) und -generator (7).

Als Ausgangsstoffe für die zu produzierenden Oxid-Nanopartikel wurden Precursoren in Pulverform verwendet (siehe Kap. 2.3.2). Je nach erwünschter Dotierung der Nanopartikel wurden die Precursoren  $\text{Y}(\text{TMHD})_3$  und  $\text{Eu}(\text{TMHD})_3$  mit einer Waage (Herstellerfirma: Ohaus, Type: Scout Pro) in Kunststoff-Einmalwägeschälchen abgewogen, so dass sich pro Syntheselauf eine Einwaage von ca. 1 - 1,5 g ergab. Eine Umrechnung vom Precursormengenverhältnis auf die prozentuellen Anteile von Europium in den Nanopartikeln ist in Tabelle 3.1 angegeben.

Tab. 3.1: Umrechnungstabelle von relativer Precursormenge in Masse- und Molverhältnis in den synthetisierten Partikeln

Precursoren		Nanopartikel	
$\text{Y}(\text{TMHD})_3$ [Gew.%]	$\text{Eu}(\text{TMHD})_3$ [Gew.%]	Europium [Gew.%]	Europium [mol%]
97	3	4,7	2,8
94	6	9,3	5,7
88	12	17,5	11,0

Nach Literaturangaben von A. Konrad et al. in [63] wurde bei der CVS-Synthese die Verdampfung von  $\text{Y}(\text{TMHD})_3$  bei  $164^\circ\text{C}$  und die von  $\text{Eu}(\text{TMHD})_3$  bei  $155^\circ\text{C}$  durchgeführt. Da die Precursoren chemisch verwandt und ähnliche Schmelzpunkte aufweisen, wurde in der vorliegenden Arbeit das Verdampfen einfachheitshalber aus einem Verdampfer durchgeführt. Die Precursoren wurden mit einem Spatel vermischt und nach Zugabe von etwa der gleichen Menge Glaskugeln gemörsert, um ein möglichst homogenes Gemisch zu erhalten.

Mit diesem Gemisch wurde anschließend der Schwingspatel beladen. Wegen der starken Neigung zum Verklumpen stellte sich der  $\text{Y}(\text{TMHD})_3$  Precursor der Firma ABCR als teilweise problematisch heraus. Es musste eine zusätzliche Dosierdrossel an dem Spatel angebracht werden, um trotz der Agglomeration ein gleichmäßiges Herunterrieseln von dem Spatel zu ermöglichen. Dies ist notwendig, da ein unkontrolliertes Verdampfen großer Precursormengen zu einem Temperaturabfall auf der Fritte führen würde. Darüber hinaus kommt es durch den Überschuss an Precursor im Gasstrom zu einer unvollständigen Oxidation im Mikrowellenreaktor.

Schließlich wurde der Schwingspatel an der Anlage montiert und diese mit der Vakuumpumpe über die Umleitung evakuiert. Der Trägergasstrom wurde über ein Drehventil geregelt und über ein Gas-Flowmeter überwacht, während die Reagenzgasmenge direkt über ein digitales Flowmeter geregelt wurde.

Der Mikrowellengenerator wurde zur Gänze über einen PC bedient. Im Steuerprogramm konnte die gewünschte Leistung gewählt und der Generator automatisiert hochgefahren werden. Der Gasdruck in dem Reaktionsrohr musste bei etwa 1 bis 3 mbar liegen, um ein Zünden des Plasmas zu ermöglichen und unerwünschte Reflexionen zu verhindern. Aus Sicherheitsgründen wurde stets mit einem passiven Mikrowellenmessgerät überwacht, ob gesundheitsgefährdende Strahlung aus dem Resonanzrohr austreten konnte, was aber während keinem der Versuchsläufe der Fall war.

Bis die Heizbänder und alle Komponenten Betriebstemperatur hatten, wurde ein geringer Gasstrom über die Umleitung abgepumpt. War diese erreicht wurde der Gasfluss hinaufgeregelt und ein Druck von 10 mbar mit dem Absperrventil vor der Vakuumpumpe eingestellt. Schlussendlich wurde der Rüttelmotor in Betrieb gesetzt, was zum Rieseln des Precursors von dem Spatel führte. Das Plasma hatte bis dahin eine blass violette Farbe und färbte sich nach dem ersten Verdampfen von Precursormaterial rötlich. Es wurde ein gewisser Vorlauf gewährt, bis von der Umleitung direkt zur Pumpe auf den Sammeltopf umgeschaltet wurde. Dadurch sollten sich die am Beginn produzierten Nanopartikel, mit etwaiger Fluktuation in der Zusammensetzung, nicht am wassergekühlten Kühlfinger abscheiden. Um aber eine übermäßige Verschmutzung der Pumpe durch nicht abgeschiedene Nanopartikel hinter dem Kühlfinger oder über die Umleitung zu vermeiden, wurde in der Vorbereitung ein wechselbarer Papierfilter direkt vor der Pumpe eingebaut.

Im stationären Betrieb stellten sich, teilweise vorgegeben durch die Parameter in den verbauten Regelkreisen, die in Tabelle 3.2 angegebenen Systemwerte in der Anlage ein.

Das gesamte Precursormaterial wurde in einer halben bis dreiviertel Stunde zur Reaktion gebracht. Auch ein gewisser Nachlauf wurde wieder direkt über die Umleitung abgepumpt. Nach dem Herunterfahren und Abkühlen der Anlage wurde diese bis auf Umgebungsdruck mit Reaktionsgas gefüllt.

Tab. 3.2: Typische Parameter bei der MPS

Systemparameter	Wert
Mikrowellenleistung	300 - 520 W kontinuierlich
Trägergasdurchsatz	0,3 - 0,4 std-l/Min
Reagenzgasdurchsatz	3,0 - 4,1 std-l/Min
Anlagendruck	10 mbar
Verdampfer Temperatur	170 - 198°C
Reaktionsgastemperatur	124 - 202°C
Gasstromtemperatur hinter MW	317 - 370°C
Gasstromtemperatur vor Sammeltopf	60 - 108°C
Außenwandtemperatur Sammeltopf	300 - 320°C

Zur Gewinnung der Nanopartikel wurde der Kühlfinger aus dem Sammeltopf herausgehoben, das verbliebene Kühlwasser abgelassen und der Beschlag aus Nanopartikeln mit einer Rasierklinge abgeschabt, das Nanopulver in einem verschließbaren Glasbehälter gesammelt und in einem Schrank lichtgeschützt gelagert. Das Hantieren des Nanopulvers unter Umgebungsatmosphäre erfolgte unter Einhaltung von Schutzmaßnahmen.

Nach dem vollständigen Auseinandernehmen der Glasteile wurden alle mit Ethanol bzw. Scheuermittel und Wasser gereinigt und anschließend der Verdampfer und die Quarzglasrohre in einen Wärmeofen bei ca. 150°C ausgeheizt, um zurückgebliebene Precursorreste abzdampfen.

Im Verlauf der Arbeiten konnten folgende Erfahrungen und Erkenntnisse bezüglich des MPS-Prozesses gewonnen werden:

- Ein zu großer Trägergasstrom verbläst einen Teil des fallenden Precursorpulvers zur Fritte vor dem Mikrowellenreaktor, an der es sich anlagert (Abb. 3.3).
- Wird das Injektionsrohr für die Precursorzuleitung im Reaktor nicht zentrisch ausgerichtet (dafür musste meist die Spateleinheit abgestützt

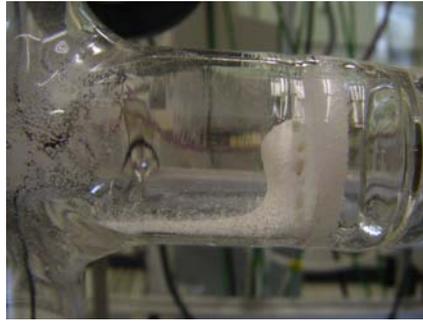


Abb. 3.3: Verblasener, nicht verdampfter Precursor

werden), scheidet sich ein Großteil der erzeugten Partikel direkt im Quarzglasrohr ab. Dies führt zu einer sehr geringen Ausbeute am Kühlfinger.

- Bei guten Synthesebedingungen lässt sich ca. 10% vom Precursorgewicht (empfohlen 1 g und mehr) an Nanopartikeln gewinnen, also ungefähr 50 % bezogen auf den reinen Yttrium- und Europiumanteil im Precursor (die organische Hülle verflüchtigt sich).
- Das Plasma lässt sich nur bei niedrigem Gasdruck im Reaktionsraum von ca. 3 mbar und weniger zünden.
- Ein zusätzlich eingebauter Partikelfilter vor der Vakuumpumpe hat keinen Einfluss auf die Synthese oder den Druck, da der Gasstrom zur Pumpe für die Druckregulierung auf 10 mbar zusätzlich durch ein Ventil gedrosselt wird.
- Es empfiehlt sich der Anlage ein Belüftungsventil hinzuzufügen, da beim Belüften durch Abschrauben einer Sensorkappe Dichtstoff in die Anlage gesaugt wird.

## 3.2 Pelletpresse

Zum Pressen des erhaltenen Nanopulver zu Pellets wurde eine hydraulische Stempelpresse verwendet. Das Nanopulver wurde in eine runde Edelstahlform geschüttet und mit einem Stempel von Hand vorkompaktiert. Dieser Vorgang wurde wiederholt, bis sich ausreichend Material in der Pressform befand. Diese wurde in die Presse eingespannt und ca. 2 Minuten bei einem Druck von etwa 0,8 GPa auf der Probe gepresst. Das sehr dünne, brüchige und teilweise durchsichtige Pellet wurde anschließend mit dem Stempel aus der Form gedrückt. Ein derartiges Pellet ist in Abbildung 3.4 gezeigt.



Abb. 3.4: Pellet nach dem Pressen, montiert auf einem Objektträger für die Fluoreszenzspektroskopie.

## 3.3 Thermische Nachbehandlung

Für das Anlassen der Proben wurde ein Rohrofen (Herstellerfirma: Carbolite, Type: CTF 12/65/550) verwendet. Die Pellets wurden in kleine Keramikschißchen gelegt und offen in das Quarzglasrohr des Ofens geladen. Pulverproben mussten wegen der vorhandenen elektrostatischen Kräfte abgedeckt werden, um ein Wegfliegen des Pulvers zu vermeiden. Dafür wurde bei niedrigen Anlasstemperaturen ein Glas-Objektträger und bei hohen Temperaturen ein weiteres Keramikschißchen lose auf das untere gelegt.

Mit Hilfe einer elektronischen Regelung wurde die Temperatur mit einer konstanten Heizrate von 10°C / Minute bis zur Solltemperatur erhöht und dann für eine definierte Zeit gehalten. Anschließend kühlte der Ofen mit dem Ab-

schalten der Heizung ungeregelt ab. Für die jeweiligen Anlasstemperaturen sind die Haltezeiten in Tabelle 3.3 angeführt. Diese sind an die Ergebnisse von B. M. Tissue und H. B. Yuan [64] angelehnt. Alle Proben wurden unter Atmosphärenbedingung angelassen.

Tab. 3.3: Haltezeit der Anlasstemperatur

Temperatur [°C]	350	500	650	800
Haltezeit [h]	8	8	4	4

Nachdem der Ofen auf 80°C oder darunter abgekühlt war, wurden die Proben entnommen. Dabei war zu beachten, dass Pelletproben nach der thermischen Behandlung sehr spröde waren und bei Berührung meist in kleine Stücke zerbrachen. Demgegenüber waren Pulverproben stets geschrumpft und hatten an Gewicht verloren, was wahrscheinlich durch den Verlust der aufgenommenen Luftfeuchtigkeit erklärbar ist, aber noch genauerer Untersuchungen bedarf.

### 3.4 Röntgendiffraktometrie

Zur Untersuchung der Kristallstruktur und Partikelgröße der hergestellten Nanopartikel wurden Weitwinkelröntgenbeugungs-Aufnahmen mit einem Diffraktometer (Herstellerfirma: Bruker, Type: D8 Advance) durchgeführt. Zur Vorbereitung wurden die Pellets bzw. Pelletbruchstücke auf einen Silizium Probenhalter gelegt, die Pulverproben in eine Vertiefung in einen Aluminium Probenhalter gegeben und von Hand verdichtet und glatt gestrichen.

Die Probenhalter wurden in der Haltevorrichtung des Röntgendiffraktometers fixiert und das Messprogramm gestartet. Die Messparameter sind in Tabelle 3.4 angegeben. Als Röntgenstrahlung wurde die Kupfer  $K_{\alpha}$ -Linie verwendet.

Tab. 3.4: XRD Aufnahmeparameter

Scantyp	Locked Coupled
Scanmodus	Continuous Scan
$2\theta$ Start	20,0°
$2\theta$ Stop	72,0°
Schrittweite	0,04°
Anzahl der Schritte	1300
Zeit/Schritt	30 s
Scandauer	10 h 50 min
Divergenz Schlitz	1,0°
Antiscatter Schlitz	0,5°
Beschleunigungsspannung	40 kV
Strom	40 mA

### 3.5 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahmen (kurz TEM) wurden am Institut für Elektronenmikroskopie und Feinstrukturforschung (FELMI, Dipl.-Ing. Arno Meingast) mit einem TECNAI T20 Mikroskop aufgenommen. Untersucht wurden zwei Proben mit redispergierten Nanopartikeln in Ethanol denat. mit einer Konzentration von 0,5 g/l, wie sie auch zur Fluoreszenzuntersuchung (Kap. 3.6) verwendet wurden. Die Dispersionen wurde in Vorbereitung zur Untersuchung auf ein Kupfergitter mit einer aufgetragenen Polymerschicht getropft und über Nacht getrocknet. Die Probe wurde über eine Schleusenkammer in das TEM transferiert, das mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV betrieben wurde. Sodann wurde am Bildschirm eine Stelle am Gitter gesucht, an der sich einige Partikelklumpen an den Polymerfilm geheftet hatten. Im Zuge der Untersuchungen wurden alle Bilder im Hellfeld-Modus aufgenommen. Möglicherweise bedingt durch die kleine Teilchengröße, führten Temperaturschwankungen bei langen Belichtungszeiten und hoher Auflösung zu Bildern verminderter Schärfe.

### 3.6 Fluoreszenzspektroskopie

Für die Fluoreszenzspektroskopie wurden sowohl feste als auch Proben in Dispersion verwendet. Alle präparierten Dispersionen wurden, nachdem das Pulver mit Ethanol denat. aufgeschwemmt wurde, mindestens 15 Minuten im Ultraschallbad behandelt, was zu einer weißlichen Trübung führte. Vor jeder Messreihe wurden die Probenfläschchen noch einmal kurz im Ultraschallbad behandelt. Die homogene Dispersion wurde mit einer Spritze aufgesogen und in eine Quarzglas-Küvette aus Suprasil (Firma Heraeus) gefüllt. Suprasil besitzt eine in etwa gleich bleibende Transparenz von über 80 % für Wellenlängen im gemessenen Bereich [65]. Die Küvette wurde in den dafür vorgesehenen Halter im Gerät eingesetzt (Abb. 3.5). Dieser war auf den Rückseiten verspiegelt, um Lichtreflexionen zur Erhöhung der Messintensität zu nutzen. Vor jeder weiteren Einzelmessung wurde die Küvette entnommen, von Hand kurz geschüttelt und wieder eingesetzt, um ein Absinken der lumineszierenden Nanopartikel zu verhindern.

Für die Feststoffmessungen wurden die Pelletstücke länglich auf einen handelsüblichen Objektträger angeordnet und mit geringsten Mengen Cyanacrylat (ugs. Superkleber) fixiert (Abb. 3.6). Pulverproben wurden mit Kleberresten eines Klebestreifens auf dem Objektträger gehalten.



Abb. 3.5: Küvettenhalter und 570 nm cut-off Filterglas im Emissionskanal.

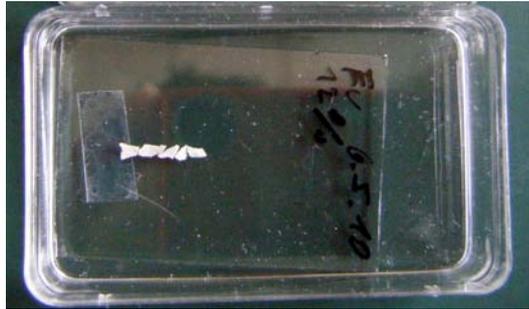


Abb. 3.6: Pelletbruchstücke aufgeklebt auf einem Objektträgerstück. Darunter befindet sich ein Stück durchsichtiger Klebestreifen um den Objektträger in der Transportbox zu fixieren.

Der Objektträger mit der Probe wurde dann in die Haltevorrichtung des Spektrographen eingespannt und in den Strahlengang positioniert. Bereits mit freiem Auge war bei den angelassenen Feststoffproben ein Leuchten unter Einstrahlung von UV-Licht zu erkennen (Abb. 3.7).



Abb. 3.7: Mit freiem Auge erkennbares Leuchten der Feststoffprobe bei Anregung mit UV-Licht

In den Emissionskanal wurde ein 570 nm Cut-Off-Filterglas hineingestellt (Abb. 3.5), welches nur Licht mit Wellenlängen über 570 nm durchlässt. Ohne Filter kommt es zur Verfälschung der Spektren durch Reflexionen vom Anregungslicht, welche der Monochromator nur unzureichend abschwächen konnte.

### 3.7 Schichtherstellung durch Spin coating

Mit Hilfe des Spin-Coating Verfahrens wurde eine dünne Schicht von  $Y_2O_3:Eu$  (5,5 mol%) auf einen Glas-Objektträger aufgetragen. Die verwendete Ausgangsdispersion war eine Aufschwemmung von Nanopartikelpulver im ursprünglichen Herstellungszustand in Isopropanol mit einer Konzentration von etwa 15 g/l. Diese wurde wie bei den Fluoreszenzmessungen 15 Minuten im Ultraschallbad behandelt, bevor ca. 300  $\mu$ l der Dispersion auf den Objektträgern gleichmäßig und vollständig benetzend verteilt wurden. Der Wafer wurde daraufhin für 6 Sekunden mit 1000 U/Min und 20 Sekunden bei 2000 U/Min gedreht, nach Wiederholung des Benetzungsvorgangs noch einmal für 12 Sekunden bei 1000 U/Min und anschließen an der Luft getrocknet.

Zur Untersuchung der aufgetragenen Schicht wurden lichtmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche mit einem Auflichtmikroskop angefertigt, welches modular aus mehreren Hellfeldlinsen auf einem Stativ (Herstellerfirma: Olympus, Type: BX51M) aufgebaut war.

# 4 Ergebnisse

## 4.1 Dispergierte- und Feststoffproben

### 4.1.1 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Beugungsspektren der hergestellten Partikel zeigten eine dominante amorphe Phase (Abb. 4.1, alle JCPDS-Datenbankeinträge aus [66]). Durch thermische Behandlung der Proben bei 500°C und höher wurden in den Spektren schärfere Beugungsmaxima erkennbar, welche auf die erfolgte Kristallisation mit kubischer Struktur hindeuten. Bei höheren Anlasstemperaturen wurden die Beugungslinien schärfer und höher, charakteristisch für ein Partikelwachstum das mit der Kristallisation eintrat.

Mit anderen Verfahren wurden direkt Partikel mit kubischer Kristallstruktur erzeugt [15, 22] wobei sich die MPS durch eine geringere Prozesstemperatur sowie der Ionisation der Reaktanden von diesen Methoden unterscheidet [27]. Diese Unterschiede führten im Endeffekt zu den amorphen Partikeln, auch wenn derartige  $Y_2O_3:Eu$ -Partikel ohne Gitterstruktur auch von D. Singht und L. R. Singh mit einer nasschemischen Synthese hergestellt wurden [13].

Mit der Kristallisation bildete sich die thermodynamisch stabile kubische Phase, was eine wichtige Voraussetzung für eine hohe Lichtausbeute bei der Fluoreszenz ist [63]. Hinweise für eine monokline Phase wurden nicht gefunden. Das ist insofern bemerkenswert, da in der Literatur über eine monokline Phase berichtet wird [25]. Nach H. Eilers und B. M. Tissue [18] tritt eine monokline Phase für Partikel mit einem Durchmesser kleiner 5 nm auf.

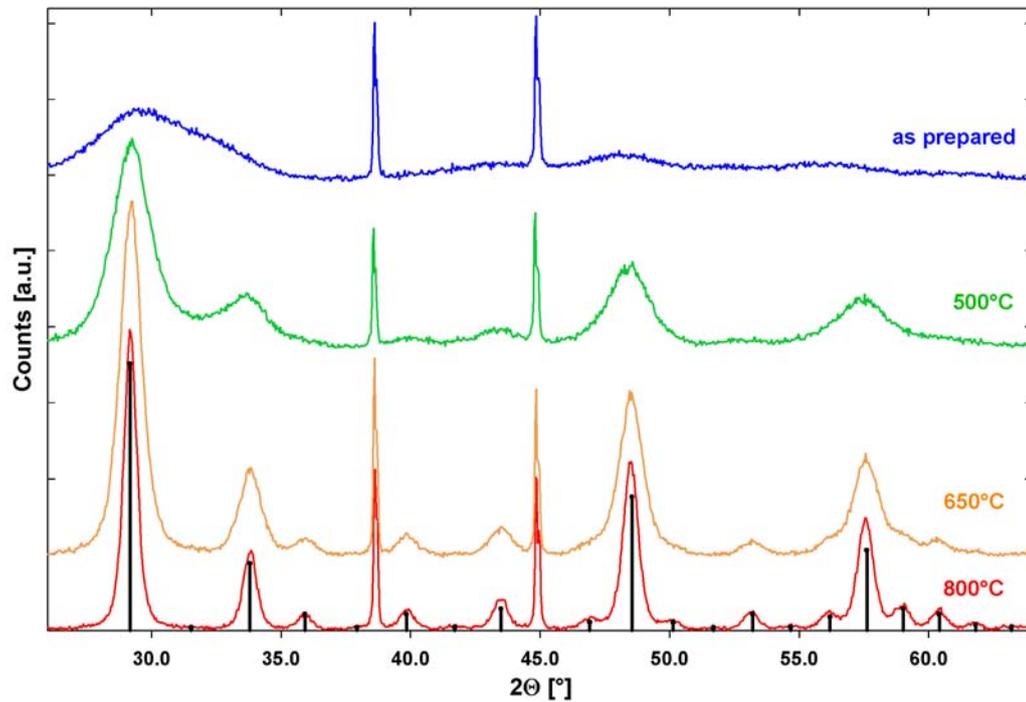


Abb. 4.1: Übersicht der Röntgendiffraktogramme von  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  in verschiedenen Anlassenstufen mit der Intensität aufgetragen über den doppelten Streuwinkel  $2\Theta$  (zur besseren Darstellung sind die Spektren vertikal zueinander verschoben). Die schwarzen Marken beziehen sich auf Literaturwerte für Streuwinkel und Intensität für kubisches  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  gemäß JCPDS-Datenbank 25-1011 [66]. Die markanten Peaks bei  $2\Theta = 39^\circ$  und  $2\Theta = 45^\circ$  werden durch den Al-Probenhalter verursacht.

Zur Bestimmung der minimalen Anlasstemperatur, die zu einer Kristallisation der amorphen Partikel führt, wurde eine Temperaturbehandlung bei  $350^\circ\text{C}$  durchgeführt. Nach dem Anlassen bei  $350^\circ\text{C}$  wurde noch keine signifikante Änderung im XRD beobachtet (siehe Abb. 4.2). Das bedeutet, dass diese niedrige Temperatur für eine Kristallisation nicht ausreichend ist. Erst nach Anlassen bei  $500^\circ\text{C}$  verschmälern sich die Reflexe (Abb. 4.1), was sich deckt mit J. A. Nelson und M. J. Wagner [67], die eine Kristallisation von  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ab  $500^\circ\text{C}$  beobachten.

Im Röntgendiffraktogramm kann die Ausbildung von Sinterhalsen nicht nachgewiesen werden. Von J. A. Nelson und M. J. Wagner wird schon für eine

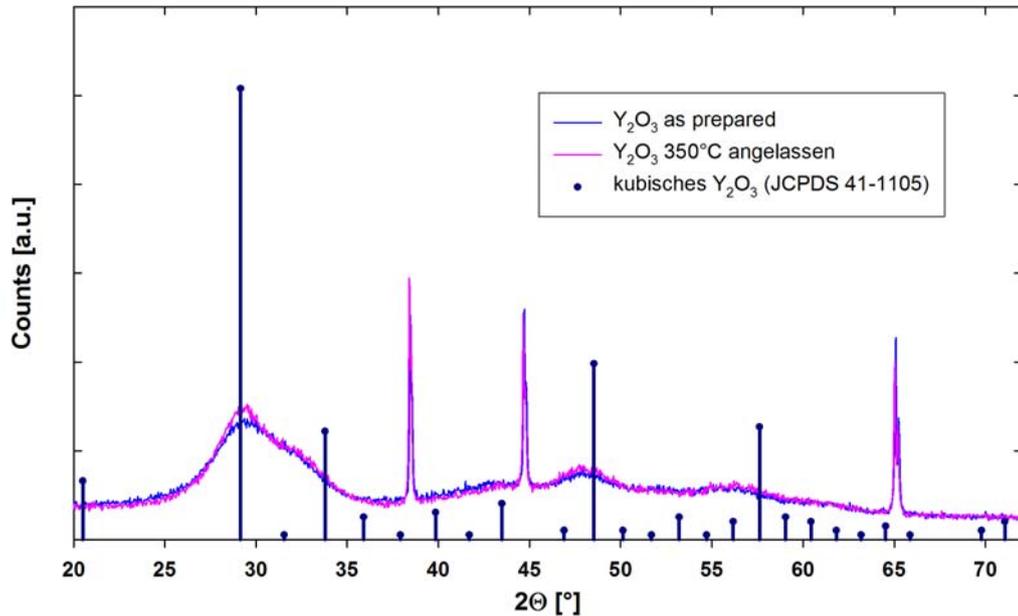


Abb. 4.2: XRD Spektrum von  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Nanopartikeln im Herstellungszustand und bei  $350^\circ\text{C}$  angelassen ( $\Theta$ : Streuwinkel, Counts: Intensität). Die Streuwinkel und Intensitäten für kubisches  $\text{Y}_2\text{O}_3$ :Eu (JCPDS 25-1011) sind zum Vergleich dargestellt.

Temperatur von  $100^\circ\text{C}$  die Agglomeration der Partikel durch Sintern ohne Kristallitwachstum berichtet [67].

Die Kristallitgrößen bei den verschiedenen Anlasstemperaturen wurde aus Röntgendiffraktogrammen mit einem Parameter-Fit im Auswerteprogramm EVA bestimmt, welches u.a. das Scherrer Verfahren verwendet. Die breiten Streumaxima, die für amorphe Strukturen charakteristisch und bis  $T_a = 350^\circ\text{C}$  auftraten (Abb. 4.2), liefern keine Aussagen über die Teilchengröße und wurden daher nicht mit der Scherrer-Methode ausgewertet.

Die Williamson-Hall-Analyse (Diagramm in Abb. 4.3) für die Röntgendiffraktogramme der verschiedenen angelassenen Proben ergab nur eine geringe Verzerrung  $\epsilon$  der Nanopartikel (d.h. die Steigung der Regressionsgeraden  $b^{\text{strain}}$  ist gering) sowie eine relativ gute Übereinstimmung mit der Teilchengrößenbestimmung nach dem Scherrer-Verfahren. Zum Vergleich der Ergebnisse nach dem Scherrer- bzw. Williamson-Hall-Verfahren sind diese in Tabelle 4.1 auf-

gelistet. Aus den Ergebnissen ist zu erkennen, dass ein stetiger Anstieg der Kristallitgröße mit der Anlasstemperatur einhergeht. Dies ist in Übereinstimmung mit den Untersuchungen an  $Y_2O_3:Eu$  durch B. M. Tissue und H. B. Yuan [64], das mit der Gasphasenkondensation hergestellt wurde.

Tab. 4.1: Kristallitgröße bei verschiedenen Anlasstemperaturen nach dem Scherrer- bzw. Williamson-Hall-Verfahren

Temperatur [°C]	Partikelgröße (Scherrer) [nm]	Partikelgröße (Williamson-Hall) [nm]
350	k. A.	k. A.
500	$4,6 \pm 0,5$	$6,5 \pm 0,5$
650	$9,5 \pm 0,5$	$10 \pm 0,5$
800	$18,0 \pm 0,5$	$17 \pm 0,5$

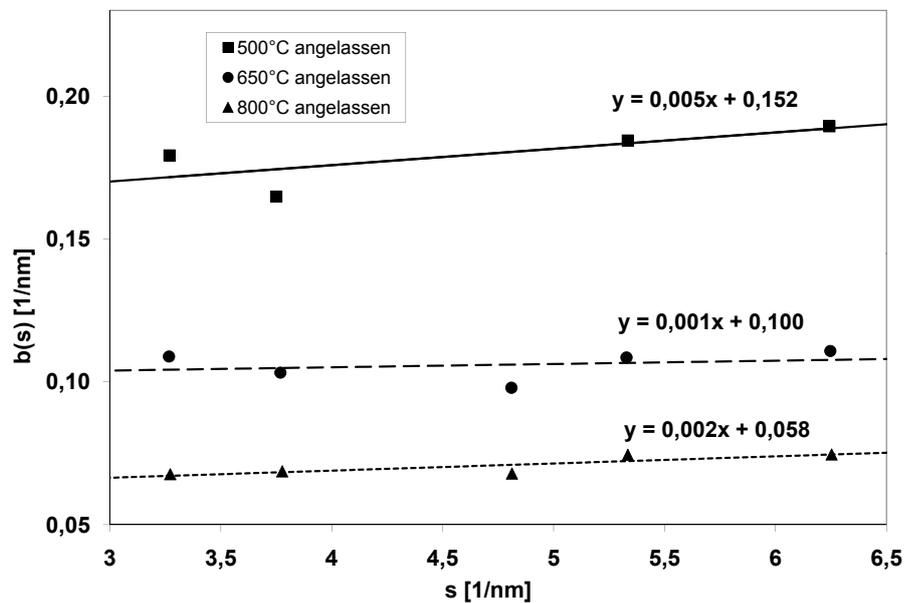


Abb. 4.3: Integrale Breite  $b$  der Röntgenreflexe in Abhängigkeit vom Betrag  $s$  des Streuvektors für  $Eu$ -dotiertes  $Y_2O_3$  nach Anlassen bei verschiedenen Temperaturen (Williamson-Hall-Plot). Die Gleichungen der Regressionsgeraden sind angegeben als  $y = b^{\text{strain}} \cdot x + b^{\text{size}}$  (vgl. Gleichung (2.4)).

## Röntgenbeugung in Abhängigkeit vom Europiumgehalt

Die XRD-Spektren von Proben mit unterschiedlich starker bzw. keiner Eu-Dotierung zeigen keine signifikanten Unterschiede bei gleicher Anlasstemperatur, da in diesem Bereich  $Y_2O_3$  und  $Eu_2O_3$  lückenlos mischbar sind. Exemplarisch sind in Abbildung 4.4 zwei Spektren einer Anlasstufe bei  $650^\circ C$  dargestellt, ohne Dotierung und mit einem Eu-Gehalt von 11 mol%. Die weitgehende Ähnlichkeit der Spektren ergibt sich daraus, dass  $Y_2O_3:Eu$  und  $Y_2O_3$  gemäß JCPDS-Datenbank kaum voneinander unterscheidbar sind.

Dementsprechend kann anhand der XRD-Daten nicht beurteilt werden, ob sich die Eu-Atome gleichmäßig in alle  $Y_2O_3$ -Gitter eingebaut haben oder es sich um ein Zweiphasensystem, mit einerseits  $Y_2O_3:Eu$ - und andererseits  $Y_2O_3$ -Nanopartikeln, handelt. Allerdings können im Kapitel 4.1.3 mit Hilfe der Fluoreszenzmessungen Aussagen über den Einbau vom Europium in das Yttriumoxidgitter gemacht werden. Einzig die Bildung von reinen  $Eu_2O_3$ -Nanopartikeln (JCPDS 34-0392, siehe Abb. 4.4) kann ausgeschlossen werden. Dies folgt auch aus der geringen Gesamtkonzentration an Europium und der gleichmäßigen Verteilung der Precursoren bei der Synthese.

Die unterschiedliche Intensitäten der Spektren in Abbildung 4.4 kam durch die ungleichen Mengen an Nanopulver im Al-Probenhalter zustande.

## Röntgenbeugung vom $Eu_2O_3$ -Referenzmaterial

Als Referenzmaterial für die verschiedenen Messungen wurde kommerziell erhältliches  $Eu_2O_3$ -Pulver (Sigma-Aldrich<sup>®</sup>) verwendet. Das XRD-Spektrum für die Strukturanalyse des Pulvers ist in Abbildung 4.5 dargestellt. Es zeigt sich eine kubische Kristallstruktur für die Partikel. Diese  $Eu_2O_3$ -Phase konnte in keiner mit der Mikrowellenplasmasynthese produzierten Nanopartikelprobe nachgewiesen werden. Es ist eine Verbreiterung der Röntgenreflexe zusätzlich zur instrumentellen Verbreiterung vorhanden. Wenn man dieser einer Kristallitgröße zuordnet, ergibt das einen mittleren Durchmesser von  $0,1 \mu m$ .

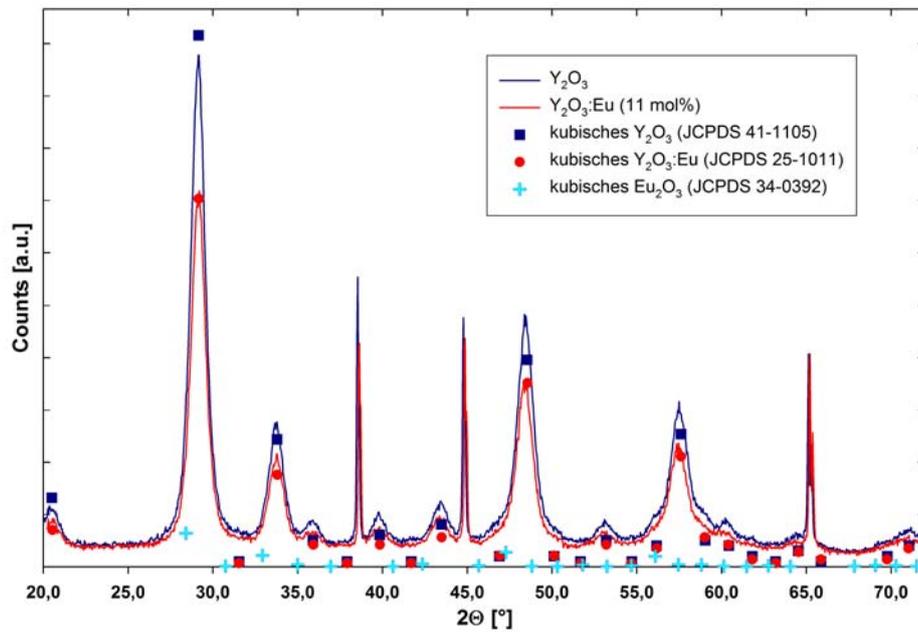


Abb. 4.4: XRD von 11 mol% Eu-dotierten und reinen  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Nanopartikeln angelassen bei  $650^\circ\text{C}$  ( $\Theta$ : Streuwinkel, Counts: Intensität). Zum Vergleich sind Streuwinkel und Intensität für kubisches  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (dunkelblau, JCPDS 41-1105), kubisches  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  (rot, JCPDS 25-1011) und kubisches  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (türkis, JCPDS 34-0392) dargestellt.

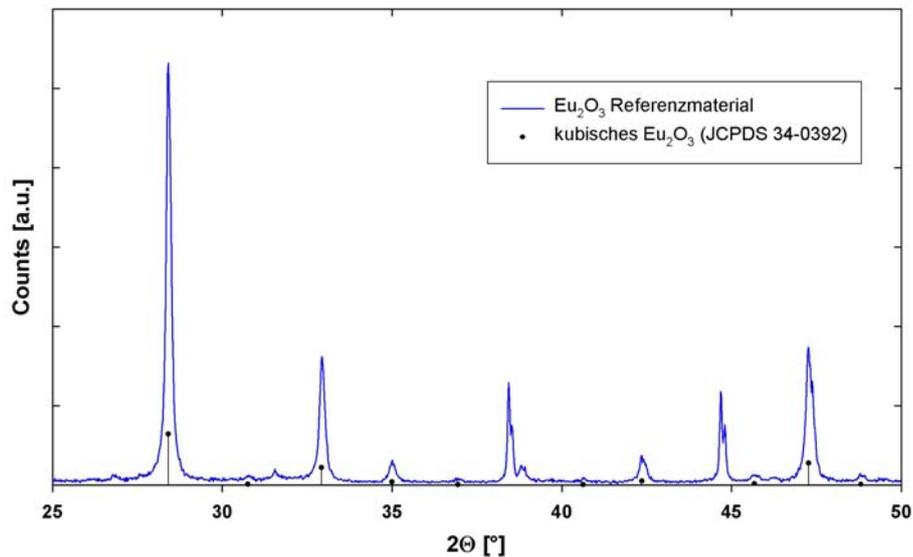


Abb. 4.5: XRD von reinem, kommerziellen  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ( $\Theta$ : Streuwinkel, Counts: Intensität). Zum Vergleich sind Streuwinkel und Intensität für kubisches  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (schwarz, JCPDS 34-0392) dargestellt.

### 4.1.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

In Abbildung 4.6 (a) ist ein Übersichtsbild von den hergestellten Nanopartikeln der 11 mol% Eu-dotierten Probe dargestellt. Als graues Netz ist der in Kapitel 3.5 beschriebene Polymerfilm und als schwammartiges Gebilde die darauf haftenden Nanopartikel zu erkennen. Diese lagen hauptsächlich als Agglomerate mit einer Größe von einigen 100 nm vor. Bei der Synthese wird die Agglomeration durch die elektrische Ladung auf den Partikeln behindert [68]. Offensichtlich tritt Agglomeration daher außerhalb der Reaktionszone auf, wenn die Nanopartikel ihre Ladung ganz oder teilweise verlieren. Weiters trägt das Sammeln und Abstreifen vom Kühlfinger zur Agglomeration bei. Auch die Behandlung der Dispersion im Ultraschallbad konnte die Anlagerungen großteils nicht mehr lösen. Von M. Sagmeister [30] wurde gezeigt, dass Agglomerate von mit der Mikrowellenplasmasynthese hergestellten Nanopartikeln prinzipiell aber wieder aufgelöst werden können.

Ähnliche Erscheinungen traten auch bei der 800°C angelassenen Probe auf (Abb. 4.6 (b)). Die Agglomerate waren aber stärker gesintert und mit einer Ausdehnung von wenigen  $\mu\text{m}$  deutlich größer als die bei der wie hergestellten Probe.

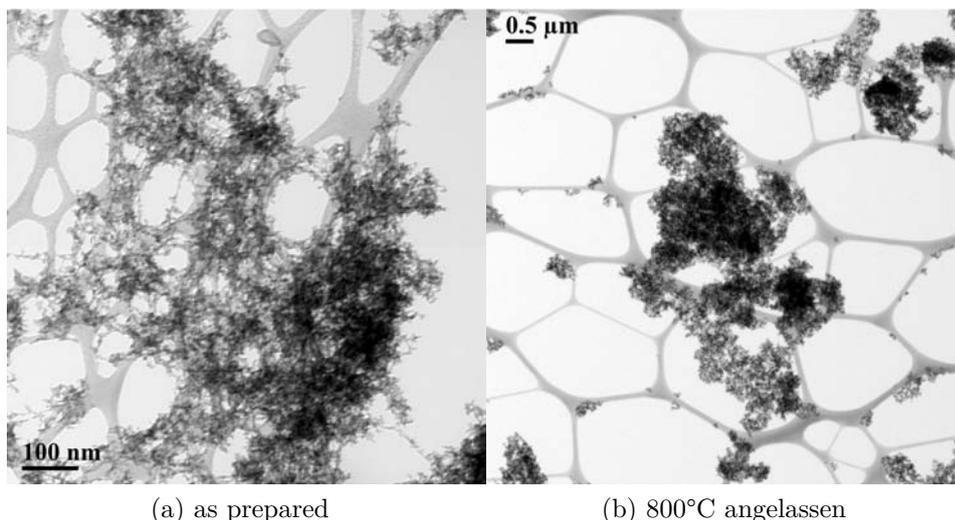


Abb. 4.6: Übersichtsbild bei 2.550-facher Vergrößerung von 11 mol% dotierten  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ -Nanopartikel vor und nach der thermischen Behandlung.

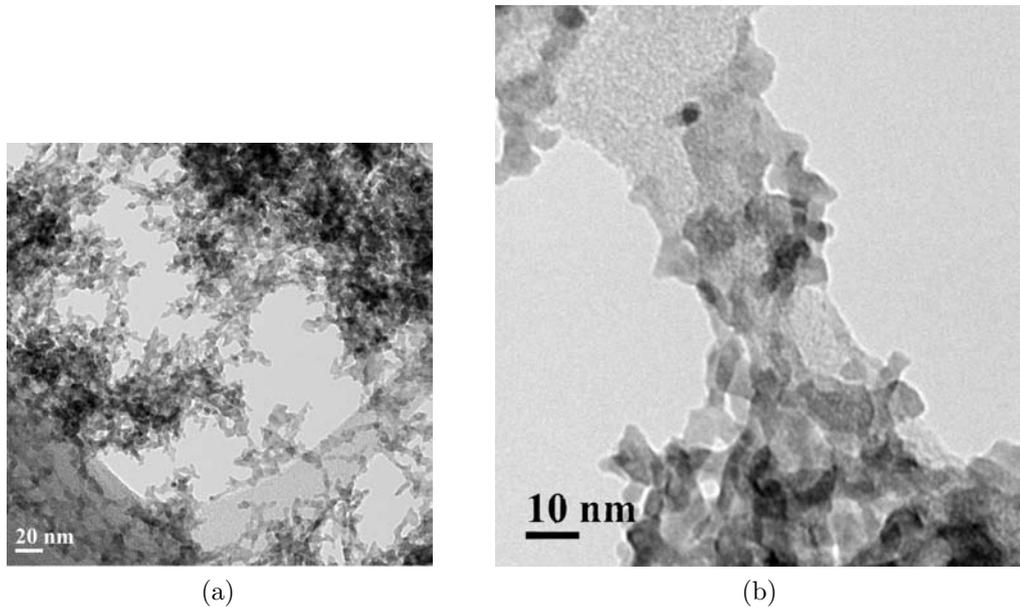


Abb. 4.7: TEM Bild (Hellfeld) von der Pulverprobe im hergestellten Zustand bei (a) 71.000-facher und (b) 145.000-facher Vergrößerung.

Im direkten Vergleich der beiden Proben bei größerer Auflösung (Abb. 4.7 und Abb. 4.8 bzw. im Anhang Abb. A.1) sind die Größenzunahme und die ausgebildeten Sinterhalse der Partikel in der angelassenen Probe eindeutig zu erkennen. Diese Größenzunahmen wurde auch schon im Kapitel 4.1.1 mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie beschrieben. Des Weiteren ist zu bemerken, dass die Partikel zuerst fein strukturiert mit einer Partikelgröße von durchschnittlich 5 nm lose agglomeriert vorlagen und durch die Temperaturbehandlung zusammenwuchsen zu größeren Strukturen (vgl. Abb. 4.7 (a) und 4.8 (a)).

Bei den Nanopartikeln im ursprünglichen Herstellungszustand sind selbst bei einer 145.000-fachen Vergrößerung (Abb. 4.7 (b)) keinerlei Anzeichen von Kristallstrukturen zu erkennen. Bei der temperaturbehandelten Probe deuten die einzeln, schwarz erscheinenden Partikel in Abbildung 4.8 (a) auf ausgeprägte Kristallgitter in den Partikeln hin. Diese Kristallite sind bezüglich des einfallenden Elektronenstrahls in Bragg-Lage orientiert und streuen sehr stark, was im Hellfeld zu einer Schwärzung führt. Die Linien in einzelnen Partikeln bei noch stärkerer Vergrößerung (Abb. 4.8 (b)) stellen höchstwahrscheinlich Moire Streifen dar. Diese Erscheinungen treten im Rohzustand wegen der nanoamorphen

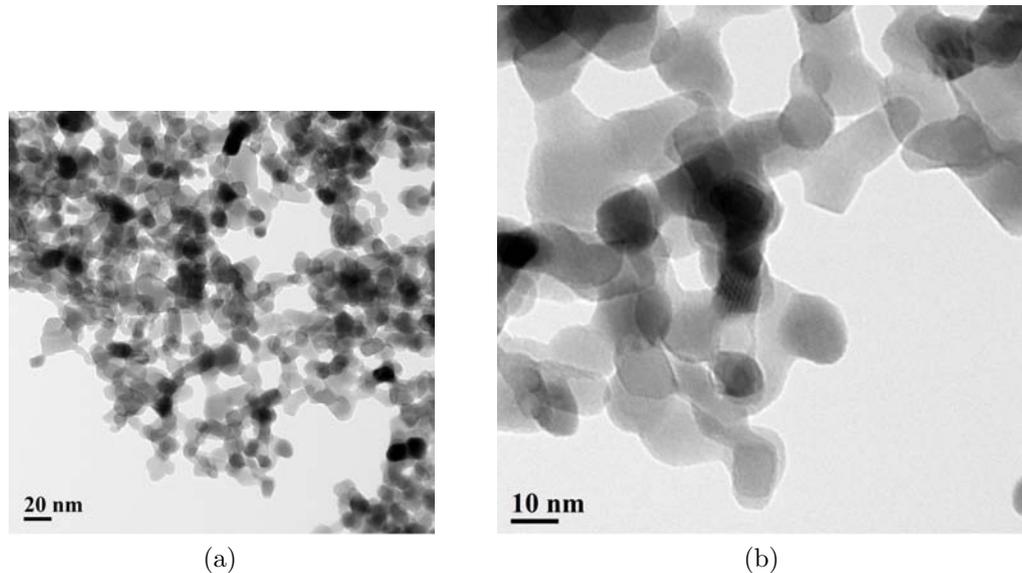


Abb. 4.8: TEM Bild (Hellfeld) mit (a) 71.000-facher und (b) 195.000-facher Vergrößerung von der Pulverprobe nach Anlassen bei 800°C.

Partikel, d.h. Nanopartikel ohne ausgebildete Gitterstruktur, nicht auf (Bilder bei sehr großer Vergrößerungen im Anhang Abb. A.2).

Bei der nicht angelassenen Probe wurde durch die Untersuchung im TEM eine punktuelle spontane Kristallisation hervorgerufen. Für eine genaue Betrachtung weniger Partikel wurde der Elektronenstrom für eine bessere Darstellung erhöht, weshalb sich durch die thermische Belastung der Probe einerseits die Orientierung der angehefteten Partikel änderte und weiters Kristallisation induziert wurde. Vergleiche dazu im Bild 4.9 die hammerförmige Struktur im markierten Bereich vor (a) und nach (b) Erhöhen der Elektronenstrahlintensität.

Von der bei 800°C angelassenen Probe mit 11 mol% Europiumgehalt wurde im Zuge der TEM-Aufnahmen eine energiedispersive Röntgenspektroskopie (kurz EDX) zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung durchgeführt. Zum Nachweis der homogenen Verteilung von Europium in der Probe wurde zweimal ein möglichst kleiner Analysebereich ausgewählt (markiert in den Bildern in Abb. 4.10).

Mit einer Analysesoftware wurden den Peaks die Elemente Y, Eu, C, O und Cu zugeordnet (Abb. 4.10). Yttrium, Sauerstoff und Europium waren im Proben-

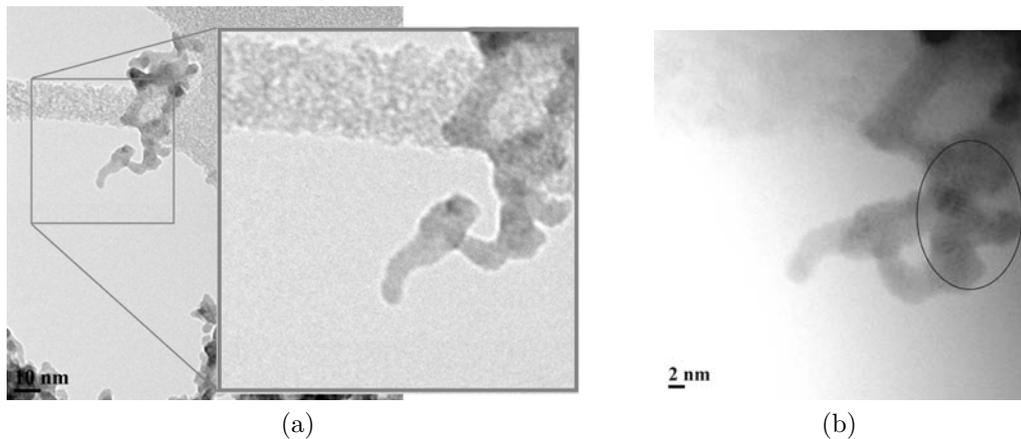
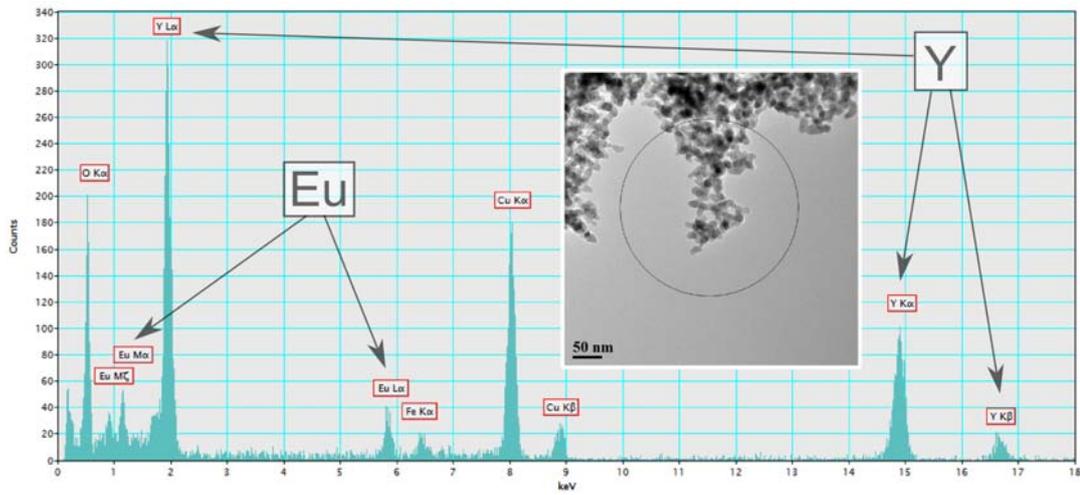


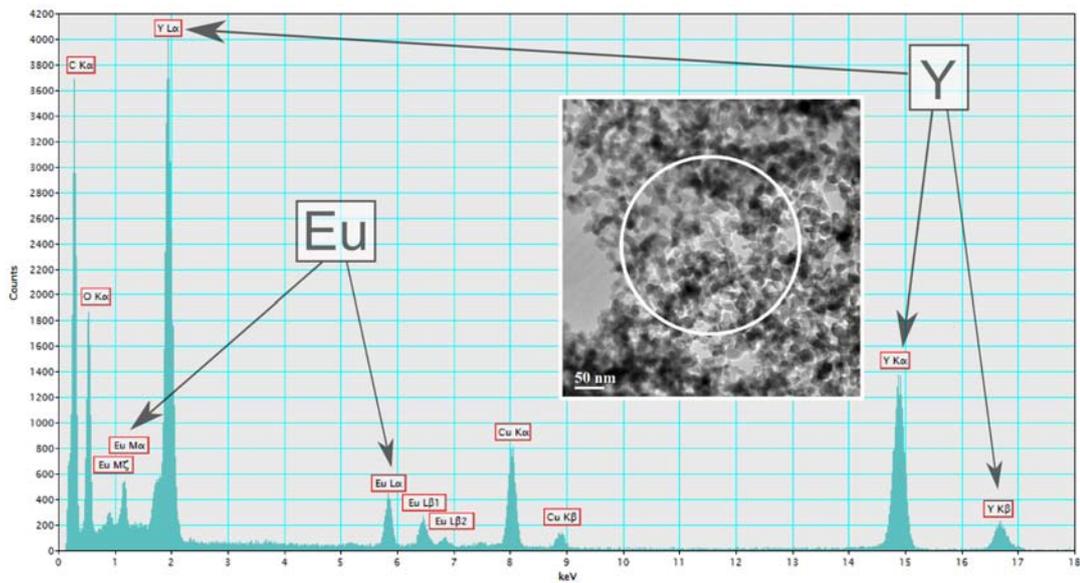
Abb. 4.9: TEM Bild (a) vor und (b) nach der Kristallisation hervorgerufen durch den intensiven Elektronenstrahl. Die Körner mit erkennbaren Moiré Streifen sind in (b) hervorgehoben.

material selbst vorhanden, d.h. der eindeutige Nachweis für das Verdampfen beider Precursoren bei der gewählten Fritttemperatur im Syntheselauf konnte erbracht werden. Kohlenstoff und zusätzlicher Sauerstoff stammen vom verwendeten Polymerfilm und Kupfer vom Trägergitter.

Eine genaue Analyse des prozentuellen Gehalts der verschiedenen Elemente wurde nicht vorgenommen, weil dies eine aufwendige Kalibrierung erfordert hätte. Aus den Diagrammen selbst lässt sich aber aus der Relation der verschiedenen charakteristischen Linienintensitäten für Yttrium und Europium herauslesen, dass in beiden untersuchten Bereichen eine ähnliche Konzentration von Europium im Vergleich zum Yttrium vorhanden war.



(a) EDX-Messung 1



(b) EDX-Messung 2

Abb. 4.10: EDX-Spektren der bei 800°C angelassenen Probe mit 11 mol% Eu. Die Probenbereiche, in denen die Analysen durchgeführt wurden, sind in den Diagrammen dargestellt. Y, Eu und O kommen von der Probe selbst, zusätzliches Cu, C und O stammen vom Probenhalter.

### 4.1.3 Fluoreszenzspektroskopie

Für sämtliche Fluoreszenzmessungen in diesem Kapitel wurden, wenn nicht anders angegeben, die Pulver in dispergierter Form (0,5 g/l) gemessen. Die Dispersion erfolgte in denaturiertem Ethanol.

In Abbildung 4.11 ist ein Foto von Proben im Herstellungszustand und im angelassenen Zustand dargestellt. Die unterschiedlich starke Trübung der Dispersion, trotz der in etwa gleichen Massenkonzentration, deutet auf die Bildung von größeren Agglomeraten durch die Wärmebehandlung hin. Die größeren Agglomerate weisen eine erhöhte Lichtstreuung im Vergleich zu den kleineren Agglomeraten im Herstellungszustand auf.



Abb. 4.11: Foto von  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ -Nanopartikeln bei  $800^\circ\text{C}$  angelassenen (links) und im Herstellungszustand (rechts), zur Fluoreszenzmessung dispergiert in Ethanol.

Alle Anregungs- und Emissionsspektren wurden bei einer Scangeschwindigkeit von 100 nm/s und Verwendung des 570 nm Cut-Off-Filters aufgenommen. Der Anregungs- und Emissionsmonochromatorschlitz war bei der Anregungsmessung auf jeweils 5 nm, bei der Lumineszenzmessung auf 15 und 2,5 nm eingestellt. Es wurden immer automatisiert drei Scans aufeinanderfolgend durchgeführt, über die softwareseitig mit Hilfe des Programms FLwinlab gemittelt wurde.

In Abbildung 4.12 sind die Anregungsspektren des strahlenden  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  Übergangs im  $\text{Eu}^{3+}$  für die unterschiedlich temperaturbehandelten  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ -Nanopartikel gezeigt.

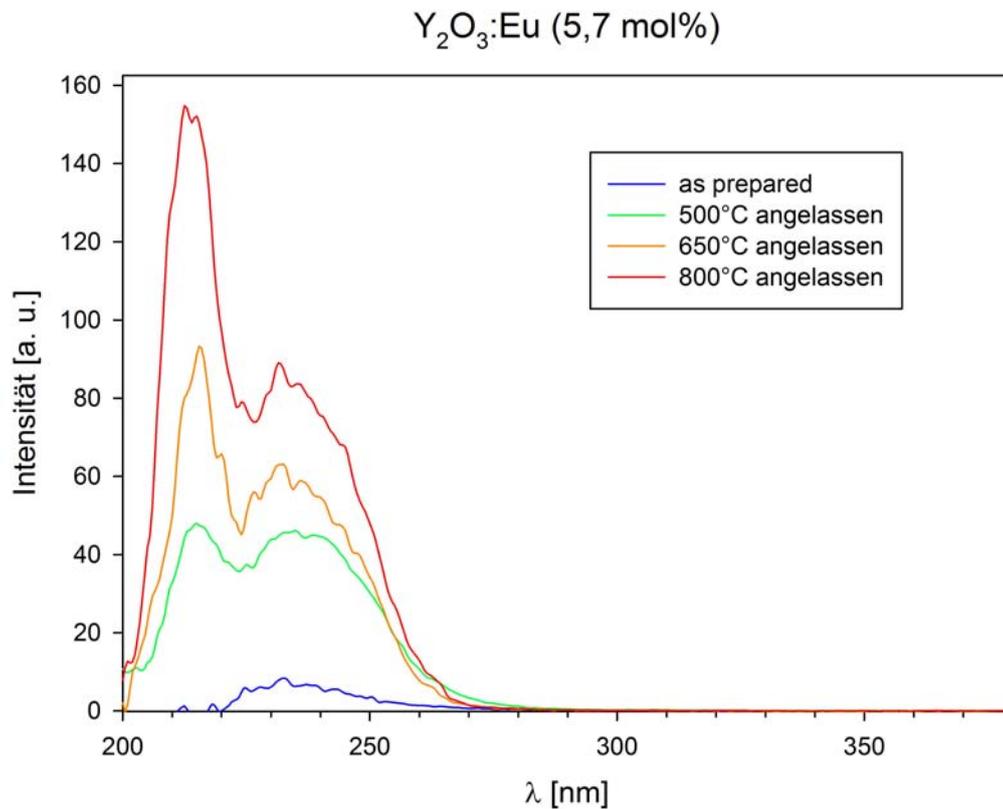


Abb. 4.12: Anregungsspektren unterschiedlich stark angelassener  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  Nanopartikel für den  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  Übergang bei  $\lambda_{\text{Em}}=613$  nm.

Wie in Kapitel 2.3.1 anhand einer von uns durchgeführten Messung beschrieben, entsteht im Spektrum der Anregungsbereich bei 200 bis 220 nm durch den Host-Lattice Transfer und bei 220 bis 280 nm durch den Charge-Transfer vom Sauerstoff zum Europium [44]. Diese beiden Anregungsbereiche verändern sich unterschiedlich mit der Kristallinität und Größe der Nanopartikel (Abb. 4.12). Die Intensitäten der beiden Anregungsbereiche steigen auch mit steigendem Eu-Gehalt in den Partikeln, wie dies in Abbildung 4.13 (a) für die bei 650°C angelassene Partikelproben ersichtlich ist. Zusätzlich ist zum Vergleich das Spektrum von reinem  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (Referenzprobe) eingefügt. Das  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  besitzt keinen Yttrium Host-Lattice Transfer Bereich, der Charge-Transfer Bereich über 220 nm ist in der Intensität aber stärker und das Maximum zu größeren Wellenlängen verschoben.

Zur besseren Übersicht sind sämtliche Anregungsspektren und Anlassstufen aller Europiumkonzentrationen im Anhang (Abb. A.3) dargestellt.

Ähnlich wie die Anregungsspektren verhalten sich auch die Emissionsspektren, die in Abbildung 4.13 (b) für verschieden starke Dotierungen gegenübergestellt sind (Spektren aller Anlasstufen im Anhang Abb. A.4). Die Intensität steigt sowohl mit der Anlasstemperatur, als auch mit der Europiumkonzentration im Material. Die Hauptemissionslinie der Lumineszenz ist konstant bei etwa 613 nm, die der charakteristischen Wellenlänge des  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Übergangs (siehe Abb. 2.7 und Messung in Abb. 2.12 in Kapitel 2.3.1) im kubischen Gitter mit  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen entspricht. Wäre eine monokline Phase vorhanden, so würde die stärkste Linie bei 623 nm liegen [40]. Das  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -Referenzmaterial hat erwartungsgemäß die gleichen Emissionslinien wie die Nanopartikel. Deren Intensität ist gegenüber den  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ -Nanopartikeln erhöht. Reine  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Nanopartikel zeigten keinerlei Lumineszenz in diesem Bereich (Spektren im Anhang Abb. A.5).

Es sollte darauf hingewiesen werden, dass die Emissionsspektren teilweise bzgl. ihrer Intensität gegeneinander verschoben sind. Dies rührt vermutlich daher, dass wegen der notwendigen geringen Schlitzbreite zur Auflösung der einzelnen Spektrallinien, die Lichtintensitäten gering waren und daher die automatische Untergrundkorrektur des Spektrometers fehlerbehaftet war. Des Weiteren ist zu betonen, dass sich die Xe-Lampe im fernen UV-Bereich unter 210 nm und der eingebaute Standard-Detektor bei Wellenlängen oberhalb von 650 nm nahe der Grenze ihrer Einsetzbarkeit befinden [34]. Natürlich lassen sich trotzdem Aussagen über die Tendenz in den Spektren machen.

Im klassischen Fall sollte die Lumineszenzintensität durch den Einbau der  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen in das  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Gitter steigen [13]. Die bei 350°C angelassene Probe mit 2,8 mol% Eu zeigte auf Grund der amorphen Struktur im Vergleich zur hergestellten Probe nur eine minimale Zunahme der Lumineszenz (im Anhang Abb. A.6).

Für höhere Anlasstemperaturen kam es zu einem signifikanten Anstieg der Lumineszenzintensität. In Abbildung 4.14 sind die Messergebnisse der Intensitäten vergleichend zusammengefasst. Für die zwei dominanten Anregungsbereiche (d.h. bei 211 nm für den Wirtsgittertransfer bzw. 234 nm für den Charge-Transfer) sind die maximalen Intensitäten im Anregungsspektrum (siehe Abb. 4.12, Abb. 4.13 (a) bzw. Abb. A.3) für die anschließende Emission des  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  Übergangs bei  $\lambda_{Em} = 613$  nm aufgetragen. Es ist bekannt, dass ab

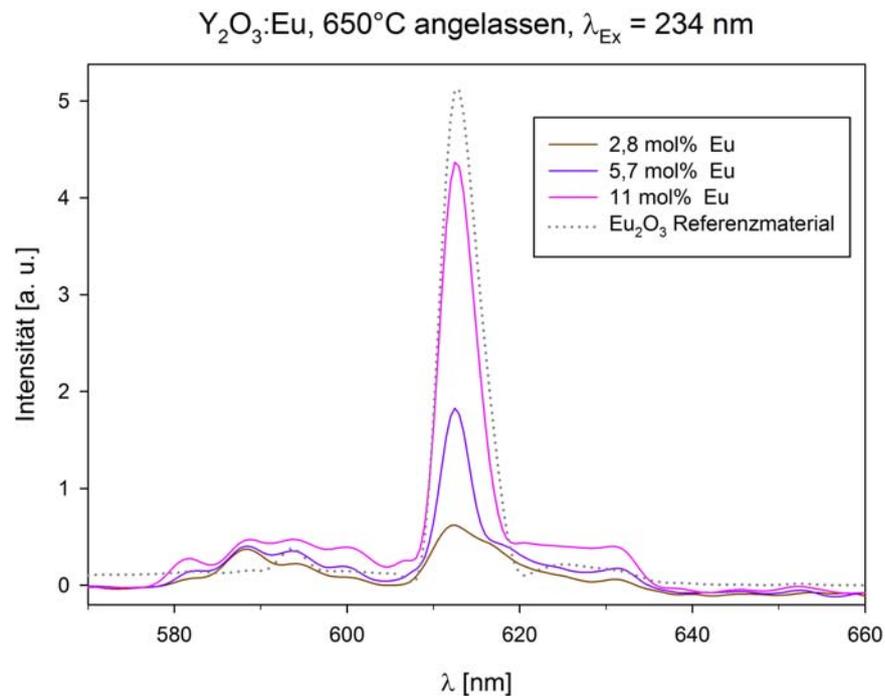
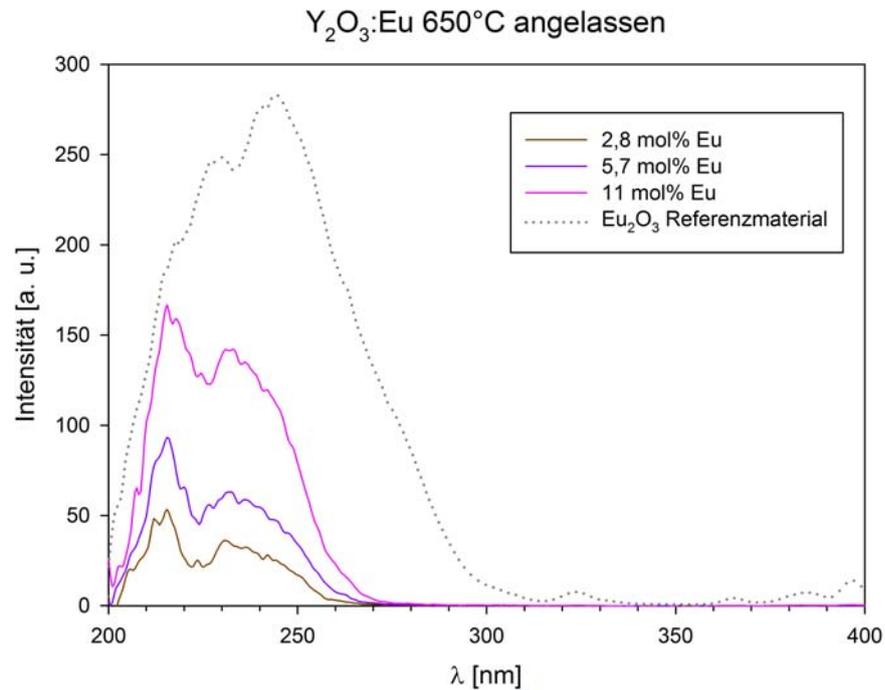


Abb. 4.13: (a) Anregungsspektrum für den  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  Übergang bei  $\lambda_{\text{Em}}=613 \text{ nm}$  und (b) Emissionsspektren für die Anregungswellenlänge  $\lambda_{\text{Ex}} = 234 \text{ nm}$  unterschiedlich stark dotierter  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ -Nanopartikel, angelassen bei 650°C.

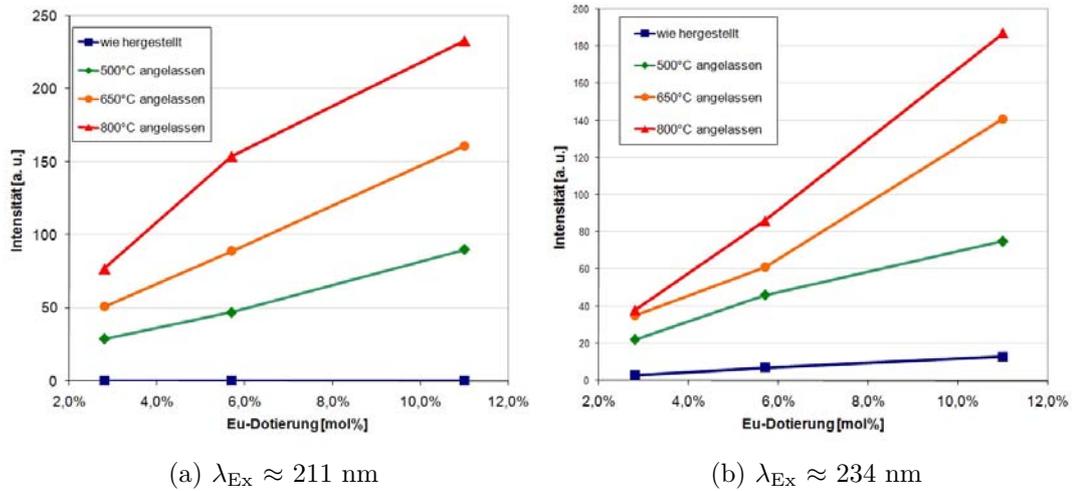


Abb. 4.14: Lumineszenzintensität des  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  Übergangs ( $\lambda_{Em} = 613 \text{ nm}$ ) in  $Y_2O_3:Eu$  bei Anregung mit (a)  $\lambda_{Ex} \approx 211 \text{ nm}$  (Host-Lattice Transfer) und (b)  $\lambda_{Ex} \approx 234 \text{ nm}$  (Charge-Transfer). Die angegebenen Intensitäten entsprechen den Maxima in den Anregungsspektren (siehe Abb. 4.12, Abb. 4.13 (a) bzw. Abb. A.3).

einer bestimmten Konzentration von Lumineszenzatomem ein Quenchingeffekt einsetzt [69]. Aus der annähernd linearen Intensitätssteigerung mit der Eu-Dotierung lässt sich aber schließen, dass bis zur maximalen Eu-Dotierung von 11 mol% kein Quenchingeffekt auftritt; bei konventionell hergestelltem Material liegt die kritische Eu-Konzentration bei etwa 6 mol% [69]. In den Nanopartikeln setzt der Quenchingeffekt offenbar erst bei einer höheren Konzentration ein. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass bei isotroper Verteilung der Eu-Atome in den Nanopartikeln der resonante Energieübertrag zwischen Eu-Atomen an der Oberfläche reduziert ist.

In den normierten Anregungsspektren der  $Y_2O_3:Eu$  (11 mol%)-Nanopartikel in Abbildung 4.15 wird ersichtlich, dass keine wesentliche oder systematische Verschiebung der Anregungswellenlängen mit Änderung der Partikelgröße stattfindet. Dass hier keine Verschiebung zustande kommt, ist wohl auf die sich nicht ändernde Bindung zwischen dem Sauerstoff- und dem Europium-Ion mit der Partikelgröße zurückzuführen [49].

Einzig eine sehr geringe Verbreiterung des Charge-Transfer Bereichs hin zu längeren Wellenlängen für kleinere Nanopartikel, wie von Q. Meng et al. in [44]

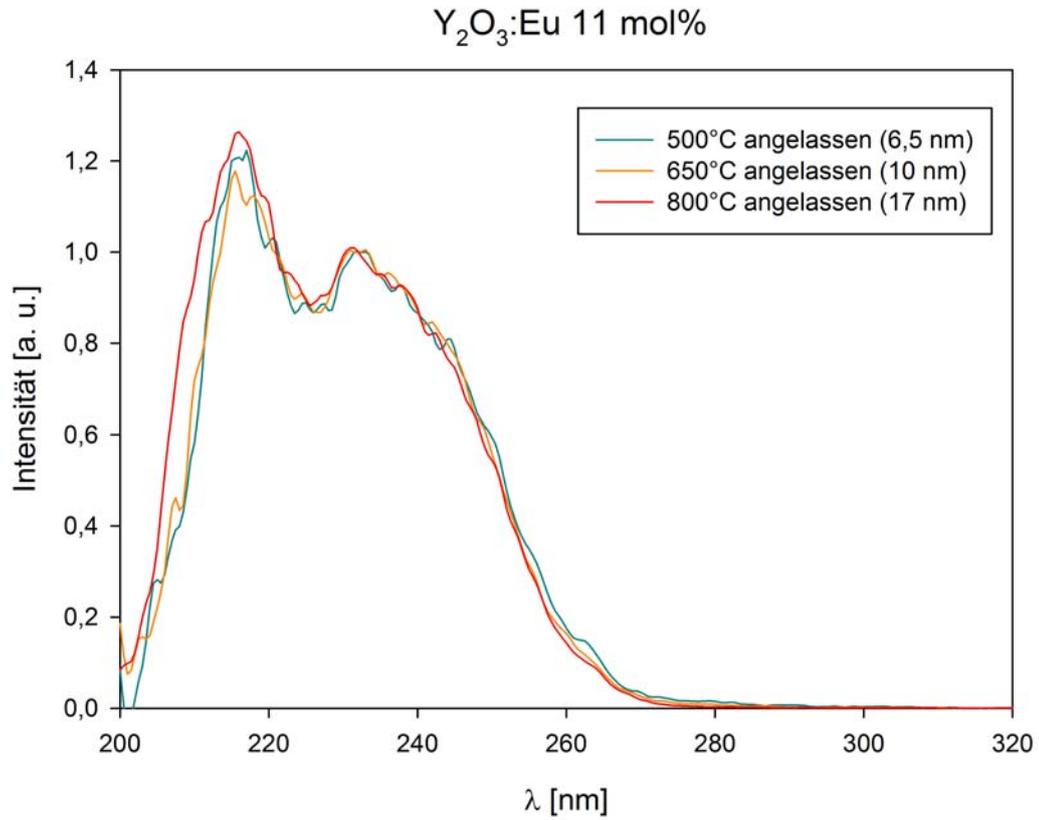


Abb. 4.15: Anregungsspektren von 11 mol% dotiertem  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  für den  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  Übergang bei  $\lambda_{\text{Em}}=613$  nm. Die relativen Intensitäten der verschiedenen Spektren wurden auf 1 für  $\lambda = 232$  nm normiert.

beschrieben, kann beobachtet werden (vergleiche in Abb. 4.15 die Flanke oberhalb von 250 nm für fallende Partikelgrößen). Diese Verbreiterung in kleineren Partikeln kommt durch größere Gitterspannungen oder mehr Fehlstellen zustande, die durch die Wärmebehandlung sukzessive vermindert werden [15].

Ein sehr ähnliches Bild wie die Anregung der  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ -Nanopartikel zeigte die Fluoreszenz. In der normierten Darstellung der Emissionsspektren in Abbildung 4.16 ist keine erkennbare Verschiebung der Emissionslinien vorhanden.

Schwach ausgeprägt ist eine Verbreiterung des intensitätsstärksten Peaks mit kleinerer Partikelgröße erkennbar (Abb. 4.16). Die könnte eine Folge der zunehmenden Störung des Kristallgitters bei kleinen Partikelgrößen sein [18]. Durch die Normierung ist auch ersichtlich, dass die Intensitätsverhältnisse der Linien relativ zueinander unterschiedlich sind, sodass die  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  Linie

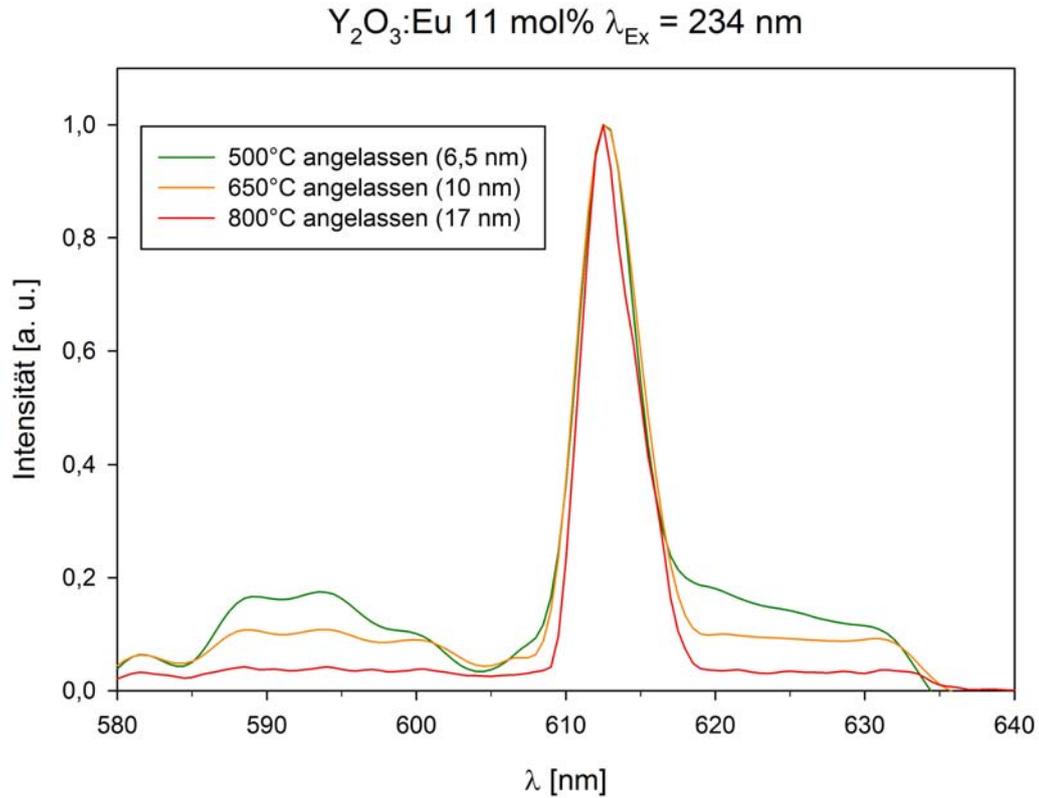


Abb. 4.16: Lumineszenzspektren von 11 mol% dotiertem  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  bei Anregung mit  $\lambda_{\text{Ex}} = 234 \text{ nm}$ . Die relativen Intensitäten der verschiedenen Spektren wurden beim Maximalwert auf 1 normiert.

( $\lambda = 613 \text{ nm}$ ) im Vergleich zu den  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  ( $\lambda = 582 \text{ nm}$ ) und  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  ( $\lambda = 859, 574, 600 \text{ nm}$ ) Übergängen stärker mit der Partikelgröße zunimmt (siehe unnormiertes Spektrum im Anhang Abb. A.4 (f)).

Außer den bis jetzt berücksichtigten Host-Lattice- und Charge-Transfer Bereichen kann  $\text{Eu}^{3+}$  auch über weitere Wellenlängen angeregt werden. Eine Detailansicht eines Anregungsspektrums von  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  (5,7 mol%) in Pulverform für den  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  Übergang im  $\text{Eu}^{3+}$  ist in Abbildung 4.17 dargestellt. Durch die Messung in Pulverform konnten höhere Intensitäten erreicht werden, als bei den Messungen in Dispersion. Die Anregungspeaks konnten der Europium-Anregung mit Hilfe der charakteristischen  $\lambda = 613 \text{ nm}$  Linie in den Emissionsspektren zugeschrieben werden. Von H. Wang et al. [26] werden die Peaks folgenden Übergängen im  $\text{Eu}^{3+}$ -Ion zugeordnet:  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_2$  ( $\lambda_{\text{Ex}} = 381 \text{ nm}$ ),  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$  ( $\lambda_{\text{Ex}} = 394 \text{ nm}$ ),  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$  ( $\lambda_{\text{Ex}} = 416 \text{ nm}$ ),  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$  ( $\lambda_{\text{Ex}} = 466 \text{ nm}$ ),

${}^7F_1 \rightarrow {}^5G_2$  ( $\lambda_{\text{Ex}} = 536 \text{ nm}$ ) und  ${}^5F_0 \rightarrow {}^5D_0$  ( $\lambda_{\text{Ex}} = 580 \text{ nm}$ ). Im Durchschnitt sind die Wellenlängen in der Literatur um ca. 2 nm kürzer angegeben, als sie hier gemessen wurden, was aber im Rahmen der Messungenauigkeit des Gerätes liegt.

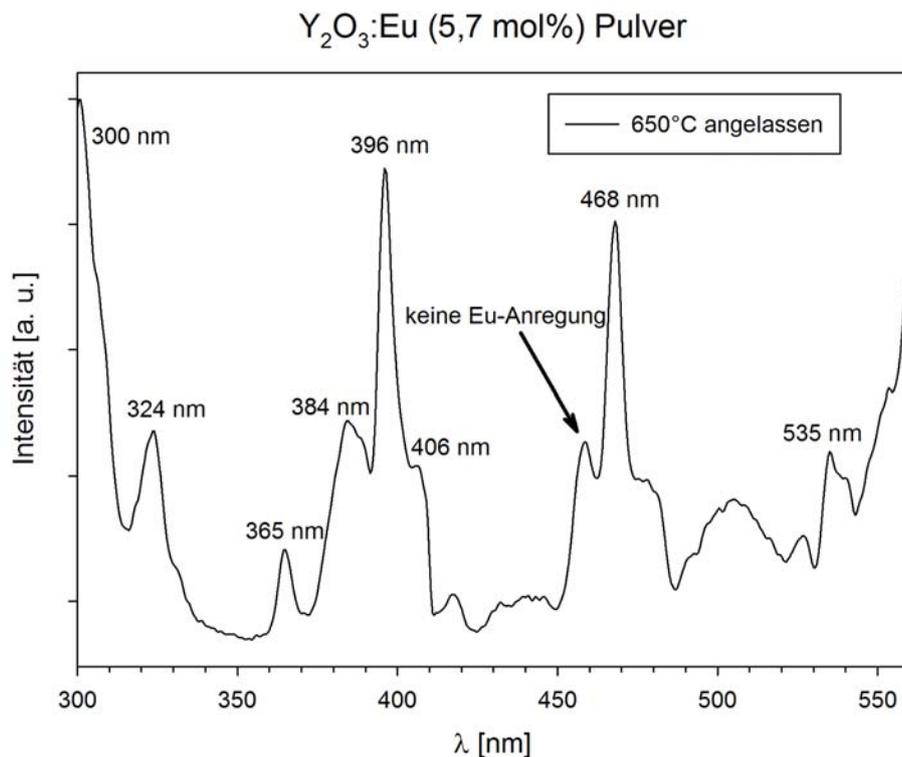


Abb. 4.17: Separate Detailmessung des Anregungsspektrums von 300 - 560 nm einer Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu (5,7 mol%)-Pulverprobe angelassen bei 650°C für den  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  Übergang bei  $\lambda_{\text{Em}} = 613 \text{ nm}$ . Die dem Eu<sup>3+</sup> zugeordneten Anregungswellenlängen sind beschriftet.

Die meisten Messungen wurden in Dispersion durchgeführt, um immer eine exakt definierte Probenmenge zu untersuchen. Daher ist spezielles Augenmerk auf den „Dispersionsmitteleinfluss“ (Lösungsmiteleinfluss) zu legen, der sich negativ auf die gemessenen Spektren auswirken kann. Die Effekte der Dispersionsmittel auf die Fluoreszenzspektren können durchaus komplex sein und es kann zu spektralen Verschiebungen [35], aber auch zur Absorption charakteristischer Wellenlängenbereiche oder ähnlichem kommen.

Denaturiertes Ethanol wurde als Dispersionsmittel wegen der einfachen Handhabung, Verfügbarkeit und guten Dispergierbarkeit der Nanopartikel gewählt.

Das Ethanol denat. beeinflusste die Emissionsspektren nicht, da es in den Emissionsbereichen von Europium nicht fluoreszierte und auch die Linien nicht verschob. Es absorbierte jedoch UV-Licht im Bereich von  $\lambda < 210$  nm. Zur Demonstration ist in Abbildung 4.18 ein Vergleich eines Anregungsspektrums des gleichen Materials in Pulverform und in Dispersion dargestellt. Überlagert kann aber zusätzlich auch ein Effekt der Messapparatur infolge der starken Reflexion zu der hohen Intensität der Pulverprobe im Bereich nahe 200 nm beitragen. Wegen der nicht genau bestimmten Messfläche auf den Feststoffproben ist es aber schwer, diesen Einfluss vollständig zu korrigieren.

Da die vorliegenden Messungen in Dispersion aber nur für qualitative Analysen herangezogen wurden und zudem immer das gleiche Dispersionsmittel verwendet wurde, muss ein möglicher Einfluss des Dispersionsmittels nicht in Betracht gezogen werden.

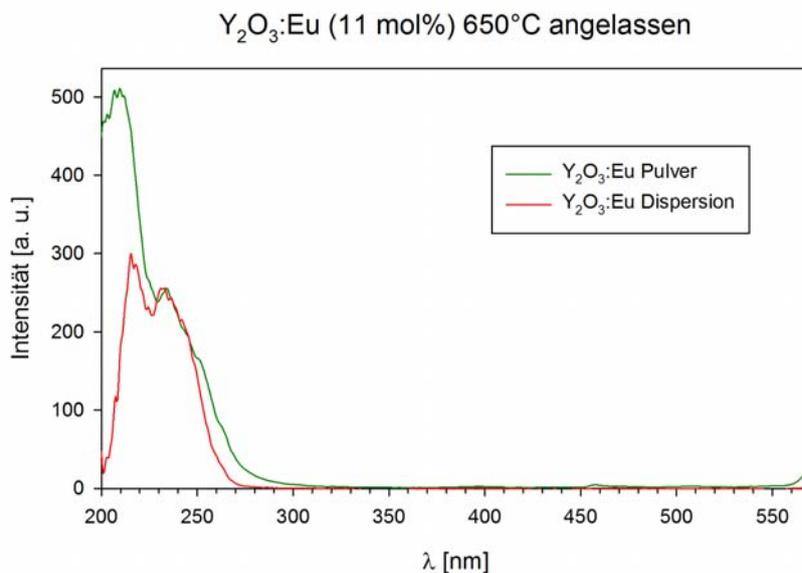


Abb. 4.18: Anregungsspektren von 11 mol% dotierten  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  als Feststoffprobe und dispergiert in Ethanol denat. normiert bei  $\lambda_{\text{Ex}} = 232$  nm.

## Vergleich mit der Literatur

Zusammenfassend konnte also festgestellt werden, dass sowohl mit zunehmender Eu-Dotierung als auch mit wachsender Partikelgröße durch die thermische Behandlung die Fluoreszenzintensität zunahm. Die gleiche Beobachtung der Zunahme mit der Partikelgröße wird z.B. auch von X. Ye et al. in [69], U. Herr et al. in [7], R. Schmechel et al. in [9] und P. K. Sharma et al. in [6] beschrieben. Allerdings steht dies im Widerspruch zu E. T. Goldburt et al. [70], die für das sehr ähnliche Material  $Y_2O_3:Tb$  über eine erhöhte Effizienz bei kleineren Partikeln infolge von Quantum-Confinement-Effekten berichten. Dieser Effekt trat aber bei den durchgeführten Messungen nicht auf.

Aus Abbildung 4.14 ist ersichtlich, dass sowohl der Charge-Transfer als auch der Host-Lattice-Transfer von der Eu-Konzentration abhängig ist. Durch die größere Anzahl an Lumineszenzzentren kann die im Gitter aufgenommene Energie vermehrt auf diese übertragen werden und die Lumineszenzintensität steigt. Nach Konrad et al. [40] ist allerdings der Host-Lattice Transfer zumindest für Standardmaterial mit 5  $\mu m$  Partikelgröße unabhängig von der Dotierung. Wie hier beobachtet, wird ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen Konzentration und Intensität auch von T. K. Anh et al. in [71] berichtet.

Der lineare Anstieg der Lumineszenzintensität mit der Eu-Konzentration deutet darauf hin, dass bis zur maximalen Eu-Dotierung von 11 mol% keine Selbstabsorption vorhanden war. In der Literatur gibt es verschiedene Angaben zur Quenchingkonzentration. P. K. Sharma et al. [6] finden keinen Quenchingeffekt für 0-5 mol%  $Eu_2O_3$  in  $Y_2O_3$ , wohingegen für  $Gd_2O_3:Eu^{3+}$  von C.-S. Park et al. [72] ein Quenchingeffekt für mehr als 10 mol% Eu beschrieben wird. Die in der Literatur angegebenen Quenchingkonzentrationen variieren sehr stark mit der Methode und der Kristallitgröße. Aber selbst bei gleicher Herstellungsmethode ist die Quenchingkonzentration nicht eindeutig mit der Kristallitgröße korreliert. Zur Demonstration der vielen unterschiedlichen Ergebnisse ist eine Auswahl der Quenchingkonzentrationen in  $Y_2O_3:Eu$ -Nanopartikeln von X. Qin et al. zusammengefasst [25]. Dabei variiert die Europium-Quenchingkonzentration von 4 bis 18 mol%.

Es wurde keine Verschiebung der Anregungswellenlänge des Charge-Transfer

Bereichs (ungefähr 220 bis 280 nm [44]) für die untersuchten Partikelgrößen beobachtet. Dazu gibt es in der Literatur kontroverse Aussagen, so wird sowohl eine Blauverschiebung [57], wie hier gemessen keine Verschiebung [7] als auch eine Rotverschiebung ( $\Delta\lambda_{\text{Ex}} \approx 6$  nm für Partikel von 30 und 5 nm Durchmesser bei Q. Meng et al. [44]) [44, 73] des Charge-Transfer Bandes mit fallender Partikelgröße beschrieben.

Die Blauverschiebung der Wirtsgitter-Absorption für kleine Partikel ist ebenfalls nicht vorhanden, auch wenn diese in der Literatur an Proben mit einer größeren Spannweite der Partikelgröße experimentell gemessen [44, 73] und von Konrad et al. in [46] mit quantenmechanischen Berechnungen beschrieben wird. Eine mögliche Erklärung, dass dieser scheinbar eindeutig belegte Effekt für die vermessenen Nanopartikel nicht auftritt, liegt möglicherweise in der zu geringen Variation der Partikelgrößen (6 nm - 17 nm).

Die konstante Peakpositionen in den Fluoreszenzspektren, wie sie von uns beobachtet wurden, werden auch von U. Herr et al. [7] und X. Ye et al. [69] beschrieben. Hingegen wird z.B. von Q. Li et al. in [43] eine Blauverschiebung durch den sich ändernden Einfluss der Kristallfeldaufspaltung bei Partikelgrößen von 20 - 40 nm beobachtet.

Insgesamt decken sich die vorliegenden Ergebnisse der optischen Untersuchungen an mikrowellenplasma-synthetisiertem  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  weitgehend mit den Literaturdaten, die für andere Herstellungsmethoden von  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  berichtet werden.

## 4.2 Untersuchung dünner $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ -Schichten

Durch das Spincoating-Verfahren wurde auf dem Glassubstrat eine flächendeckende, lumineszierende Nanopartikelschicht aufgebracht. Bei einer Lichtmikroskopischen Aufnahme mit 50-fachen Vergrößerung (siehe Abb. 4.19) ist die Schicht mit kleinen Punkten und linienförmigen Ansammlungen zu erkennen. Nach der thermischen Behandlung bei 500°C sind bei dieser Vergrößerung keine Veränderungen vorhanden.



Abb. 4.19: Lichtmikroskopaufnahme (50-fache Vergrößerung) von  $Y_2O_3:Eu$ -Schichten, aufgetragen durch Spincoating auf einem Glassubstrat, (a) vor und (b) nach dem Anlassen bei 500°C.

Bei der stärkeren 1000-fachen Vergrößerung (Abb. 4.20) sind schon die einzelnen Agglomerate (weiß) ersichtlich, die sich vor allem in den dichten Rändern (Abb. 4.19) ansammelten. Inselförmig sind auch Anhäufungen von Partikeln vorhanden, mit färbigen Interferenzerscheinungen in deren Umrandungen.

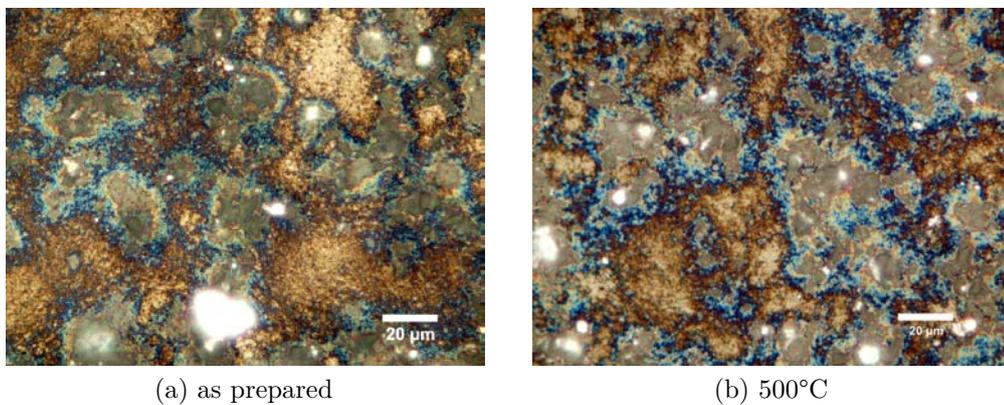


Abb. 4.20: Lichtmikroskopaufnahme (1000-fache Vergrößerung) der durch Spincoating auf einem Glassubstrat aufgetragenen  $Y_2O_3:Eu$ -Schicht mit weißen Agglomeraten und inselförmigen Anhäufungen von Nanopartikeln. (digital nachbearbeitet)

An einer geschnittenen Ecke des Glassubstrats sind sehr gut weitere, terrassenförmige Ansammlungen sichtbar („Coffee Stains“ in Abb. 4.21 (a)), mit Interferenzerscheinungen an der linken Ecke. Im Bild (b) ist der Rand des Glas-

substrats nach dem Anlassen bei 500°C gezeigt, wo sich die Agglomerate beim Spincoating vermehrt angesammelt hatten und durch das Heben der Probe mit einer Pinzette die Partikelschicht abgeschabt wurde. Allerdings stellte sich die aufgetragene Schicht im Großen und Ganzen als mechanisch sehr robust heraus.

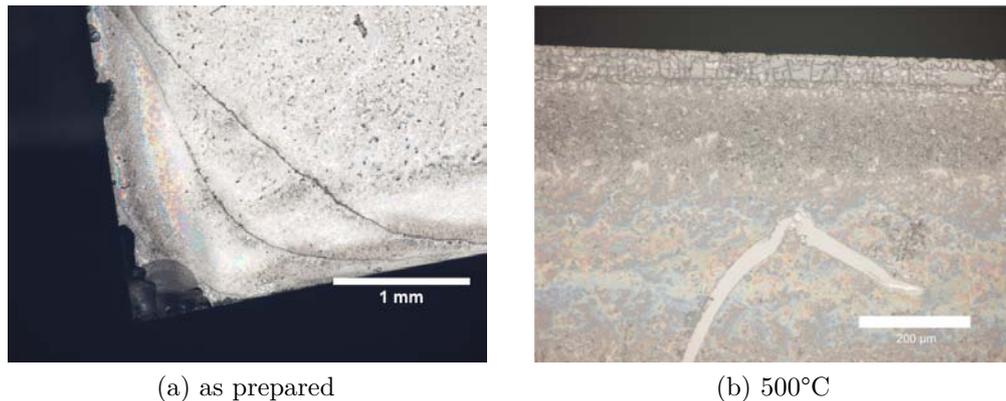


Abb. 4.21: (a) Aufnahme mit 50-facher Vergrößerung von einer Ecke des Glassubstrats. (b) Rand des Glassubstrats mit abgeschabtem Coating.

Bei der Lumineszenzspektroskopie zeigte die  $Y_2O_3:Eu$  Schicht die typischen  $Eu^{3+}$ -Emissionslinien (Abb. 4.22). Interessanterweise ist ein starkes Maximum im Anregungsspektrum bei 207 nm erkennbar. Dies deutet darauf hin, dass eine Anregung im Host-Lattice Transfer Bereich mehrfach effizienter ist als im Charge-Transfer Bereich war (Abb. 4.22 (a)). Dies spiegelt sich auch bei der Emission wieder, wo die Lumineszenz bei der 211 nm-Anregung im Host-Lattice Transfer Bereich diejenige bei 234 nm im Charge-Transfer Bereich um das Vierfache übersteigt (Abb. 4.22 (b)). Diese Ergebnisse stehen im Gegensatz zu den Lumineszenzmessungen in Dispersion (siehe Kapitel 4.1.3, z.B. Abb. 4.12), welche eine intensive Anregung auch im Charge-Transfer-Bereich erfuhren. Für den direkten Vergleich von Schicht und Pulverprobe wurde eine Referenzmessung mit dem selben Nanopartikelmaterial, das auch auf dem Glassubstrat aufgetragen war, durchgeführt. Die Pulverprobe wurde ebenfalls bei 650°C angelassen und anschließend die Lumineszenz vermessen (strichliertes Spektrum in Abb. 4.22 (a)). Die Intensitätsrelation von Host-Lattice- zu Charge-Transfer-Anregung der Pulverprobe war 2:1, ähnlich der

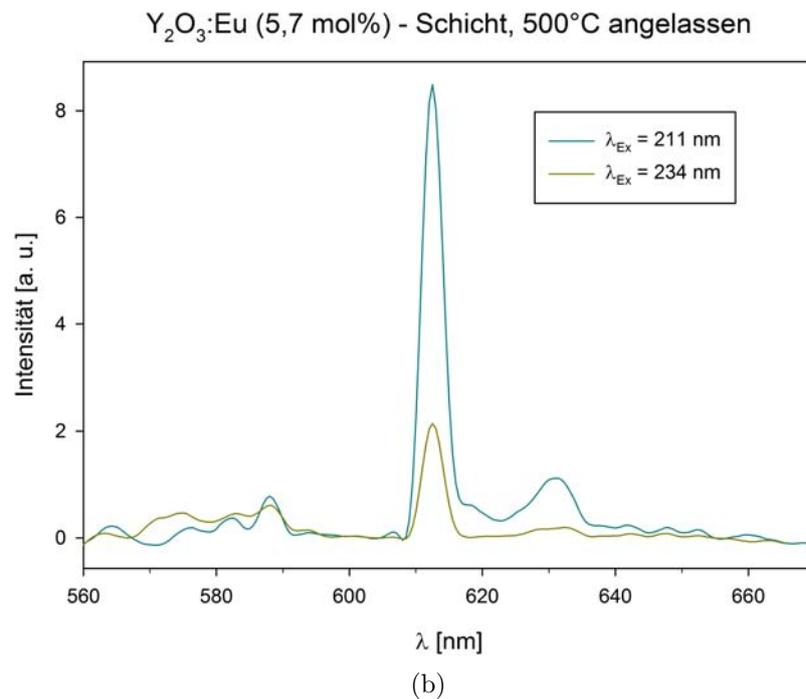
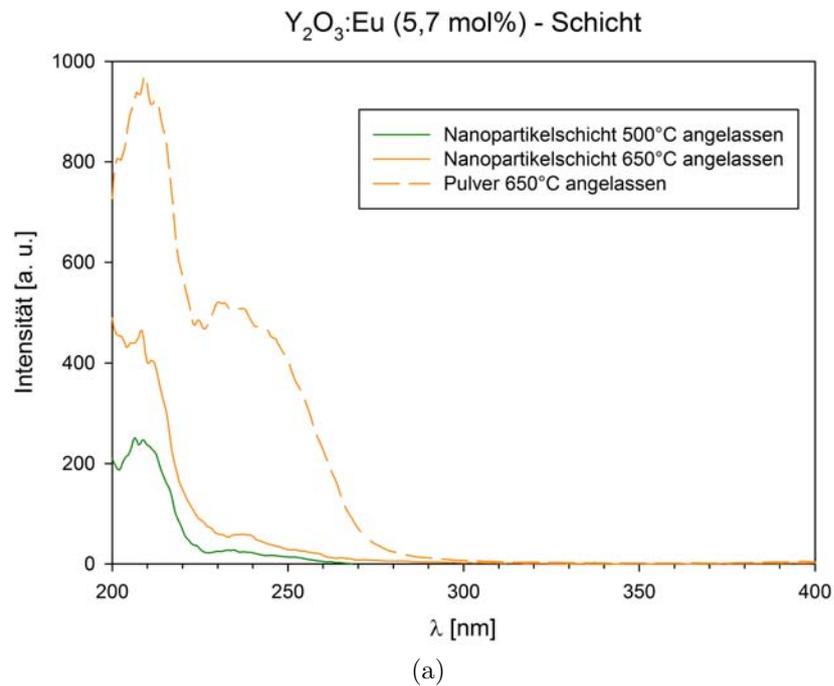


Abb. 4.22: (a) Anregungsspektrum bei  $\lambda_{Em} = 613$  nm der  $Y_2O_3:Eu$  (5,7 mol%)-Nanopartikelschicht auf dem Glassubstrat, angelassen bei 500°C bzw. 650°C. Zum Vergleich ist das Anregungsspektrum von einer  $Y_2O_3:Eu$  (5,7 mol%) Pulverprobe, angelassen bei 650°C dargestellt. (b) Emissionsspektrum der Nanopartikelschicht für die Anregung bei 211 und 234 nm. Die Spektren der Schichten sind mit der Grundlinie der thermisch unbehandelten Schicht korrigiert.

Messungen in Dispersion und damit niedriger als die der Nanopartikelschicht. Mögliche Ursachen dafür werden in Kapitel 5.1 diskutiert.

Trotz der hohen Messintensitäten war bei der Betrachtung der aufgetragenen Schicht unter UV-Licht mit freiem Auge kein rotes Leuchten so wie bei den Pulverproben oder Pellets zu erkennen. Zurückzuführen ist das auf die geringe Schichtdicke am Glassubstrat. Einerseits könnte daher eine Erhöhung der Dicke, andererseits eine Behandlung mit höheren Temperaturen zu höheren Lumineszenzintensitäten führen. Die Anlasstemperatur war aber durch die Erweichungstemperatur des Glassubstrats begrenzt, da diese bei einfachem Glas bei etwa 600°C [74] liegt. Als Weiterentwicklung könnte daher Quarzglas mit einer sehr viel höheren Erweichungstemperatur oder ein vollkommen anderes Trägermaterial verwendet werden.

### 4.3 Einfluss unvollständiger chemischer Umsetzung

Bei der Produktion von Nanopartikeln mit nur 300 W Mikrowellenleistung fand keine vollständige Umwandlung der Precursoren statt (Abb. 4.23). Durch die geringe Leistung wurde der organische Mantel der Precursoren (siehe Kap. 2.3.2) in der Reaktionszone nicht vollständig abgebaut und es entstanden dadurch eine oder mehrere CO<sub>3</sub>-Gruppen. Dies äußerte sich hauptsächlich durch die charakteristischen Linien im XRD-Spektrum, aber auch durch schlechtere Fluoreszenzeigenschaften der Pellets, die aus den Nanopartikeln gepresst wurden. Eine sukzessive Nachoxidation zu Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu konnte ab einer Anlasstemperatur von 500°C erreicht werden.

### 4.3.1 Röntgendiffraktometrie

Hinweise über die Bildung von Oxicarbonaten ergeben sich bereits aus der Röntgenbeugung der wie hergestellten Nanopartikel, da sich bei der dominant amorphen Ausgangsstruktur schon die Linien der Oxicarbonate andeuten. In Abbildung 4.23 sind zwei Spektren dargestellt, die in ihrer Intensität bei  $2\Theta = 33^\circ$  normiert sind. Ein Spektrum ist von Nanopartikeln, welche bei 300 W produziert wurden, und das andere von welchen, die bei 520 W hergestellt wurden. Das Spektrum der mit 520 W produzierten Probe korrespondiert nur mit den Daten für kubisches  $Y_2O_3:Eu$ , wohingegen das Spektrum der mit 300 W produzierten Probe zusätzlich auch denen von  $Er_2O_2CO_3$  folgt, was speziell im Bereich von  $2\Theta = 32,0^\circ$  zu erkennen ist. Das ist ein Indiz für das Vorhandensein von  $Y_2O_2CO_3:Eu$ , da diese Linien ähnlich denen von  $Er_2O_2CO_3:Eu$  sind, aber nicht in der JCPDS-Literaturdatenbank eingetragen waren.

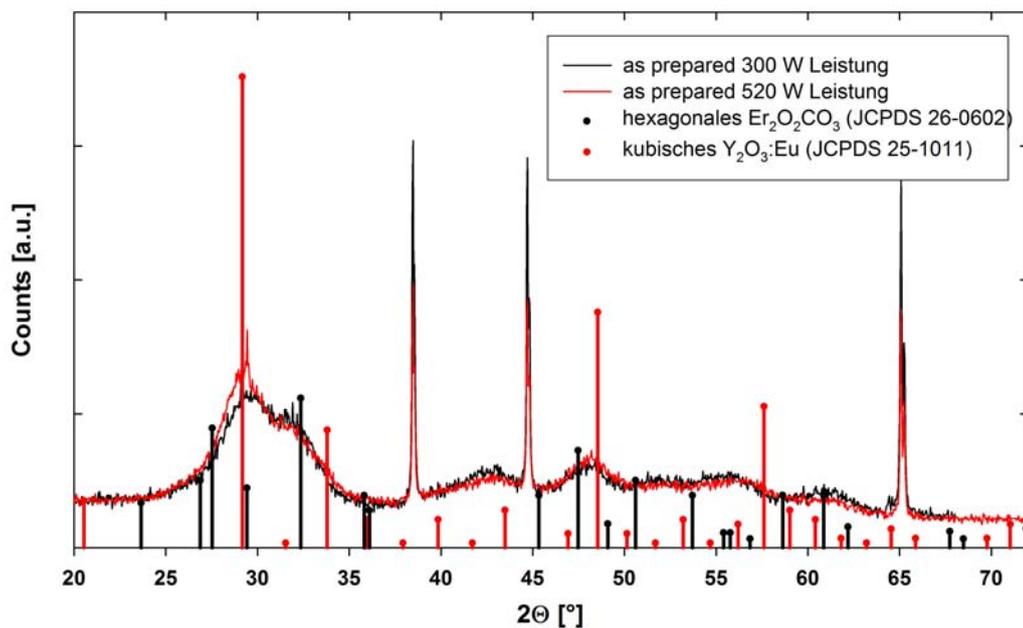


Abb. 4.23: XRD-Spektren von mit 300 W bzw. 520 W Mikrowellenleistung produzierten Nanopartikeln (11 mol%-Eu) ( $\Theta$ : Streuwinkel, Counts: Intensität). Die Streuwinkel und Intensitäten für hexagonales  $Er_2O_2CO_3$  (schwarz, JCPDS 26-0602) und kubisches  $Y_2O_3:Eu$  (rot, JCPDS 25-1011) sind zum Vergleich dargestellt.

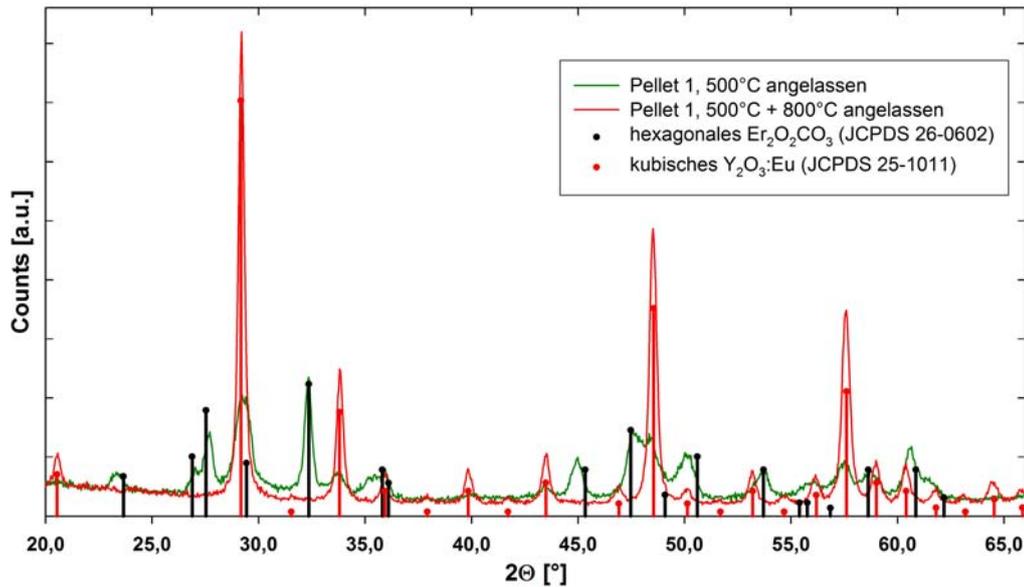


Abb. 4.24: XRD-Spektren von bei 500°C und in weiterer Folge zusätzlich bei 800°C angelassenem Pellet 1 ( $\Theta$ : Streuwinkel, Counts: Intensität). Die Streuwinkel und Intensitäten für hexagonales  $\text{Er}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  (schwarz, JCPDS 26-0602) und kubisches  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  (rot, JCPDS 25-1011) sind zum Vergleich dargestellt.

Durch die thermische Behandlung bei 500°C bzw. 800°C konnte, wie schon bei den Proben in Kapitel 4.1, eine Kristallisation hervorgerufen und die Struktur im XRD klar sichtbar gemacht werden (Abb. 4.24). Die XRD-Peaks können zum Teil mit hexagonalem  $\text{Er}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  (JCPDS 26-0602) und andererseits mit kubischem  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  (JCPDS 25-1011) indiziert werden. Ein Literaturvergleich mit den Messungen von N. Imanaka et al. [54] zeigt, dass das aufgenommene XRD-Spektrum nicht nur mit dem JCPDS-Literaturwert für  $\text{Er}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ , sondern auch mit den dort gemessenen hexagonalen  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  übereinstimmt. Das Ergebnis aus Abbildung 4.24 deutet also auf ein Zweiphasensystem von  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  und  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{CO}_3:\text{Eu}$  hin.

Es muss demnach in der mit 300 W produzierten Probe sowohl  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{CO}_3:\text{Eu}$ , als auch  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  vorgelegen sein. Bei der MPS gibt es drei mögliche Faktoren, die für die unvollständige Oxidation verantwortlich sein können: einerseits ist das eine unzureichende Reaktionsgaszufuhr, womit der Sauerstoff für die

vollständige Oxidation fehlt. Zweitens kann das unkontrollierte Verdampfen großer Precursormengen die Stoßzahl der freien Elektronen mit den dadurch vermehrt auftretenden Neutralteilchen im Plasma stark erhöhen. Dadurch wird das Plasma instabil [27] und den Elektronen wird die nötige Energie zur vollständigen Zersetzung der Precursoren genommen, weshalb nicht alle Kohlenstoffatome durch Sauerstoff ersetzt werden. Als dritter Faktor kann die geringe Mikrowellenleistung verantwortlich sein, da dann die Temperatur im Plasma für die vollständige thermische Zersetzung nicht ausreicht und die Elektronen durch die geringe Energie wenig zur Zersetzung der Precursoren beitragen können.

Für die These der vermehrten  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{CO}_3:\text{Eu}$ -Produktion durch die Kombination von zu starker Precursorzufuhr und geringer Mikrowellenleistung spricht der optische Vergleich von zwei Proben, wobei alle folgenden Ergebnisse auch in Tabelle 4.2 zusammengefasst sind. Beide Proben wurden bei nur 300 W Mikrowellenleistung produziert, die erste bei teils übermäßiger, die zweite Probe bei weitgehend gleichmäßiger Zufuhr. Das erste Nanopartikel-Pulver und das daraus gepresste Pellet 1 waren ursprünglich schwarz, was auf eine unvollständige Oxidation hindeutet, und wurden erst durch die Temperaturbehandlung gräulich bis weiß (Abb. 4.25). Das Pellet 2 war eher durchsichtig, d.h. die vollständig oxidierte Phase war vordergründig vorhanden. Dieses hatte nach der thermischen Behandlung bei  $500^\circ\text{C}$  aber eine hellgraue Erscheinung, wie sie für  $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  von V. G. Pol in [75] beschrieben wird.

Das heißt, dass in beiden Proben durch die geringe Mikrowellenleistung Oxidcarbonate vorhanden waren, nur wurde eine unvollständige Oxidation durch die zu hohe Dosierung des Precursors noch verstärkt. Die Sauerstoffmenge war hingegen ausreichend, da in weiteren Versuchen durch höhere Leistung und gleichmäßige Precursordosierung reines  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  produziert wurde.

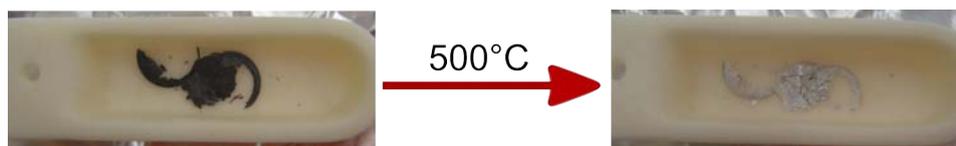


Abb. 4.25: Bild von Pellet 1 im Rohzustand (links) und bei  $500^\circ\text{C}$  angelassen (rechts).

Tab. 4.2: Zusammenfassung der durchgeführten Untersuchungen und Ergebnisse für die Pelletproben.

as prep.: Pellet im Herstellungszustand,

500°C: Pellet angelassen bei 500°C,

500°C+800°C: Pellet angelassen bei 500°C und bei 800°C.

Precursordosierung bei Synthese		Pellet 1	Pellet 2
		ungleichmäßig	gleichmäßig
as prep.	Erscheinung	schwarz	durchsichtig
	unvollständig oxidiertes Precursor	>>	>
500°C	Farbe	weißgrau	grau
	unvollständig oxidiertes Precursor	< (XRD Abb. 4.26)	≈ (XRD Abb. 4.26)
	Kristallitgröße $Y_2O_2CO_3:Eu$	-	16,5 nm
	Kristallitgröße $Y_2O_3:Eu$	9 nm	-
	Lumineszenzmessungen	Kap. 4.3.2	-
500°C+ 800°C	unvollständig oxidiertes Precursor	nicht mehr vorhanden	-
	Kristallitgröße $Y_2O_3:Eu$	32 nm	-
	Lumineszenzmessungen	Kap. 4.3.2	-

Der unterschiedliche Anteil des unvollständig oxidierten Precursors lässt sich auch in den XRD-Spektren der beiden Pellets nach dem Anlassen bei 500°C (Abb. 4.26) verfolgen. Der Vergleich mit den JCPDS-Literaturdaten zeigt, dass der unvollständig oxidierte Anteil im weißlichen Pellet 1 geringer ist als im grauen Pellet 2. Das kann darauf zurückgeführt werden, dass das ursprünglich schwarze, also unvollständig oxidierte Material, sich bei entsprechender Temperatureinwirkung besser umwandelt oder gar verflüchtigt. Andererseits wird in diesem Pellet auch der Anteil von  $Y_2O_3:Eu$  nach der Produktion höher gewesen sein. Denn nach einer Überdosierung (großer Precursorbrocken) wurde die weitere Zufuhr unterbrochen, sodass der überdosierte Anteil gleichmäßig und langsam verdampft wurde. Damit konnte sich in dieser Zeit die freie Weglänge der Elektronen erhöhen und reine Oxide gebildet werden.

Ob nur ein Precursor ( $Y(TMHD)_3$  oder  $Eu(TMHD)_3$ ) unvollständig oxidiert wurde konnte nicht ermittelt werden, da diese Information wegen der Ununterscheidbarkeit der Yttrium- und Europium-Anteile im Röntgendiffraktogramm nicht

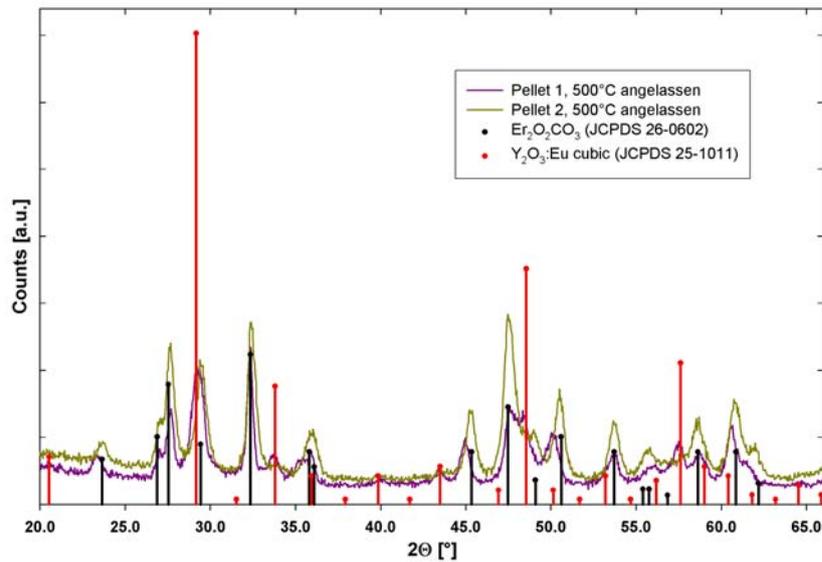


Abb. 4.26: XRD-Spektren von zwei Pellets angelassen bei 500°C. Pellet 1 wurde mit unregelmäßigen und Pellet 2 bei gleichmäßigen Precursor dosierung produziert. Hexagonales  $\text{Er}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  (schwarzen Marker, JCPDS 26-0602), kubisches  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  (roter Marker, JCPDS 25-1011).

enthalten ist. Zwar könnte der stärker klumpende Yttrium-Precursor (siehe Kap. 3.1) für eine unvollständige Oxidation verantwortlich sein, jedoch kann durch das starke Vermischen der Precursoren vor der Synthese keine eindeutige Aussage hierzu getroffen werden.

Ab einer Anlasstemperatur von 500°C setzt eine teilweise Umwandlung durch Nachoxidation ein (siehe Abb. 4.25 und 4.24). Von X. Wua [76] wird für die „surfactant assisted co-precipitation-molten salt synthesis method“ beschrieben, dass eine Umwandlung von  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{CO}_3:\text{Eu}$  in kubisches  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  allmählich ab Temperaturen von 400°C stattfindet. Dabei wurden auch die XRD-Peaks schmaler und höher [76]. Reine Yttriumcarbonate sind bis 470°C stabil [54] und von K. E. Andersen wird eine komplette Umwandlung in kristallines  $\text{Y}_2\text{O}_3$  bei 600°C beschrieben [77].

Die Kristallitgröße der  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ -Phase im Pellet 1 lag nach dem Anlassen bei 500°C bei 9 nm (Scherrer-Verfahren) im Vergleich zu 4,6 nm (Scherrer-Verfahren) bei der  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ -Phase in der thermisch gleich behandelten Pulverprobe. Durch

das zusätzliche Anlassen von Pellet 1 bei 800°C erhöhte sich die Kristallitgröße derselben Phase auf 32 nm (Scherrer-Verfahren) und war damit deutlich größer als beim gleichbehandelten Pulver mit 17 nm (Scherrer-Verfahren). Dieser Größenunterschied ist der Kompaktierung zu einem Pellet vor der Wärmebehandlung zuzuschreiben, da das Kornwachstum bei dicht gepressten Partikeln stärker ist.

Die Auswertung der in Pellet 2 stärker vorhandenen  $Y_2O_2CO_3:Eu$ -Phase nach der 500°C Temperaturbehandlung ergab eine Kristallitgröße von 16,5 nm (Scherrer-Verfahren), also wiederum größer als die der  $Y_2O_3:Eu$ -Phase.

### 4.3.2 Fluoreszenzspektroskopie

Die Anregungsspektren des Pellets 1, das bei 500°C sowie bei 500°C und 800°C angelassen wurde, sind in Abbildung 4.27 dargestellt. Im Vergleich zu der reinen Oxid-Pulverprobe (ebenfalls in Abb. 4.27) ist der Host-Lattice-Transfer Bereich ( $\lambda_{Ex} = 200 - 220$  nm) eindeutig schlechter ausgeprägt.

Dafür sind alle direkten Anregungslinien von  $Eu^{3+}$  zu erkennen, wie in Abbildung 4.27 (b) noch einmal vergrößert dargestellt ist. Durch die hohe Nanopartikel-Dichte im Pellet wurden auf der Messfläche viele  $Eu^{3+}$ -Ionen angestrahlt und die Intensität erhöhte sich für die direkte Anregung. Vergleicht man von den Messkurven der beiden Pellets den Intensitätsunterschied der Peaks über 310 nm für die direkte  $Eu^{3+}$ -Anregung, so ist dieser weitaus geringer als im Bereich des fernen UV. Vergleicht man noch das Anregungsspektrum der Pulverprobe mit dem der Pellets in Abbildung 4.27, so sind die Peaks des Pulvers für die direkte  $Eu^{3+}$ -Anregung ( $\lambda_{Ex} > 310$  nm) im Vergleich zum Host-Lattice- und Charge-Transfer Bereich überhaupt nicht ausgeprägt. Das heißt aber nicht, dass die direkte Europium-Anregung in den Pellets so gut war, sondern dass die Host-Lattice- und Charge-Transfer-Anregung sehr schlecht waren. Wegen der unzureichenden Ausbildung eines passenden Kristallgitters durch die Oxicarbonat war der Host-Lattice- und Charge-Transfer Bereich selbst bei der stark temperaturbehandelten Probe nicht voll ausgebildet. In der mit ausreichend Mikrowellenleistung hergestellten losen Pulverprobe wurde mit der annähernd gleichen untersuchten Fläche nur wesentlich weniger Ionen angestrahlt, es war

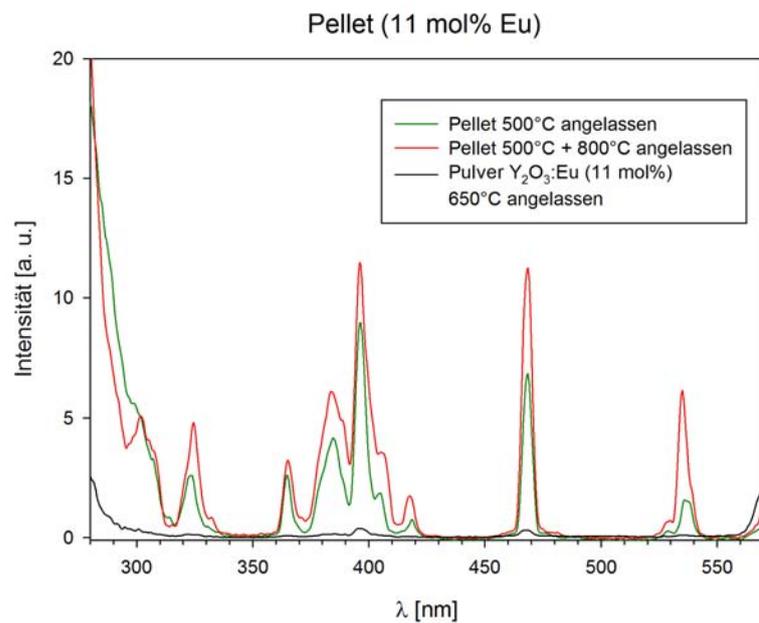
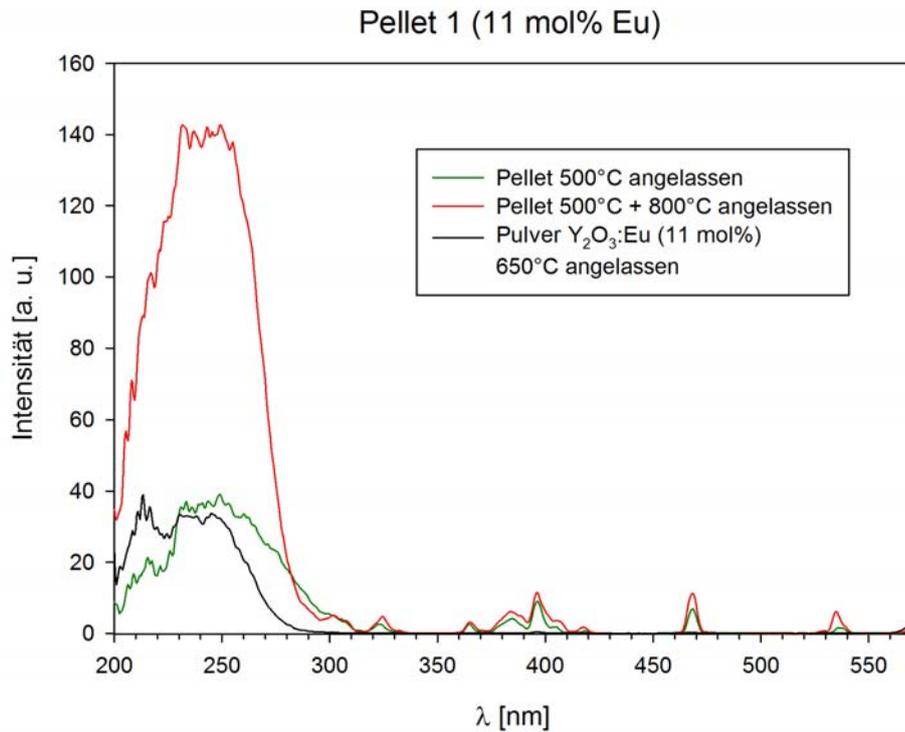


Abb. 4.27: (a) Anregungsspektren von Pellet 1 nach unterschiedlicher Wärmebehandlung. Anregung des  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  Übergangs mit  $\lambda_{Em} = 613$  nm. Zum Vergleich ist das Spektrum für pulverförmige  $Y_2O_3:Eu$  (11 mol%) Nanopartikel nach Anlassen bei  $650^\circ C$  dargestellt. Im Ausgangskanal war für die Messungen ein 1% Abschwächfilter zwischengeschaltet. (b) Vergrößerter Ausschnitt aus (a).

aber die Anregung im fernen UV viel effizienter.

Beim Vergleich der Spektren muss beachtet werden, dass aus den Messungen keine dezidierte Aussage über eine Zunahme der absoluten Fluoreszenzintensität gemacht werden kann, da die Proben nur in kleinen Stücken vorlagen (siehe Abb. 3.6) und daher die angestrahlte und detektierte Fläche im Lumineszenzspektrometer nicht genau definiert war. Die Intensität war allerdings bedingt durch die Feststoffmessung so hoch, dass zur Aufnahme in den Ausgangskanal des Lumineszenzspektrometers ein integrierter 1% Abschwächfilter zwischengeschaltet wurde.

In Abbildung 4.28 sind die Emissionsspektren der Pelletprobe 1 nach unterschiedlicher Wärmebehandlung dargestellt, wobei die verschiedenen Übergangsbanden von  $\text{Eu}^{3+}$  deutlich erkennbar sind. Konsistent mit dem Anregungsspektrum werden bessere Intensitäten bei einer größeren Anregungswellenlänge erreicht. Wegen der großen Partikeldichte bei den Feststoffmessungen konnten auch hohe Lichtintensitäten erreicht werden, was sogar zu einem leichten Übersteuern des Photomultipliers beim  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  Übergang führte. Da der 1% Abschwächfilter in diesem Bereich zu einem Rauschen im Spektrum führte, wurde er nicht verwendet.

Der Einfluss der unvollständig oxidierten Precursoren ist also auch nach der Umwandlung durch die Wärmebehandlung vorhanden und äußert sich hauptsächlich durch eine überaus schlechtere Anregung im Host-Lattice-Bereich ( $\lambda_{\text{Ex}} < 220 \text{ nm}$ ), wobei auch der Charge-Transfer-Bereich ( $\lambda_{\text{Ex}} = 220\text{-}285 \text{ nm}$ ) nicht voll ausgebildet ist. Durch das Vorliegen der Nanopartikel in einer stark kompaktierten Form konnten allerdings trotzdem hohe Messintensitäten erreicht werden, was eine gute Darstellung der Peaks für die Übergänge im  $\text{Eu}^{3+}$ -Ion erlaubt.

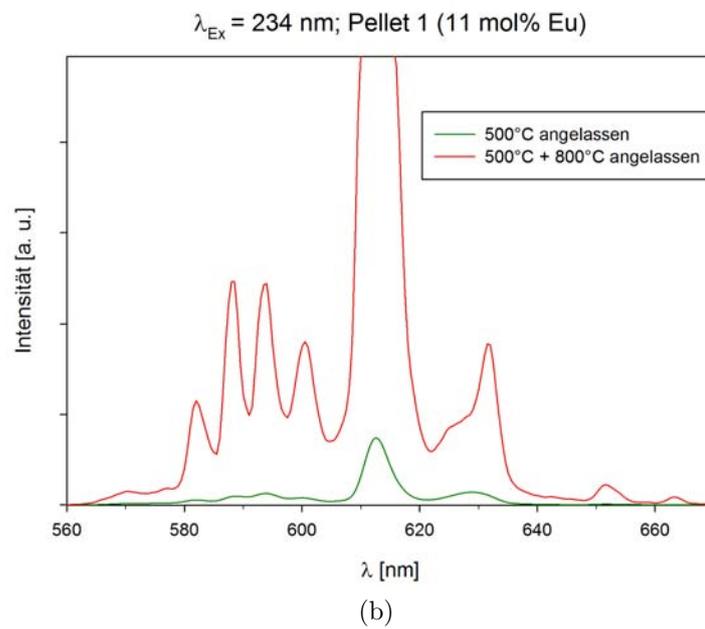
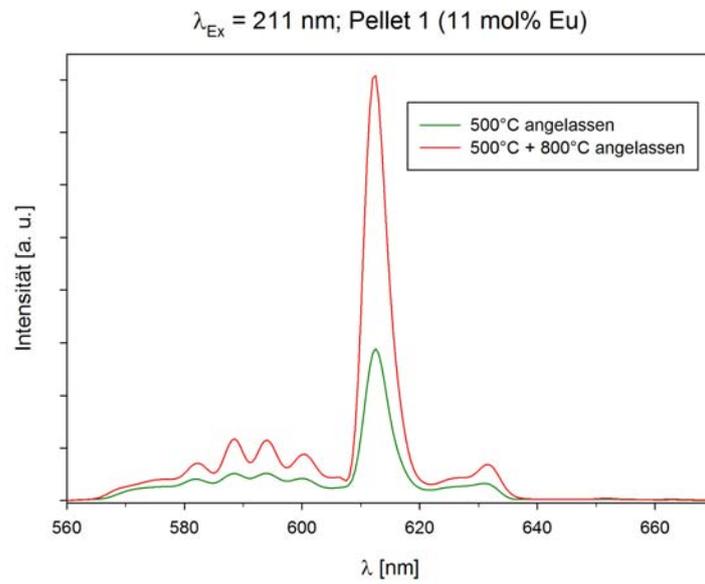


Abb. 4.28: Emissionsspektren des unterschiedlich angelassenen Pellets bei Anregung mit (a)  $\lambda_{\text{Ex}} = 211 \text{ nm}$  und (b)  $\lambda_{\text{Ex}} = 234 \text{ nm}$ .

# 5 Weiterführende Diskussion

## 5.1 Fluoreszenz

Mit zunehmender Anlasstemperatur und dadurch bedingtem Kornwachstum stieg bei allen Messungen auch die Fluoreszenzausbeute. Dies wird auch von verschiedenen Forschungsgruppen in der Literatur beschrieben [6, 7, 9, 69]. Der Grund liegt einerseits in der Abhängigkeit des Charge-Transfer Mechanismus von der Partikelgröße. Zum Tragen kommt aber auch das Lumineszenzquenching an Defekten im Kristallgitter und an Grenzflächen. Durch die Wärmebehandlung werden Defekte ausgeheilt und das Verhältnis vom Partikelvolumen zu dessen Oberfläche vergrößert [7]. Dadurch werden die Oberflächendefekte reduziert und es finden weniger nichtstrahlende Übergänge mit dem Energieübertrag vom 2p-Band des  $O^{2-}$  auf die Oberflächendefekte statt (siehe Kap. 2.4) [49]. Welchen Einfluss die Erhöhung der Kristallinität mit der Temperaturbehandlung hat, ist schwer abzuwägen, da die Gitterausbildung mit der Reduktion der Oberfläche einhergeht [7].

Im untersuchten Partikelgrößenbereich wurde keine Auswirkung eines Quantum-Shifts auf die Lumineszenzspektren beobachtet. In Übereinstimmung mit Modellrechnungen in der Literatur liegt ein Quantum-Confinement-Effekt unter der Messauflösung des Spektrometers (siehe Kap. 2.4) [7, 46]. Verschiebungen durch Gitterverzerrungen und Änderungen der Gitterkonstanten, wie sie von T. Igarashi et al. [57] und Q. Meng et al. [44] berichtet werden, konnten von uns nicht beobachtet werden, vermutlich weil der Bereich der untersuchten Partikelgrößen zu klein ist.

Die mit dem Spincoating-Verfahren aufgetragenen Schichten wurden einer anderen chemothermischen Vorbehandlung unterzogen, als die Proben in Pulverform bzw. in Dispersion. Möglicherweise hat daher die Luftfeuchtigkeit einen Einfluss auf die Lumineszenzspektren, da durch den direkten Einfluss von Wasser die Anregungsintensität des Charge-Transfer-Bereichs merklich sinkt [9]. Dies kann die stärkere Anregung durch den Host-Lattice-Transfer im Vergleich zum Charge-Transfer der Nanopartikelschicht (Kapitel 4.2) erklären. Die dünne Schicht von Nanopartikeln auf der großen Oberfläche des Glassubstrats bildet eine große Angriffsfläche für Luftfeuchtigkeit und die Messungen wurden unter Raumbedingungen durchgeführt. Zudem war durch die Lagerung der Plättchen in einem luftdurchlässigen Behältnis eine erhöhte Feuchtigkeitsaufnahme möglich.

## 5.2 Ausblick

Das Potential für oxidische, mit der Mikrowellenplasmasynthese produzierte Nanopartikel ist noch lange nicht ausgeschöpft. Nanokristalle mit einer engen Größenverteilung und hohen Lumineszenzeffizienzen sind darüberhinaus auch attraktiv für Anwendungen in optoelektronischen Geräten oder für biologisches Fluoreszenzlabeling, wo die Größe der Nanopartikel die Möglichkeit beeinflusst, Zellmembranen zu durchdringen [26].

Für all diese Möglichkeiten bieten sich zur weiteren Untersuchung verschiedene Wirtsgittern (z.B.  $Zr_2O_3$ ) [9] oder Ionen wie Tb, Er oder Yb [71] als Lumineszenzzentren an. Einflüsse auf die Lumineszenzerscheinungen sind auch durch die Dotierung mit zwei oder mehr unterschiedlichen Ionen zu erwarten [2]. Für die Lumineszenzanregung mit sehr kurzwelligen Lichtquellen kann die Herabsetzung der Anregungswellenlänge des Charge-Transfer Bereichs durch die Dotierung von  $ScPO_4$  (205 nm) oder  $YPO_4$  (218 nm) erreicht werden [38].

Durch die Mikrowellenplasmasynthese stehen Möglichkeiten zur Verfügung, wenig agglomerierte Partikel zu erhalten. Die Nanopartikel können einerseits

direkt nach der Produktion im Mikrowellenplasma in situ in Ethylenglykol dispergiert werden [30], wodurch eine Agglomeration stark unterdrückt wird [45]. Andererseits kann während der Synthese in einer zweiten Reaktionszone ein Coating mit einer kolloid-stabilisierenden Schicht aufgebracht werden, um die Nanopartikel nach der Abscheidung separiert vorliegen zu haben. Diese Umhüllung kann auch als Schutzschicht dienen, um die Degradation des Materials durch Wasseraufnahme aus der Umgebung zu verhindern [9].

Bei geeigneter Wahl könnte die oberflächenpassivierende Schicht die Quenching-Prozesse an der Oberfläche von Nanopartikeln reduzieren und damit die Lumineszenzeffizienz erhöhen [7, 12]. Die Herstellung von Core-Shell-Partikel mit einem  $Y_2O_3:Eu$ -Kern umhüllt von reinem  $Y_2O_3$  birgt laut Literatur [13] keine Vorteile hinsichtlich der Lumineszenzintensität im Vergleich zu homogen dotierten  $Y_2O_3:Eu$ -Nanopartikeln.

Die Lumineszenzausbeute wird neben den Oberflächeneffekten stark durch Gitterschwingungen beeinflusst. Deren temperaturabhängigen Einfluss auf die Lumineszenz könnte durch Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen an verschiedenen Partikelstrukturen festgestellt werden [42].

Für die weiterführende Untersuchung von einfach herzustellenden  $Y_2O_3:Eu$ -Schichten mit dem Spincoating-Verfahren (siehe Kap. 5.4) könnte als Träger ein Quarzglasplättchen verwendet werden, wodurch höhere Anlasstemperaturen möglich sind [78]. Zur Oberflächenstrukturierung könnte auch ein Self-assembly von Nanokristallen direkt aus einer Dispersion mit der großtechnischen Methode des *Doctoral Blade Casting* erfolgen [79].

## 6 Zusammenfassung

Im Zuge der beschriebenen Arbeit konnten erstmals  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ -Nanopartikel mit der Mikrowellenplasmasyntese erfolgreich hergestellt werden. Diese hatten einem mittleren Durchmesser von 5 nm und eine amorphe Struktur, wobei durch Anlassen der Proben bei Temperaturen von 500°C oder höher eine Kristallisation im kubischen Kristallgitter erzielt wurde. Zusammen mit der Kristallisation vergrößerte sich auch die Kristallitgröße in den Pulverproben. Aus der Röntgendiffraktometrie wurde für eine Anlasstemperatur von 500°C ein Kristallitdurchmesser von 6 nm, für 650°C von 10 nm und für 800°C ein Durchmesser von 17 nm bestimmt. Die Analyse nach Williamson-Hall ergab eine geringe Mikroverzerrung in den Kristallgittern.

Bei den Nanopartikeln im Herstellungszustand waren mit der Transmissionselektronenmikroskopie Agglomerate mit einer Ausdehnung von einigen 100 nm zu erkennen, bei der bei 800°C angelassenen Probe vergrößerten sich diese auf wenige  $\mu\text{m}$ . Weiters zeigte sich, dass die Partikel in dieser wärmebehandelten Probe in kristalliner Form vorlagen. Die energiedispersive Röntgenspektroskopie an unterschiedlichen Ausschnitten einer Probe deutet auf eine gleichmäßige Verteilung der Europium-Atome über die Partikel hin.

Die Nanopartikel im Herstellungszustand zeigten eine schwache Lumineszenz. Mit der Ausbildung der kubischen Gitterstruktur durch das Anlassen bei 500°C stieg diese aber stark an. Dieser Anstieg wird der Zunahme des Host-Lattice-Transfers zwischen dem Wirtsgitter und den Lumineszenzzentren und der Zunahme des Charge-Transfer-Bandes vom Sauerstoff zum Europium im  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  zugeordnet. Die Lumineszenz steigerte sich weiter mit der Behandlung bei höheren Temperaturen durch die zunehmende Partikelgröße und damit einhergehende Reduktion des Oberflächen- / Volumsverhältnisses. Diese Ten-

denz deckt sich auch weitgehend mit Befunden aus der Literatur zu  $Y_2O_3:Eu$ -Nanopartikeln, die mit anderen Methoden hergestellt wurden [6, 7, 69]. In den Feststoffproben konnte auch die direkte Anregung der  $Eu^{3+}$ -Ionen nachgewiesen werden. Eine Beeinflussung der Wellenlänge der Anregungsbereiche durch Größeneffekte mit der Variation der Partikelgröße wurde nicht festgestellt. Die Anregung des reinen  $Eu_2O_3$ -Referenzmaterials war im Vergleich zu der Anregung der  $Y_2O_3:Eu$ -Nanopartikeln in den längerwelligen Bereich verschoben. In den Lumineszenzspektren der Nanopartikel war der  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Übergang in den  $Eu^{3+}$ -Ionen im roten Bereich bei  $\lambda = 613$  nm am stärksten ausgeprägt, was für eine kubische Kristallstruktur charakteristisch ist [40]. Es wurde keine Verschiebung der Linien mit Variation der Partikelgröße beobachtet. In nanokristallinen Oxidkeramik-Partikeln bleibt der Quantum-Confinement-Effekt vernachlässigbar klein, wie das auch in der Literatur berichtet wird [46]. Mit größerer Europiumkonzentration stieg auch die Lumineszenzintensität linear an. Bis zur maximal untersuchten Konzentration von 11 mol%  $Eu_2O_3$  in  $Y_2O_3$  wurde keine Selbstabsorption beobachtet. Diese Konzentration liegt damit deutlich höher als bei konventionell hergestelltem  $Y_2O_3:Eu$  mit maximal 6 mol% [69].

Neben den Untersuchungen an dispergierten oder kompaktierten Proben wurden auch erste Tests zur Herstellung und Lumineszenz von Schichten durchgeführt. Auf einem Glassubstrat wurde eine durchgängige Schicht Nanopartikel mit dem Spincoating-Verfahren aufgetragen. Durch eine Wärmebehandlung konnte wiederum die Lumineszenz der Nanopartikel hervorgerufen werden, mit einer starken Anregung im Host-Lattice-Transfer Bereich im Vergleich zum Charge-Transfer-Bereich. Ein sichtbares Leuchten unter UV-Einstrahlung konnte wegen der zu dünnen Schicht nicht erzeugt werden.

Syntheseversuche mit geringer Mikrowellenleistung führten infolge unvollständiger Oxidation zur teilweisen Ausbildung von Oxicarbonaten. Eine vollständige Umwandlung in  $Y_2O_3:Eu$  konnte mit der thermischen Behandlung bei  $800^\circ C$  erreicht werden, die Anregungsbereiche für die Lumineszenz bildeten sich aber nicht voll aus.

Insgesamt kann festgestellt werden, dass sich die Lumineszenzausbeute der

$\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ -Nanopartikel mit zunehmender Größe und Kristallinität erhöhte. Durch dieses Verhalten, wie es auch in der Literatur [7, 9] geschildert wird, kann es dahingehend von grobkörnigem Material übertroffen werden. Nanopartikel ermöglichen aber eine bessere Verarbeitung, was im Hinblick auf die Herstellung von Bauelementen von großem Nutzen sein kann.

# Literaturverzeichnis

- [1] B. M. TISSUE. Synthesis and Luminescence of Lanthanide Ions in Nanoscale Insulating Hosts. *Chemistry of Materials* **10** (1998) 2837.  
doi:10.1021/cm9802245
- [2] F. VETRONE, J.-C. BOYER, J. A. CAPOBIANCO, A. SPEGHINI, M. BETTINELLI. Significance of Yb<sup>3+</sup> concentration on the upconversion mechanisms in codoped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> nanocrystals. *Journal of Applied Physics* **96** (2004) 661.  
doi:10.1063/1.1739523
- [3] Y. WANG, N. HERRON. Photoluminescence and relaxation dynamics of cadmium sulfide superclusters in zeolites. *The Journal of Physical Chemistry* **92** (1988) 4988.  
doi:10.1021/j100328a033
- [4] F. IKAWA, A. A. BERNUSSI, A. G. SOARES, F. O. PLENTZ, P. MOTISUKE, M. A. SACILOTTI. Luminescence and photomodulated transmission measurements in InGaAs/GaAs modulation doped single quantum wells. *Journal of Applied Physics* **75** (1994) 3071.  
doi:10.1063/1.356155
- [5] K. E. ANDERSEN, C. Y. FONG, W. E. PICKETT. Quantum confinement in CdSe nanocrystallites. *Journal of Non-Crystalline Solids* **299-302** (2002) 1105.  
doi:10.1016/S0022-3093(01)01132-2
- [6] P. K. SHARMA, M. H. JILAVI, R. NASS, H. SCHMIDT. Tailoring the particle size from  $\mu\text{m}$ →nm scale by using a surface modifier and their size effect on the fluorescence properties of europium doped yttria. *Journal of*

- Luminescence* **82** (1999) 187.  
doi:10.1016/S0022-2313(99)00040-X
- [7] U. HERR, H. KAPS, A. KONRAD. Physics of Nanocrystalline Luminescent Ceramics. *Solid State Phenomena* **94** (2003) 85.
- [8] R. N. BHARGAVA, D. GALLAGHER, T. WELKER. Doped nanocrystals of semiconductors - a new class of luminescent materials. *Journal of Luminescence* **60-61** (1994) 275.  
doi:10.1016/0022-2313(94)90146-5
- [9] R. SCHMECHEL, M. KENNEDY, H. VON SEGGERN, H. WINKLER, M. KOLBE, R. A. FISCHER, L. XAOMAO, A. BENKER, M. WINTERER, H. HAHN. Luminescence properties of nanocrystalline  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  in different host materials. *Journal of Applied Physics* **89** (2001) 1679.  
doi:10.1063/1.1333033
- [10] G. BLASSE. New luminescent materials. *Chemistry of Materials* **1** (1989) 294.  
doi:10.1021/cm00003a005
- [11] Richtlinie 2005/32/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 6. Juli 2005.
- [12] G. WAKEFIELD, H. A. KERON, P. J. DOBSON, J. L. HUTCHISON. Synthesis and Properties of Sub-50-nm Europium Oxide Nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science* **215** (1999) 179.  
doi:10.1006/jcis.1999.6225
- [13] D. SINGH, L. R. SINGH. Preparation of  $Eu^{3+}$  doped  $Y_2O_3$  and core-shell  $Y_2O_3:Eu-Y_2O_3$  nanoparticles: Photoluminescence study. *Indian Journal of Engineering & Materials Sciences* **16** (2009) 175.
- [14] D. DOSEV, B. GUO, I. M. KENNEDY. Photoluminescence of  $Eu^{3+}:Y_2O_3$  as an indication of crystal structure and particle size in nanoparticles synthesized by flame spray pyrolysis. *Journal of Aerosol Science* **37** (2006) 402.  
doi:10.1016/j.jaerosci.2005.08.009
- [15] A. KONRAD, T. FRIES, A. GAHN, F. KUMMER, U. HERR, R. TI-

- DECKS, K. SAMWER. Nanocrystalline Cubic Yttria: Synthesis and Optical Properties. *Chemical Vapor Deposition* **5** (1999) 207.
- [16] N. JOFFIN, J. DEXPERT-GHYS, M. VERELST, G. BARET, A. GARCIA. The influence of microstructure on luminescent properties of  $Y_2O_3:Eu$  prepared by spray pyrolysis. *Journal of Luminescence* **113** (2005) 249.  
doi:10.1016/j.jlumin.2004.10.021
- [17] C. HE, Y. GUAN, L. YAO, W. CAI, X. LI, Z. YAO. Synthesis and photoluminescence of nano- $Y_2O_3:Eu^{3+}$  phosphors. *Materials Research Bulletin* **38** (2003) 973.  
doi:10.1016/S0025-5408(03)00089-8
- [18] H. EILERS, B. M. TISSUE. Laser spectroscopy of nanocrystalline  $Eu_2O_3$  and  $Eu^{3+}:Y_2O_3$ . *Chemical Physics Letters* **251** (1996) 74.  
doi:10.1016/0009-2614(96)00061-9
- [19] H. KAPS, M. L. AREFIN, U. HERR, H. PAUL. Concentration dependent fluorescence lifetime in nanocrystalline  $Y_2O_3:Eu$  phosphors. *Solid state phenomena* **128** (2007) 165.
- [20] L. XU, B. WEI, Z. ZHANG, Z. LÜ, H. GAO, Y. ZHANG. Synthesis and luminescence of europium doped yttria nanophosphors via a sucrose-templated combustion method. *Nanotechnology* **17** (2006) 4327.
- [21] Q. PANG, J. SHI, Y. LIU, D. XING, M. GONG, N. XU. A novel approach for preparation of  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  nanoparticles by microemulsion-microwave heating. *Materials Science and Engineering B* **103** (2003) 57.  
doi:10.1016/S0921-5107(03)00140-5
- [22] S. C. CHO, H. S. UHM, C. U. BANG, D. K. LEE, C. S. HAN. Production of nanocrystalline  $Y_2O_3:Eu$  powder by microwave plasma-torch and its characterization. *Thin Solid Films* **517** (2009) 4052.  
doi:10.1016/j.tsf.2009.01.179
- [23] X. ZHENXIU, H. ZHANGLIAN, Z. QICHAO, P. LIXIA, Z. PENGYUE. Preparation and Luminescence Properties of  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  Nanorods via Post Annealing Process. *Journal of Rare Earths* **24** (2006) 111.  
doi:10.1016/S1002-0721(07)60336-6
- [24] G. S. WU, Y. LIN, X. Y. YUAN, T. XIE, B. C. CHENG, L. D. ZHANG.

- A novel synthesis route to  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  nanotubes. *Nanotechnology* **15** (2004) 568.
- [25] X. QIN, Y. JU, S. BERNHARD, N. YAO. Flame synthesis of  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  nanophosphors using ethanol as precursor solvents. *Journal of Materials Research* **20** (2005) 2960.  
doi:10.1557/JMR.2005.0364
- [26] H. WANG, M. UEHARA, H. NAKAMURA, M. MIYAZAKI, H. MAEDA. Synthesis of Well-Dispersed  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  Nanocrystals and Self-Assembled Nanodisks Using a Simple Non-hydrolytic Route. *Advanced Materials* **17** (2005) 2506.
- [27] D. VOLLATH. *Nanomaterials: an introduction to synthesis, properties and application*. Wiley, Weinheim, 2008.
- [28] R. WÜRSCHUM. Vorlesungsskripte: Nanostrukturen und Nanotechnologie, Technische Universität Graz, WS 2009/10.
- [29] D. VOLLATH. Plasma synthesis of nanopowders. *Journal of Nanoparticle Research* **10** (2008) 39.  
doi:10.1007/s11051-008-9427-7
- [30] M. SAGMEISTER. *Microwave Plasma Synthesis and Characterization of Oxide Nanoparticles and Nano-composite Materials*. Dissertation, Graz University of Technology, 2009.
- [31] V. TSYTOVICH, G. MORFILL, S. VLADIMIROV, H. THOMAS. *Complex Plasma - Why It Is an Unusual State of Matter?*, Band 731 von *Lecture Notes in Physics*. Springer, Berlin / Heidelberg, 2008.  
doi:10.1007/978-3-540-29003-2\_1
- [32] D. B. A. MELZER, S. KÄDING, A. PIEL. Energy landscape in 3D finite dust clusters derived from shell transitions. *Journal of Physics: Condensed Matter* **20** (2008) 404204.  
doi:10.1088/0953-8984/20/40/404204
- [33] PERKINELMER. <http://las.perkinelmer.com/catalog/productinfopage.htm?ProductID=L2250107>, Abfrage 26.07.2010 21:00

- [34] PERKINELMER. LS 55 User's Guide, Release A August 2000, Part Number 09934436
- [35] J. R. LAKOWICZ. *Principles of fluorescence spectroscopy*. Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, 2. Auflage, 1999.
- [36] O. M. NTWAEABORWA, K. T. HILLIE, H. C. SWART. Degradation of  $Y_2O_3:Eu$  phosphor powders. *physica status solidi (c)* **1** (2004) 2366.
- [37] G. ÖZEN. Energy transfer processes between  $Tm^{3+}$  and  $Ho^{3+}$  in  $LiYF_4$ . NASA Contractor Report, 1991.
- [38] L. v. P. A MEIJERINK, R T WEGH. Understanding Broad Bands. *Electrochemical Society Proceedings* **99-40** (2000) 23.
- [39] O. P. DIMITRIEV, V. V. KISLYUK. Green luminescence of the europium chloride:dimethylformamide charge-transfer complex. *Chemical Physics Letters* **377** (2003) 149.  
doi:10.1016/S0009-2614(03)01121-7
- [40] A. KONRAD, T. FRIES, A. GAHN, F. KUMMER, U. HERR, R. TIDECKS, K. SAMWER. Chemical vapor synthesis and luminescence properties of nanocrystalline cubic  $Y_2O_3:Eu$ . *Journal of Applied Physics* **86** (1999) 3129.  
doi:10.1063/1.371177
- [41] Y. SATOH, H. NAJAFOV, S. OHSHIO, H. SAITOH. Luminescence Properties From C2 Site Of C-Type Cubic  $Y_2O_3:Eu$  Whiskers. *Advances in Technology of Materials and Materials Processing* **17** (2005) 43.  
doi:10.2240/azojomo0100
- [42] T. P. J. HAN. Vorlesungsskripte: Special Topics in Optics (Optically Activated Solids), University of Strathclyde, Glasgow, 2008.
- [43] Q. LI, L. GAO, D. YAN. Effects of grain size on wavelength of  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  emission spectra. *Nanostructured Materials* **8** (1997) 825.  
doi:10.1016/S0965-9773(98)00006-3
- [44] Q. MENG, B. CHEN, X. ZHAO, X. WANG, W. XU. Study on UV Excitation Properties of  $Y_2O_3:Ln^{3+}$  ( $Ln = Eu^{3+}$  or  $Tb^{3+}$ ) Luminescent Nanomaterials. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **8** (2008) 1443.

- [45] R. NINGTHOUJAM. Generation of exciton in two semiconductors interface:  $\text{SnO}_2:\text{Eu}-\text{Y}_2\text{O}_3$ . *Chemical Physics Letters* **497** (2010) 208.  
doi:10.1016/j.cplett.2010.08.017
- [46] A. KONRAD, U. HERR, R. TIDECKS, F. KUMMER, K. SAMWER. Luminescence of bulk and nanocrystalline cubic yttria. *Journal of Applied Physics* **90** (2001) 3516.  
doi:10.1063/1.1388022
- [47] DIN 5031-7:1984 01
- [48] S. VIELHAUER. *Innerschalenanregungen und sekundäre Exzitonen in Edelgasfestkörpern*. Dissertation, Universität Hamburg, 2003.
- [49] H. SONG, B. CHEN, H. PENG, J. ZHANG. Light-induced change of charge transfer band in nanocrystalline  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ . *Applied Physics Letters* **81** (2002) 1776.  
doi:10.1063/1.1501441
- [50] TREIBACHER INDUSTRIE AG. <http://www.treibacher.com/seltenerd-oxide-produkte-294.html>, Abfrage 16.09.2010 09:00
- [51] SIGMA-ALDRICH®. [http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?lang=en&N4=373826|ALDRICH&N5=SEARCH\\_CONCAT\\_PNO|BRAND\\_KEY&F=SPEC](http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?lang=en&N4=373826|ALDRICH&N5=SEARCH_CONCAT_PNO|BRAND_KEY&F=SPEC), Abfrage 07.08.2010 19:00
- [52] ABCR. <http://212.202.102.92/abcrestore/%28S%28rluv5iuvtjq2q55isfunl45%29%29/Default.aspx>, Abfrage 26.07.2010 21:30
- [53] E. GERDES. *Qualitative anorganische Analyse: Ein Begleiter für Theorie und Praxis*. Springer, Berlin, 2. Auflage, 2001.
- [54] N. IMANAKA, T. MASUI, Y. MAYAMA, K. KOYABU. Synthesis of crystalline yttrium oxycarbonate in a single phase. *Journal of Solid State Chemistry* **178** (2005) 3601.  
doi:10.1016/j.jssc.2005.09.024
- [55] R. N. Bhargava zitiert in [7]
- [56] A. A. Bol und A. Meijerink zitiert in [7]
- [57] T. IGARASHI, M. IHARA, T. KUSUNOKI, K. OHNO, T. ISOBE, M. SENNA. Relationship between optical properties and crystallinity of nanometer

- Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu phosphor. *Applied Physics Letters* **76** (2000) 1549.  
doi:10.1063/1.126092
- [58] C. WANG, J. ZHAO, Y. LI, W. ZHANG, M. YIN. Influence of dispersant on Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> powders synthesized by combustion method. *Journal of Rare Earths* **27** (2009) 879.  
doi:10.1016/S1002-0721(08)60354-3
- [59] B. CHEN, Q. MENG, H. ZHONG, J. SUN, L. CHENG, Y. PENG, T. YU, M. CHEN. Quantum Efficiency and Surface Passivation Effect of Nanocrystalline Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **8** (2008) 1165.
- [60] K. L. CHOY, J. P. FEIST, A. L. HEYES, B. SU. Eu-doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phosphor films produced by electrostatic-assisted chemical vapor deposition. *Journal of Materials Research* **14** (1999) 3111.  
doi:10.1557/JMR.1999.0417
- [61] D. EGGER. Diplomarbeit, Institut für Materialphysik, TU-Graz, 2010.
- [62] R. WÜRSCHUM. *Struktur und Diffusionseigenschaften nanokristalliner Metalle und Legierungen*. Habilitationsschrift Universität Stuttgart, 1997.
- [63] A. KONRAD, T. FRIES, A. GAHN, F. KUMMER, U. HERR, R. TIDDECKS, K. SAMWER. Shift of the absorption spectra of undoped and rare earth doped nanocrystalline Yttria prepared by chemical vapour synthesis. *Materials Science Forum* **343-346** (2000) 494.
- [64] B. M. TISSUE, H. B. YUAN. Structure, particle size, and annealing of gas phase-condensed Eu<sup>3+</sup>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanophosphors. *Journal of Solid State Chemistry* **171** (2003) 12.  
doi:10.1016/S0022-4596(02)00140-8
- [65] HELLMA. <http://www.hellma-analytics.com/text/283/de/kuevetten:-material-und-technische-informationen.html>, Abfrage 08.08.2010 21:30
- [66] JCPDS - THE INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA, 2001
- [67] J. A. NELSON, M. J. WAGNER. Yttrium Oxide Nanoparticles Prepared

- by Alkalide Reduction. *Chemistry of Materials* **14** (2002) 915.  
doi:10.1021/cm010900u
- [68] D. VOLLATH, D. SZABÓ. The Microwave plasma process - a versatile process to synthesise nanoparticulate materials. *Journal of Nanoparticle Research* **8** (2006) 417.  
doi:10.1007/s11051-005-9014-0
- [69] X. YE, W. ZHUANG, Y. HU, T. HE, X. HUANG, C. LIAO, S. ZHONG, Z. XU, H. NIE, G. DENG. Preparation, characterization, and optical properties of nano- and submicron-sized  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  phosphors. *Journal of Applied Physics* **105** (2009) 064302.  
doi:10.1063/1.3086624
- [70] E. T. GOLDBURT, B. KULKARNI, R. N. BHARGAVA, J. TAYLOR, M. LIBERA. Size dependent efficiency in Tb doped  $Y_2O_3$  nanocrystalline phosphor. *Journal of Luminescence* **72-74** (1997) 190.  
doi:10.1016/S0022-2313(96)00237-2
- [71] T. K. ANH, N. VU, M. H. NAM, L. Q. MINH. Preparation, Optical Properties and Energy Transfer of  $Y_2O_3$ : Rare Earth (re: Tb, Eu, Er, Yb) Nanophosphors. *Advances in Natural Sciences* **7** (2006) 63.
- [72] C.-S. PARK, M.-G. KWAK, S.-S. CHOI, Y.-S. SONG, S.-J. HONG, J.-I. HAN, D. Y. LEE. Influence of  $Eu^{3+}$  doping content on photoluminescence of  $Gd_2O_3:Eu^{3+}$  phosphors prepared by liquid-phase reaction method. *Journal of Luminescence* **118** (2006) 199.  
doi:10.1016/j.jlumin.2005.08.021
- [73] M. JIA, J. ZHANG, S. LU, J. SUN, Y. LUO, X. REN, H. SONG, X. JUN WANG. UV excitation properties of  $Eu^{3+}$  at the  $S_6$  site in bulk and nanocrystalline cubic  $Y_2O_3$ . *Chemical Physics Letters* **384** (2004) 193.  
doi:10.1016/j.cplett.2003.11.103
- [74] FN - GLAS. <http://www.fn-glas.at/Glasdaten.pdf>, Abfrage 26.09.2010 14:30
- [75] V. G. POL, J. M. CALDERON-MORENO, M. POPA, S. ACHARYA, K. ARIGA, P. THIYAGARAJAN. Synthesis of New Red-Emitting Single-Phase Europium Oxycarbonate. *Inorganic Chemistry* **48** (2009) 5569.  
doi:10.1021/ic900290b

- [76] X. WU, Y. LIANG, R. LIU, Y. LI. The photoluminescence properties of  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  prepared by surfactant assisted co-precipitation-molten salt synthesis. *Materials Research Bulletin* **45** (2010) 594.  
doi:10.1016/j.materresbull.2010.01.012
- [77] M. AGARWAL, M. R. DEGUIRE, A. H. HEUER. Synthesis of yttrium oxide thin films with and without the use of organic self-assembled monolayers. *Applied Physics Letters* **71** (1997) 891.  
doi:10.1063/1.119679
- [78] S. A. M. LIMA, F. A. SIGOLI, M. R. DAVOLOS. Pechini's solution as precursor for Eu(III)-containing ZnO films. *Journal of Solid State Chemistry* **171** (2003) 287.  
doi:10.1016/S0022-4596(02)00178-0
- [79] W. HEISS. Nanocrystals for the infrared and self-assembly. Vortrag im Rahmen der "Graz Advanced School of Science", 19. 10. 2010.

# Anhang

## A.1 TEM

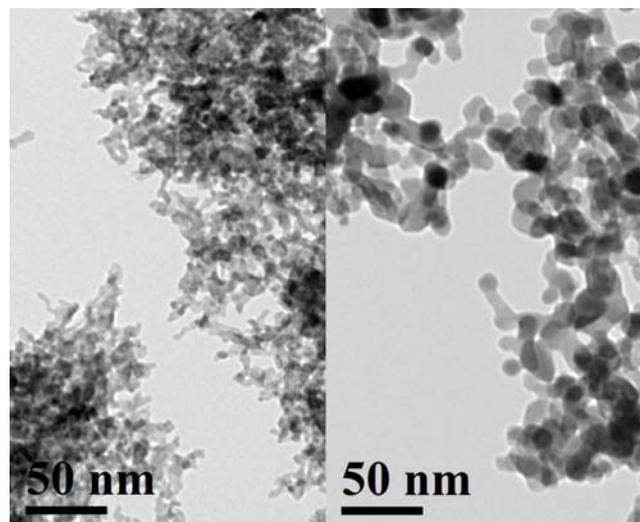


Abb. A.1: TEM Bilder zum direkten Partikelgrößenvergleich von der hergestellten Pulverprobe (links) und bei 800°C angelassen (rechts).

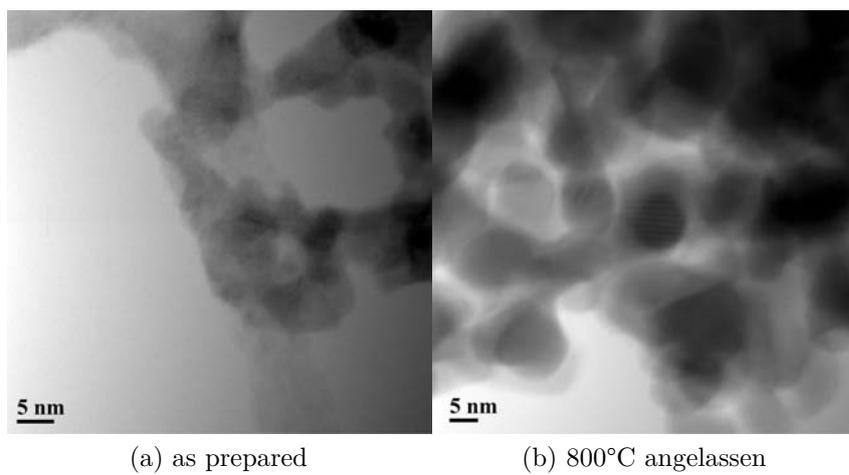


Abb. A.2: Detailaufnahme der Nanopartikel bei sehr großer Vergrößerung.

## A.2 Fluoreszenzspektroskopie

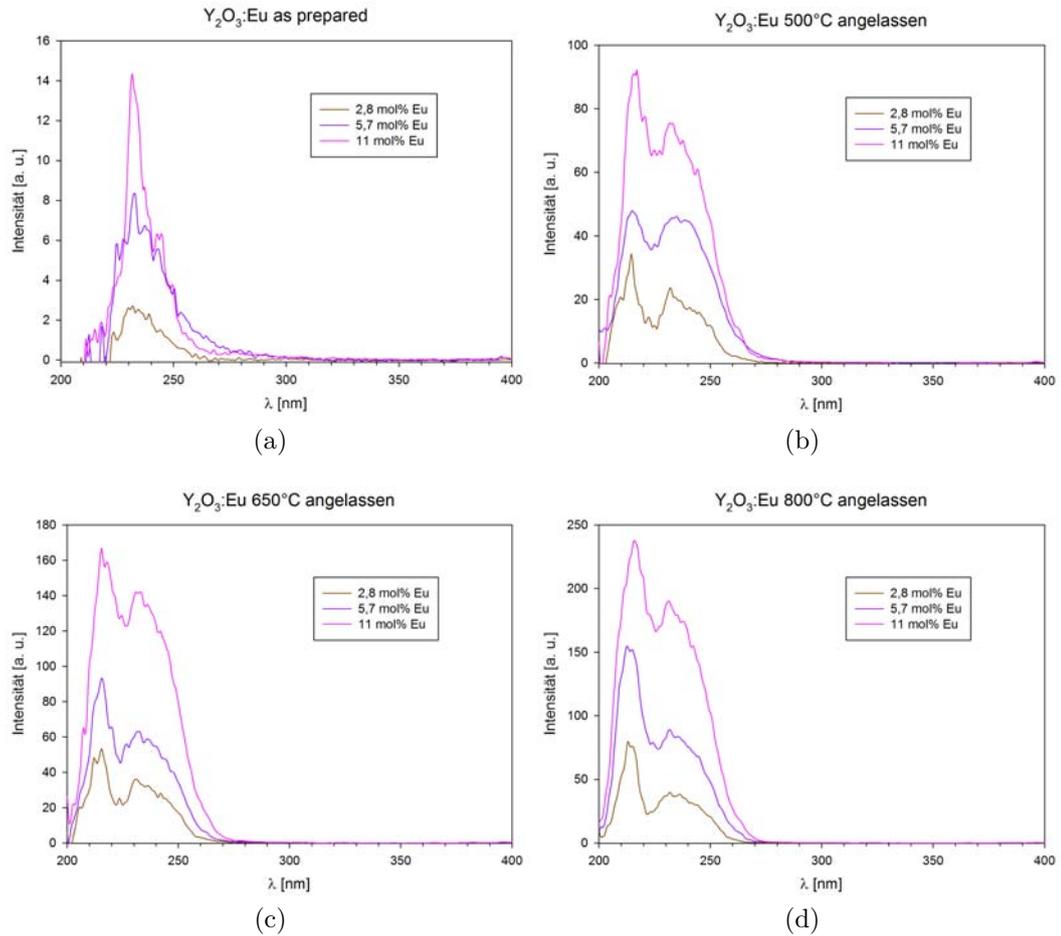


Abb. A.3: Anregungsspektren der unterschiedlich angelassenen  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ -Proben für den  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  Übergang bei 613 nm (vgl. Kap. 4.1.3).

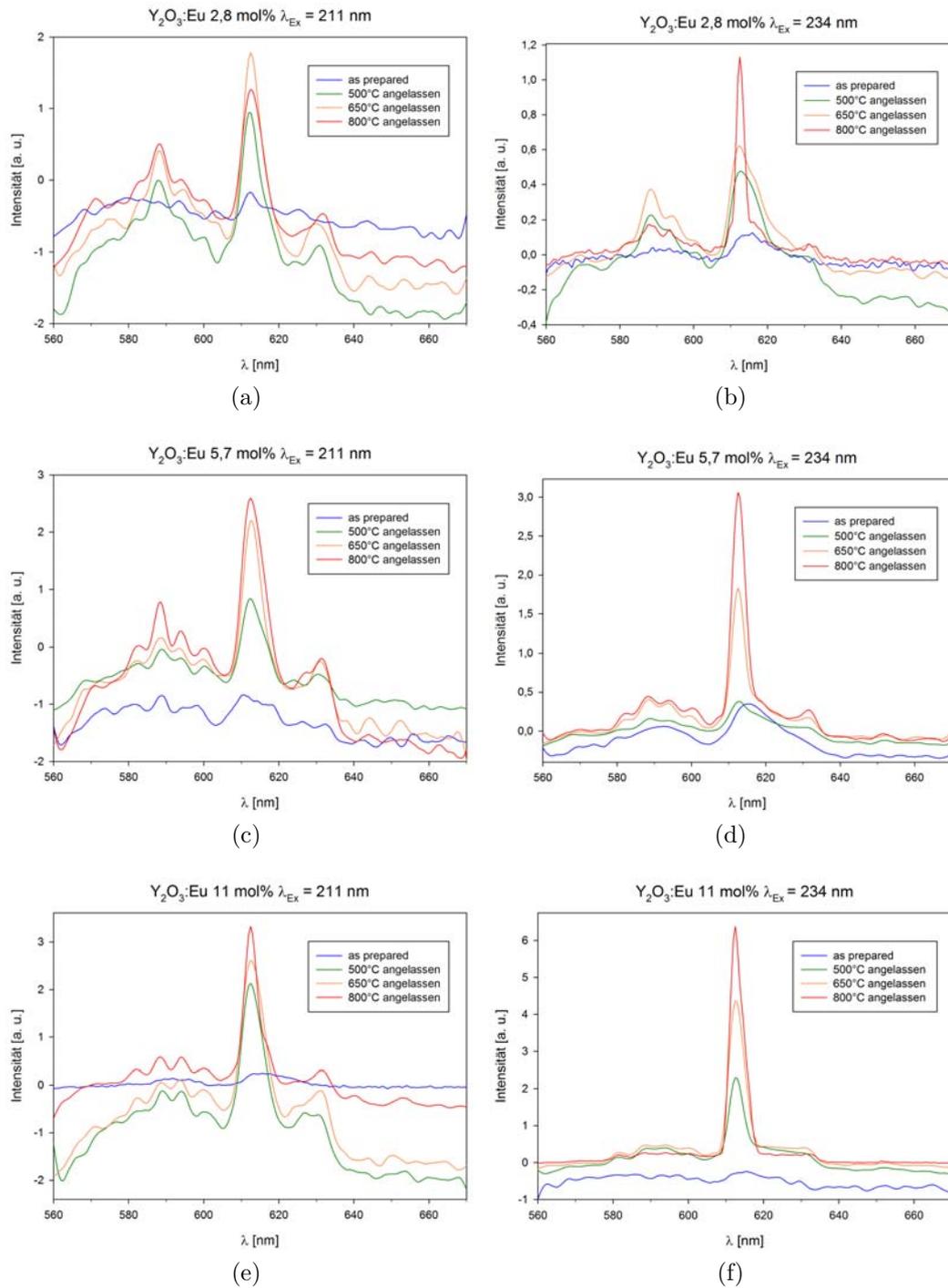


Abb. A.4: Emissionsspektren für die Anregungsbereiche 211 nm und 234 nm bei unterschiedlichen Dotierungen und Anlasszuständen (vgl. Abb. 4.13 (b) Seite 52).

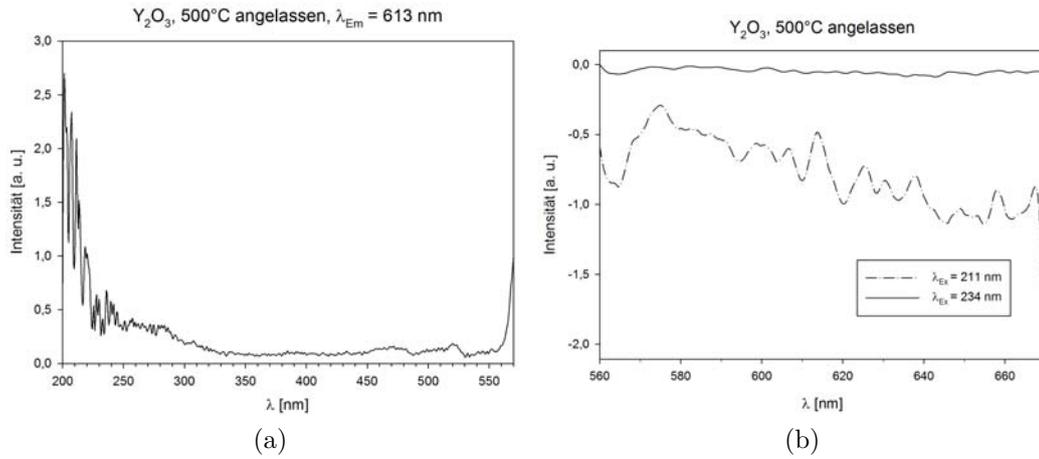


Abb. A.5: Anregungsspektrum und Emissionsspektrum von Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ohne Dotierung (vgl. Kap. 4.1.3).

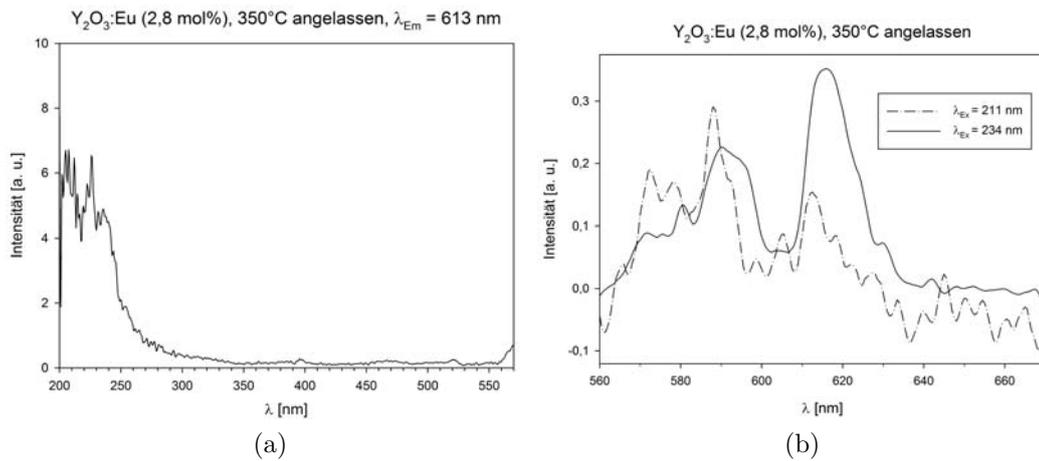


Abb. A.6: Anregungsspektrum und Emissionsspektrum von Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu (2,8 mol%) nach Anlassen bei 350°C (vgl. Kap. 4.1.3).