

Synthese und Charakterisierung lumineszenter, transparenter Dünnschichten und deren Anwendung in Gasentladungslampen

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

**der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Dresden**

von

**Dipl. Chem. Andrea Stoeck
geb. am 05.09.1981 in Spremberg**

Gutachter: Prof. Dr. S. Kaskel
Prof. Dr. A. Eychmüller

Eingereicht am 13.11.2012

Tag der Verteidigung 21.01.2013

Die Dissertation wurde in der Zeit von Juli / 2007 bis
Juni / 2011 am Lehrstuhl für Anorganische Chemie I angefertigt

Wenn du schnell gehen willst, geh allein.
Doch wenn du weit gehen willst, geh mit anderen.

Zunächst möchte ich mich an dieser Stelle bei all denjenigen bedanken, die mich während der Promotionzeit unterstützt und motiviert haben.

Ganz besonderer Dank gilt Prof. Dr. Stefan Kaskel für die Bereitstellung des sehr interessanten Themas, sowie der geduldigen Betreuung und Unterstützung.

Auch bei Dr. Holger Althues möchte mich für die Betreuung und Diskussionen bedanken. Sowohl bei der Ideenfindung warst du sehr hilfreich, als auch bei der Charakterisierung der Gasentladungslampe.

Bei Patrick Grabau, Julius Roch, Gerrit Mäder, Patrick Grabau und Felix Kaphengst bedanke ich mich für die wertvolle Hilfe bei den Experimenten zur Charakterisierung der Gasentladungslampe. Ohne euch hätte ich das nicht geschafft.

Frau Ellen Kern danke ich für die vielen Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop.

Dank auch an Frau Hannelore Dallmann für die thermogravimetrischen Messungen.

Ohne den Arbeitskreis Kaskel wäre die Zeit nicht so schön geworden. Neben vielen lustigen und unterhaltsamen Stunden, konnte ich mit euch viel diskutieren und debattieren. Ich habe mich bei euch sehr wohl gefühlt.

Dass diese Arbeit fertig geworden ist, habe ich vier Personen zu verdanken. Zum Ersten Anja und Julia: Danke für den Mut, den Ihr beiden mir wiederholt gemacht habt. In der letzten Phase war es vor allem Moni, die mich gedrängt hat und Uli, der mich quasi die letzten Meter getragen hat. DANKE.

Meiner gesamten Familie danke ich für den finanziellen und moralischen Rückhalt, den ihr mir gegeben habt. Ich musste mir eigentlich nie Sorgen machen, weil ich wusste, dass ihr immer für mich da seid. Ihr seid besonders für mich. Vor allem auch meine beiden Brüder Christian und Christian.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Abkürzungsverzeichnis	IV
Formelverzeichnis	V
1 Motivation - Zielstellung	1
2 Theoretischer Teil	3
2.1 Gasentladungslampen und deren Funktionsweise	3
2.1.1 Das Excimer-Plasma.....	4
2.1.1.1 Excimerbildung.....	6
2.1.2 Dielektrische Barriereentladung für die Erzeugung von Excimeren ...	7
2.2 Leuchtstoffe für die Anwendung in Gasentladungslampen.....	9
2.2.1 Lumineszenz	10
2.2.1.1 Lumineszenz der Lanthanoide	12
2.2.1.2 Lumineszenzauslöschung	14
3 Charakterisierungsmethoden	15
3.1 Röntgendiffraktometrie	15
3.2 Dynamische Lichtstreuung.....	16
3.3 Fluoreszenzspektroskopie.....	18
3.4 Bestimmung der Quantenausbeute	19
4 Experimenteller Teil	24
4.1 Partikelsynthese	24
4.1.1 YVO ₄ :Eu.....	24
4.1.2 LaF ₃ :Tb	24
4.1.3 LaPO ₄ :Ce,Tb.....	25

4.2	Transparente Elektroden	25
4.2.1	Vorläuferlösung für Antimon dotiertes Zinnoxid	25
4.3	Dielektrikum	25
4.3.1	Glaslot	25
4.4	Schichtherstellung	26
4.4.1	Phosphorschicht	26
4.4.2	ATO-Elektrode	26
4.4.3	Glaslotschicht	26
4.5	Verwendete Chemikalien und Lösungsmittel	27
4.6	Verwendete Geräte und Einstellungen	29
4.6.1	Röntgenpulverdiffraktometrie	29
4.6.2	Fluoreszenzspektroskopie	29
4.6.3	UV/Vis Spektroskopie	30
4.6.4	Dynamische Lichtstreuung	30
4.6.5	Quantenausbeute	30
4.6.6	Rasterelektronenmikroskopie / Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)	30
4.6.7	4-Punkt-Leitfähigkeit	31
4.6.8	Rasterkraftmikroskopie	31
4.6.9	Ellipsometrie	31
4.6.10	Transmissionselektronenmikroskopie	31
4.6.11	Infrarotspektroskopie	32
4.6.12	Thermogravimetrie	32
4.6.13	Trübungsmessung	32
4.6.14	UV-Bestrahlung	32
5	Ergebnisse und Diskussion	33
5.1	Lumineszente Nanopartikel	34
5.1.1	YVO ₄ :Eu	34
5.1.2	LaF ₃ :Tb	47

5.1.3	LaPO ₄ :Ce,Tb	51
5.2	Lumineszente, dünne Schichten	61
5.2.1	YVO ₄ :Eu	61
5.2.2	LaPO ₄ :Ce,Tb	72
5.3	Entwicklung einer Gasentladungslampe	77
5.3.1	Vorüberlegungen zur Konstruktion einer transparenten, lumineszenten Gasentladungslampe	77
5.3.1.1	<i>Mögliche Schichtanordnung</i>	<i>78</i>
5.3.1.2	<i>Auswahl des Elektrodenmaterials.....</i>	<i>80</i>
5.3.1.3	<i>Art des Substratglases</i>	<i>82</i>
5.3.1.4	<i>Art des Füllgases.....</i>	<i>84</i>
5.3.1.5	<i>Aufbau der Gasentladungslampe</i>	<i>85</i>
5.3.1.6	<i>Spannungsversorgung</i>	<i>85</i>
5.3.2	Vorversuche	86
5.3.2.1	<i>Transparente Elektroden</i>	<i>86</i>
5.3.2.2	<i>Schichtanordnung.....</i>	<i>90</i>
5.3.3	Konstruktion und Weiterentwicklung	94
5.3.3.1	<i>Serie 1</i>	<i>94</i>
5.3.3.2	<i>Serie 2</i>	<i>98</i>
5.3.3.3	<i>Serie 3.....</i>	<i>99</i>
5.3.3.4	<i>Zusammenfassung.....</i>	<i>101</i>
5.3.4	Charakterisierung der Serie 3	101
6	Zusammenfassung und Ausblick	111
7	Literatur- und Softwareverzeichnis	114

Abkürzungsverzeichnis

AFM	Rasterkraftmikroskopie (<i>atomic force microscopy</i>)
ATO	Antimon dotiertes Zinnoxid (<i>antimony doped tin oxide</i>)
EDTA	Ethylendiamintetraacetat
EDX	<i>Energy-dispersive X-Ray Spectroscopy</i>
DBE	<i>dielektrische Barriereentladung</i>
DLS	<i>Dynamische Lichtstreuung</i>
FTO	Fluor dotiertes Zinnoxid (<i>Fluorine-doped tin oxide</i>)
GGP	Gleichgewichtsplasma
NGP	Nicht-Gleichgewichtsplasma
PDI	<i>Polydispersitätsindex</i>
TCO	transparente leitfähige Oxide (<i>transparent conductive oxide</i>)
THF	<i>Tetrahydrofuran</i>
TPP	Natriumtripolyphosphat
UV	<i>Ultraviolett</i>
VIS	sichtbarer (<i>visible</i>) Teil des Spektrums elektromagnetischer Wellen
VUV	Vakuum <i>Ultraviolett</i>
w.E.	willkürliche Einheiten
XRD	Röntgendiffraktometrie (<i>X-ray diffractometry</i>)

Formelverzeichnis

d_{hkl}	Netzebenenabstand
$d_{Partikel}$	Partikeldurchmesser
E_A	Absorptionsenergie
E_E	Emissionsenergie
E_G	Bandlücke
H_B	Halbwertsbreite
I	Effektivstrom
K	Formfaktor
n_e	Ladungsträgerkonzentration
N_A	Zahl absorbiertes Photonen
N_E	Zahl emittierter Photonen
P	Lampe
R_a	Oberflächenrauigkeit
R	Widerstand
S	Scheinleistung
t	Zeit
T	Schwingungsperiode
U	Effektivspannung
α	thermischer Längenausdehnungskoeffizient
λ	Wellenlänge
η	Plasmawirkungsgrad
Θ	Beugungswinkel
μ	Ladungsträgerbeweglichkeit
ρ	spezifischer Widerstand
Φ	Quantenausbeute
Φ_V	Lichtstrom

1 Motivation - Zielstellung

Mit der Möglichkeit künstliches Licht aus Strom zu erzeugen revolutionierte Thomas Edison 1879 das Gebiet der kommerziellen Lichtquellen. Diese bestand aus einem Kohleglühfaden in einem evakuierten Glaskolben. Die resultierende Lampe hatte sowohl eine genügende Lichtausbeute als auch eine für die Kommerzialisierung ausreichende Lebensdauer. Seitdem haben Lichtquellen, welche Licht aus elektrischer Energie erzeugen, eine enorme Entwicklung erfahren. Sowohl an die Lampenkonstruktion als auch die Leuchtstoffe sind dabei hohe Anforderungen^[1] geknüpft, denen Halogenleuchtstofflampen, Halbleiterlichtquellen (LED) und Gasentladungslampen versuchen gerecht zu werden^[2]. Anders als bei den ersten Glühlampen, wird z.B. in Halogenleuchtstofflampen der Ablagerung von Wolfram an der Kolbenwand durch den Zusatz von Halogenen und Sauerstoff entgegengewirkt. Dadurch können höhere Temperaturen am Glühdraht zugelassen werden und somit die Lichtausbeute erhöht werden. Die Lichterzeugung in Halbleiterlichtquellen wird durch Rekombinationsprozesse von Elektronen und positiven Ladungsträgern in Halbleitern hervorgerufen. Durch Verwendung von effektiven Materialien dafür sind externe Quantenausbeuten von 20 % möglich. Weit verbreitet sind auch Gasentladungslampen. Die gebräuchlichsten erzeugen zum größten Teil ultraviolettes Licht. Um dieses in sichtbares Licht umzuwandeln, werden fluoreszierende Leuchtstoffe verwendet. Leuchtstoffe spielen somit in der Erzeugung von künstlichem Licht eine große Rolle. Diese Licht erzeugenden Materialien besitzen neben hoher Lichtausbeute und Energieeffizienz auch einen großen Farbwiedergabeindex¹. Für die spätere Qualität der Lampe sind ausserdem lange Lebensdauern der Leuchtstoffe, sowie eine stabile Lichtwiedergabe von Bedeutung. Für die heutige moderne Gesellschaft sind diese Leuchtstoffe mittlerweile unverzichtbar geworden. Nicht nur, dass wir sozusagen in Form der Gasentladungslampen „die Nacht zum Tag“ machen können, sondern auch die komplette Informationsverbreitung basiert mittlerweile auf deren Verwendung. Dazu zählen zum Beispiel Displays aller Art (TV, Computer etc.). Allerdings gibt es einen

¹ Der Farbwiedergabeindex (englisch Colour Rendering Index, CRI) dient zur Charakterisierung von Leuchtquellen und ist ein Index für die Natürlichkeit der Farbe. Sein Wert kann zwischen 0 und 100 liegen und ist repräsentativ für die Farbwiedergabe von beleuchteten Gegenständen. Die Farben werden umso natürlicher wiedergegeben und als angenehmer empfunden, je größer der Farbwiedergabeindex ist.

sehr wesentlichen Nachteil: sie sind teuer. Deshalb konzentrieren sich die Forschungsaktivitäten unter anderem auf die Reduktion des Gehaltes an Seltenerdelementen in diesen Materialien^[3] oder den Gehalt an verwendetem Leuchtstoff in den Lampen (z.B. durch Verwendung von Dünnschichten^[4-5]). Ein gutes Beispiel ist $\text{YVO}_4:\text{Eu}$, ein sehr beliebter Leuchtstoff für die Erzeugung von rotem Licht in Leuchtstofflampen. Das Interesse der Forschung liegt bei der Herstellung von $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ Nanopartikeln^[6-12] und deren weitere Verarbeitung zu Leuchtstoffschichten^[13-18], die transparent sind für sichtbares Licht. Im Hinblick auf die Nutzung dieser Materialien zur Lichterzeugung ergibt sich nun eine interessante Möglichkeit. Wenn man diese transparenten Leuchtstoffschichten in Gasentladungslampen zur Lichtemission anregen könnte, wäre es denkbar, ein transparentes Display zu bauen. Diese Idee ist nicht neu und schon viele Publikationen beschäftigen sich mit dieser Thematik. Die ersten transparenten Displays basieren auf OLED (organic light emitting diode) Technologie^[19-20] und verwenden organische Leuchtstoffe, die den anorganischen in Bezug auf die Haltbarkeit unterlegen sind. Zu transparenten Gasentladungslampen bzw. Displays, die anorganischen Leuchtstoffdünnschichten verwenden, gibt es dagegen nur wenige Veröffentlichungen^[21-23]. Dabei ist anzumerken, dass die Streuverluste dieser Lampen entweder verhältnismäßig hoch ist, oder nur ein Teil der verwendeten Schichten vollständig transparent ist.

Im Rahmen dieser Arbeit soll nun eine Gasentladungslampe entstehen, die Licht auf der Basis von anorganischen, lumineszenten Dünnschichten emittiert und trotzdem vollständig transparent für sichtbares Licht bleibt. Dabei soll zunächst die Synthese und Charakterisierung von geeigneten, nanoskaligen Leuchtstoffen im Mittelpunkt stehen, die später zu dünnen Filmen bzw. Schichten auf Glas weiterverarbeitet werden können. Anschließend soll die Planung, Konstruktion und Entwicklung der Gasentladungslampe vorgestellt werden.

2 Theoretischer Teil

2.1 Gasentladungslampen und deren Funktionsweise

Seit der Erfindung der Neonröhre zu Beginn des 20. Jahrhunderts hat das Konzept der Gasentladung eine stetig steigende Bedeutung bei Erzeugung künstlichen Lichts erlangt. Im Laufe des letzten Jahrhunderts sind basierend auf dem Prinzip der Gasentladung viele verschiedene Lampenkonstruktionen entwickelt worden. Sie unterscheiden sich größtenteils bezüglich der Art der gasförmigen Komponente, des herrschenden Arbeitsdruckes und ob Leuchtstoffe verwendet werden oder nicht. Einige Beispiele sind in Abbildung 1 dargestellt. Allen ist gemein, dass die gasförmig-

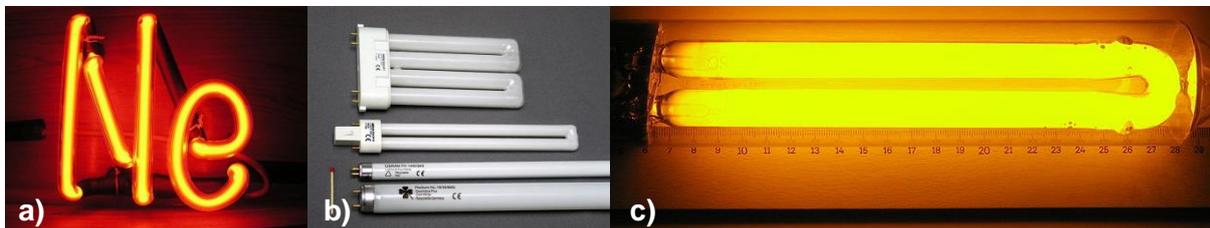


Abbildung 1 Kommerziell erhältliche Gasentladungslampen: a) Neonröhre, b) Leuchtstoffröhre und c) Natriumdampf-Niederdrucklampe^[24-26]

en Komponenten mit Elektronen, die durch ein elektrisches Feld beschleunigt werden, angeregt werden. Die angeregten Spezies, z.B. Atome, Moleküle, geben anschließend über diverse Relaxationsprozesse die Energie in Form von Photonen wieder ab. Die Wellenlänge dieser Photonen kann entweder im sichtbaren Bereich oder im UV-Bereich liegen. Das Emissionsspektrum von Neon liegt im rot-orangen Bereich des sichtbaren Lichtes. Eine mit Neon gefüllte Gasentladungslampe leuchtet dementsprechend rot-orange wie in Abbildung 1a dargestellt. Im Gegensatz dazu benötigen handelsübliche Leuchtstofflampen (Abbildung 1b) einen fluoreszierenden Leuchtstoff. Sie sind mit Quecksilberdampf gefüllt. Die angeregten Quecksilber-

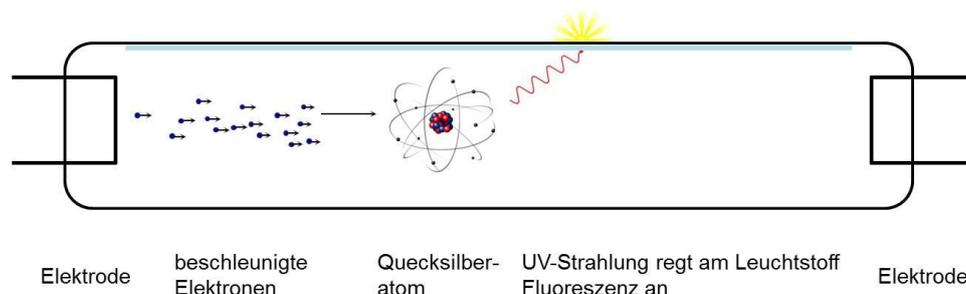


Abbildung 2 Funktionsprinzip der Lichterzeugung in einer Leuchtstoffröhre

atome emittieren zum größten Teil im Ultraviolett-Bereich. Das UV-Licht wird vom Fluoreszenzfarbstoff absorbiert, und als sichtbares Licht wieder emittiert (Abbildung 2)^[2]. Wie effektiv eine Lampe bei einem solchen lichterzeugendem Prozess ist, hängt dabei von vielen verschiedenen Faktoren ab. Wesentlich sind unter anderem die Elektroden- und Entladungsgeometrien, Art und Partialdruck der Gaskomponenten und letztlich auch die Elektrodenmaterialien. Trennt man nun den Gasraum von den Elektroden durch mindestens ein Dielektrikum ab, spricht man von einer Barriereentladung. Der Vorteil eines Dielektrikums zwischen der Elektrode und dem Gasraum ist der bessere Schutz der Elektroden vor Erosion. Zusätzlich werden Mikroentladungen über die gesamte Elektrodenoberfläche verteilt und erlaubt somit die Ausbildung flächiger Entladungen. Dieser Typ der Leuchtstofflampe kann ohne Quecksilber betrieben werden und gewinnt deshalb auch aus Gründen der Umweltfreundlichkeit und geringeren Gesundheitsschädlichkeit immer mehr an Bedeutung. Die Möglichkeit die Lampe planar und ohne Quecksilber zu gestalten soll für die Entwicklung einer transparenten Gasentladungslampe, wie sie in dieser Arbeit beschrieben wird, genutzt werden.

In folgenden beiden Abschnitten soll daher nun auf Aspekte eingegangen werden, die wichtig sind für das Verständnis und den Entwicklungsprozess von dielektrisch behinderten Gasentladungslampen. Dazu gehören grundlegende Fragen zur Entstehung der VUV-Strahlung aus Excimeren (Kapitel 2.1.1) sowie der Entstehung dielektrische Barriereentladungen (Kapitel 2.1.2).

2.1.1 Das Excimer-Plasma

Klassischerweise wird der Aggregatzustand von Materie mit fest, flüssig oder gasförmig hinreichend beschrieben. Das Plasma allerdings kann keinem dieser Zustände eindeutig zugeordnet werden und wird daher oft als vierter Aggregatzustand bezeichnet. Man versteht darunter ionisiertes Gas^[27-28], welches neben neutralen Teilchen auch bewegliche Ladungsträger enthält. Die Zahl der negativen und positiven Ladungsträger ist dabei identisch, so dass das Plasma nach außen als elektrisch neutral angesehen werden kann^[29]. Für die Erzeugung von Plasma ist es also nötig, dem Gas soviel Energie zuzuführen, dass es ionisiert wird.

Dafür können unter anderem hohe Temperaturen, kurzwellige Bestrahlung, chemische Prozesse oder elektrische Felder verwendet werden.

Plasmen lassen sich nach verschiedenen Kriterien einteilen: nach thermodynamischem Gleichgewicht in Gleichgewichtsplasmen (GGP) und Nicht-Gleichgewichtsplasmen (NGP). In Gleichgewichtsplasmen weisen nahezu alle Partikel – sowohl die sogenannten Schwerteilchen (Atome, Ionen) als auch die von ihnen abgelösten Elektronen - die gleiche Temperatur bzw. kinetische Energie auf. Das Plasma befindet sich somit im thermodynamischen Gleichgewicht. In der Regel findet das bei sehr hohen Gastemperaturen statt, weshalb man in diesem Fall auch von thermischen Plasmen spricht. Nicht-Gleichgewichtsplasmen dagegen, die auch als „nicht thermische“ oder kalte Plasmen bezeichnet werden, haben unterschiedliche Energieverteilungen bei Ionen, Atomen und Elektronen. Die mittlere kinetische Energie der Elektronen, definiert als Elektronentemperatur, ist um Größenordnungen höher als die der restlichen neutralen Gaspartikel. Die zweite gebräuchliche Einteilungsart ist nach dem Druck, der beim Erzeugen des Plasmas herrscht: Nieder-, Hoch- oder Atmosphärendruckplasma.

Die im Plasma befindlichen angeregten Moleküle, welche durch Stoßprozesse erzeugt werden, werden als Excimere bezeichnet. Der aus den englischen Bezeichnungen ‚excited dimers‘ geprägte Begriff steht für ein angeregtes Dimer. Diese Moleküle befinden sich in einem schwach angeregtem Zustand und besitzen unter Normalbedingungen keinen stabilen Grundzustand^[30-32]. Ein Beispiel sind Edelgase, die im Grundzustand als einatomige Gase vorliegen und sehr reaktionsträge sind. Im Plasma ist es jedoch möglich, dass Excimere gebildet werden können. Bei der Relaxation solcher Dimere wird Energie frei, die in Form von Photonen abgegeben wird. Deren Wellenlänge ist charakteristisch für die verschiedenen Gase, weshalb abhängig vom System schmale Molekülbanden im UV- bis VUV-Bereich des Spektrums entstehen. Gut erforscht sind die Edelgas-Excimersysteme und Edelgas-Halogenid-Excimersysteme, dargestellt in Tabelle 1, die für UV Laser verwendet werden. Unerwünscht sind Sauerstoff-Edelgas-Excimersysteme, da sie breite Emissionsbanden im UV- und VIS-Bereich (307 nm und 470 – 556 nm) besitzen und nicht sehr effizient sind.

Tabelle 1 Beispiele für Excimer und deren Emissionsbanden bei Anregung mit Wechselspannung

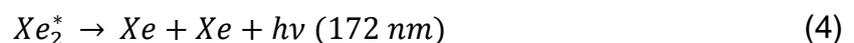
Excimer	Wellenlänge [nm]	Excimer	Wellenlänge [nm]
Ar ₂ *	126	ArF*	193
Kr ₂ *	146	KrF*	249
Xe ₂ *	172	XeCl*	308
		XeF*	354

2.1.1.1 Excimerbildung

Ausgehend von einem Nichtgleichgewichtsplasma erfolgt die Anregung der Gasmoleküle nahezu komplett durch Elektronenstöße. Je nach Impuls des Elektrons kann es bei einem Stoß mit einem Neutralteilchen dieses entweder anregen, Gleichung (1) oder ionisieren, Gleichung (2)^[31]:



Der Excimer Xe₂* kann nun durch einen sogenannten Stoß dritter Art entstehen, indem ein angeregtes Xenonatom mit zwei Neutralteilchen aufeinander trifft, Gleichung (3):



Das dritte Atom ist für diese Art der Reaktion zwingend erforderlich, da es für die Aufnahme des überschüssigen Impulses der anderen beiden Teilchen verantwortlich ist und somit die Impulserhaltung gegeben ist. Die für Xenon charakteristische VUV-Strahlung bei 172 nm wird durch die Relaxation des Excimers nach Gleichung (4) frei. Unter Berücksichtigung von Gleichung (3) ist für die Entstehung von Excimeren also eine bestimmte Stoßwahrscheinlichkeit notwendig, so dass bei zu geringen Gasdrücken bis ca. 50 mbar keine Excimerbildung erfolgen kann.

2.1.2 Dielektrische Barriereentladung für die Erzeugung von Excimeren

Wie bereits in Abschnitt 2.1 erwähnt, spricht man von dielektrischer Barriereentladung (DBE), wenn zwei Elektroden von mindestens einem Dielektrikum im Entladungsraum getrennt sind. Für die Konstruktion einer Lampe gibt es damit verschiedene Möglichkeiten: coaxial oder planar, dargestellt in Abbildung 3.

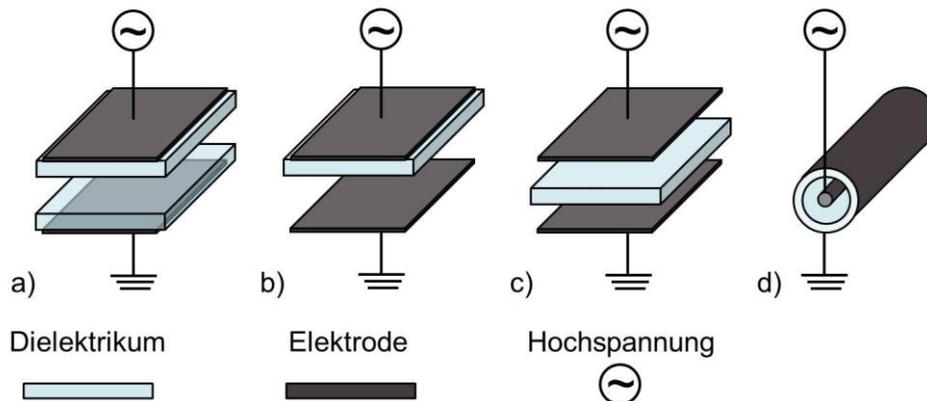


Abbildung 3 Geometriemöglichkeiten für Barriereentladungslampen: planparallel für a) – c), coaxial in d)^[33-34]

Da Dielektrika gleichzeitig Isolatoren sind, können solche Systeme nicht mit Gleichstrom betrieben werden, sondern ausschließlich mit Wechselstrom. Dabei bestimmt die dielektrische Konstante und Schichtdicke der Barriere den Ladungsübertrag. Wird ein elektrisches Feld angelegt, werden die Elektronen zur Anode hin beschleunigt. Die Bewegung der positiv geladenen Ionen zur Kathode hin kann aufgrund Trägheit gegenüber der Bewegung der deutlich leichteren Elektronen vernachlässigt werden. Ein Energietransfer zwischen den Ionen und Elektronen kommt trotz des relativ hohen Druckes im Plasma (ca. 100 – 1000 mbar) aufgrund des zeitlich begrenzten Feldes (anliegende Wechselspannung) nicht zu Stande. Deswegen ist das gebildete Plasma ein Nichtgleichgewichtsplasma und kann effektiv für die Bildung von Excimeren eingesetzt werden. Die Excimerbildung wird ermöglicht, wenn das elektrische Feld im Entladungsraum hoch genug ist und es zu einem Durchbruch kommt. Die Spannung, die dafür überschritten werden muss, wird Durchbruchsspannung oder auch Zündspannung U_Z genannt. Das Dielektrikum sorgt dafür, dass Beschleunigung, Ionisierung und Durchbruch an vielen, statistisch gleich

verteilten, Punkten stattfindet^[35]. Die gleichmäßige Verteilung dieser sogenannten Mikroentladungen ist einer der Vorteile^[31] bei der Verwendung dieses Konstruktionsprinzips. Außerdem wird die transportierte Ladungsmenge einer einzelnen Mikroentladung begrenzt und verhindert so Funkenbildung und einen Durchbruch von Elektrode zu Elektrode. Da somit die Elektroden nicht mit dem Plasma in Kontakt treten, werden sie vor Ablagerungs- und Erosionsprozessen, die die Lebensdauer vermindern, effektiv geschützt^[33]. Die für DBE-Lampen charakteristischen Betriebsparameter sind in Tabelle 2 aufgelistet.

Tabelle 2 typische Betriebsparameter für DBE-Strahler^[30-31, 36-37]

Druckbereich	$p = 100 - 1000 \text{ mbar}$
Entladungsbereich	$d = 0.1 - 10 \text{ mm}$
Betriebsspannung	kV-Bereich
Frequenz	$f = 20 - 500 \text{ kHz}$
Entladungsdauer	$1 - 100 \text{ ns}$

Die Lichtausbeute (Einheit: Lumen pro Watt), die mit einer DBE-Lampe erreicht werden kann, ergibt sich definitionsgemäß aus dem Verhältnis von *erbrachtem Lichtstrom* Φ_V (sichtbares Licht, Einheit: Lumen) zu *eingesetzter Leistung* P (Einheit: Watt) und wird unter anderem durch die Effizienz der Bildung von VUV-Strahlung η_{UV} bestimmt^[38]. Wie groß die Effizienz einer Lampe letztlich ist, hängt allerdings auch noch von vielen anderen Faktoren ab. Ganz entscheidend ist zum Beispiel die Wahl des Excimer Systems (siehe Tabelle 1). Das System mit der höchsten Entladungseffizienz ist Xe. Innerhalb der Edelgasgruppe ist es mit $\eta_{\text{Excimer}} > 30\%$ ^[32] das effizienteste Excimer. Für die Umwandlung der UV-Strahlung werden Leuchtstoffe verwendet. Deren effiziente Umwandlung in sichtbares Licht, ausgedrückt durch die Quantenausbeute dieser Materialien, ist ebenso mitbestimmend für die Lichtausbeute einer DBE-Lampe, wie eine effiziente Auskopplung des sichtbaren Lichtes, bei der die physikalischen Eigenschaften des Dielektrikums und dessen Schichtdicke eine große Rolle spielen.

2.2 Leuchtstoffe für die Anwendung in Gasentladungslampen

Die in kommerziell erhältlichen Gasentladungslampen verwendeten Leuchtstoffe sind derzeit soweit in Hinsicht auf Lichtausbeute und Lebensdauer optimiert, dass zumindest auf diesem Gebiet keine großen Veränderungen zu erwarten sind. Typischerweise werden Verbindungen gewählt, die mit seltenen Erden dotiert sind und Quantenausbeuten zwischen 90 % bis 100 % aufweisen^[39-42]. Einige der verwendeten Systeme sind in Tabelle 3 dargestellt. Basierend auf der jeweiligen Lampentechnologie, werden die Leuchtstoffe unter anderem nach Anregungsart ausgewählt^[40, 43].

Tabelle 3 Beispiele für Leuchtstoffe, die momentan kommerziell verwendet werden

Leuchtstoff	Emissionsfarbe	Verwendung
BaMgAl₁₀O₁₇:Eu	blau	Gasentladungslampen, Hochdruck-Quecksilberlampen
ZnS:Ag	blau	Elektronenstrahlröhre
LaPO₄:Ce,Tb	grün	Gasentladungslampen
Zn₂SiO₄:Mn	grün	Gasentladungslampen
ZnS:Cu,Al	grün	Elektronenstrahlröhre
Y₂O₃Al₂O₃:Tb³⁺	grün	Hochdruck-Quecksilberlampen
Y₂O₃:Eu	rot	Gasentladungslampen
Y(V,P)O₄:Eu	rot	Gasentladungslampen, Hochdruck-Quecksilberlampen
Y₂O₂S:Eu	rot	Elektronenstrahlröhre

Die für Gasentladungslampen genutzten Leuchtstoffe werden typischerweise sehr effizient durch UV-Strahlung angeregt und emittieren anschließend sichtbares Licht. So werden zum Beispiel für die Erzeugung von roter Lumineszenz fast ausschließlich Europium dotierte Yttriumverbindungen verwendet, oder für grün emittierende Verbindungen Terbium dotierte Lanthanverbindungen. In den nun folgenden Abschnitten wird zunächst erörtert, wie eine solche Lumineszenz zustande kommt und dabei speziell die Lumineszenz der Lanthanoide diskutiert.

2.2.1 Lumineszenz

Die Emission von Licht, auch Lumineszenz genannt, beschreibt den Vorgang, indem ein Elektron von einem Zustand höherer Energie in einen Zustand niedrigerer Energie übergeht. Die dabei frei werdende Energie wird in Form eines Photons bestimmter Wellenlänge abgegeben. Die Lumineszenz lässt sich abhängig von der Art des angeregten Zustandes in zwei Kategorien, Fluoreszenz und Phosphoreszenz, einteilen. Erfolgt der Relaxationsprozess des Elektrons aus einem Singulettzustand heraus in den Grundzustand, so bezeichnet man das als Fluoreszenz. Da dieser Übergang erlaubt ist, erfolgt er relativ schnell. Der angeregte Singulettzustand hat dementsprechend sehr geringe Lebensdauern. Fluoreszenzlebensdauern bewegen sich typischerweise in der Größenordnung von ca. 10 ns. Befindet sich das angeregte Elektron in einem Triplettzustand, ist der Übergang in den Grundzustand verboten und hat daher eine sehr geringe Übergangswahrscheinlichkeit. Demzufolge dauert der Relaxationsprozess viel länger (Phosphoreszenzlebensdauern im Bereich von ms bis s) und wird Phosphoreszenz genannt. Eine eindeutige Differenzierung dieser beiden Typen ist in manchen Systemen nicht immer möglich, deshalb erfolgt die Beschreibung von Relaxationsprozessen, die unter Emission von Strahlung vonstatten gehen, im Rahmen dieser Arbeit mit dem Begriff Lumineszenz.

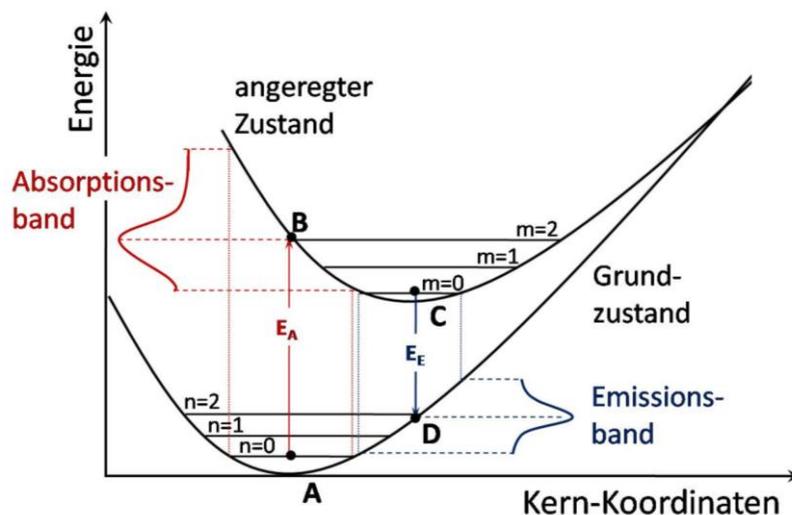


Abbildung 4 Modell zur Erklärung von Lumineszenzübergängen gemäß dem Franck-Condon-Prinzip (n_i bzw. m_i stellen die Schwingungszustände im Grund- bzw. Anregungszustand dar)^[44]

Zur Veranschaulichung und Beschreibung der elektronischen Prozesse, ist ein Modell zur Erklärung von Lumineszenzübergängen gemäß dem Franck-Condon-Prinzip in Abbildung 4 dargestellt. Die klassische Interpretation des Franck-Condon Prinzips beruht auf der Tatsache, dass die Geschwindigkeit eines elektronischen Übergangs deutlich größer (10^{-15} s) ist als die Bewegung des zugehörigen Atomkerns (Dauer einer Schwingungsperiode ca. 10^{-13} s)^[45]. Während eines elektronischen Übergangs lassen sich die Atomkerne demzufolge vereinfacht als in Ruhe befindlich annehmen. Laut dem Franck-Condon Prinzip sind nun elektronische Übergänge am wahrscheinlichsten bei denen die Koordinaten des Kerns sich nicht ändern. Deshalb erfolgt in Abbildung 4 der Übergang des Elektrons vom Grundzustand (Punkt A) vertikal, ohne Änderung der Kernkoordinaten, in den Schwingungszustand $m=2$ des 1. angeregten Zustands (Punkt B). Das Franck-Condon Prinzip besagt nicht, dass andere Übergänge unmöglich sind (z.B. von Punkt A zu Punkt C), sondern nur dass diese deutlich unwahrscheinlicher sind. Dies wird durch das Maximum des in Abbildung 4 schematisch dargestellten Absorptionsbandes verdeutlicht. Das so angeregte Elektron relaxiert nun strahlungsfrei in den Schwingungsgrundzustand $m=0$ (Punkt C) des 1. angeregten Zustands. Von dort relaxiert es in den energetischen Grundzustand unter Emission von Strahlung. Dabei ist auch wieder der Übergang ohne Änderung der Kernkoordinaten (von Punkt C zu Punkt D) am wahrscheinlichsten. Diese Tatsache spiegelt sich in der schematischen Darstellung des Emissionbandes in der Abbildung 4 wieder. Viele Effekte können anhand dieses Modells erklärt werden. Die Absorptionsenergie E_A (A – B) ist offensichtlich größer als die Emissionsenergie E_E (C - D), da das Elektron vor der Emission zur Gleichgewichtslage relaxiert. Dieser Effekt wird als Stokes-Verschiebung^[46] bezeichnet. Die Bandbreite von Absorptions- bzw. Emissionsspektren wird durch die Temperatur beeinflusst, da diese die Amplitude, mit der ein Elektron um den Grundzustand oszilliert bestimmt^[44, 47].

2.2.1.1 Lumineszenz der Lanthanoide

Bei der Beschreibung der optischen Eigenschaften von Leuchtstoffen, die mit Seltenerdelementen dotiert sind, wird oft von „charakteristisch schmalen Emissionsbanden“ gesprochen. Infolge der Abschirmung der (4)*f*-Orbitale durch die vollständig gefüllten (5)*s*² (5)*p*⁶ Schalen, ist die Kristallfeldaufspaltung der Orbitale geringer als die Energiezustände der einzelnen Multipletts (⁷*F*₀ – ⁷*F*₆). Die Annäherung von Liganden hat demnach energetisch keine Auswirkungen bei der 4*f*^{*n*} Konfiguration^[48]. Das ist auch der Grund, warum die Wellenlängen der Absorption bzw. Emission keiner großen Veränderung unterliegen, wenn das Wirtsgitter sich ändert^[48]. Die auftretende Lumineszenz wird überwiegend durch elektrische bzw. magnetische Dipol Wechselwirkungen ausgelöst. Erstere sind zwar paritätsverboten (Regel von Laporte), können aber durch eine Kopplung mit Orbitalen anderer Parität trotzdem beobachtet werden. Ein gutes Beispiel dafür ist Eu³⁺ im Wirtsgitter YVO₄. Diese Verbindung zeigt eine intensive Emission des ⁵*D*₀ → ⁷*F*₂ Übergangs, induziert durch fehlende Inversionssymmetrie. Ein Gegenbeispiel ist u.a. InBO₃, wo sich Eu³⁺ auf einem Gitterplatz befindet, der inversionssymmetrisch ist. Dort sind nur geringe Intensitäten des elektrischen Dipolübergangs ⁵*D*₀ → ⁷*F*₂ zu beobachten. Magnetische Dipolübergänge sind paritätserlaubt und sind dadurch nicht von der umliegenden Symmetrie beeinflusst.

Eu³⁺ Lumineszenz am Beispiel von YVO₄:Eu^[43, 49-51]

Der Emissionsmechanismus der Eu³⁺ dotierten YVO₄-Verbindung erfolgt über drei wesentliche Schritte: Absorption, Übertragung und Emission, dargestellt in Abbildung 5^[50-51]. Das VO₄³⁻-Ion im Wirtsgitter absorbiert durch UV-Licht Energie und überträgt es im Anschluß direkt auf den Dotierstoff Eu³⁺. Dadurch befindet sich nun Eu³⁺ in einem angeregten Zustand und relaxiert wieder, vorzugsweise unter Abgabe der charakteristischen roten Strahlung. Im Emissionsspektrum sind drei typische Banden zu finden, die zum Einen elektrischen Dipol Übergängen (⁵*D*₀ → ⁷*F*_{2,4}, 610 – 630 nm und ca. 700 nm) und zum Anderen magnetischen Dipol Übergängen (⁵*D*₀ → ⁷*F*₁, 590 – 600 nm) zugeordnet werden können. Erstere sind aufgrund des fehlenden Inversionszentrums (YVO₄:Eu: D_{2d} Symmetrie) am intensivsten.

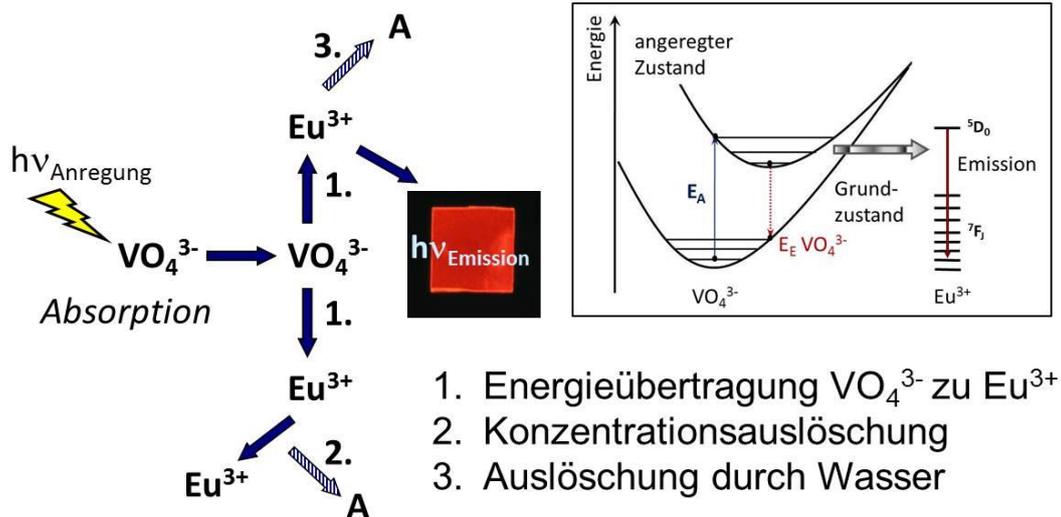


Abbildung 5 Übertragungsschema der Energie (links) und Energiezustände (rechts) in $\text{YVO}_4:\text{Eu}$: Anregung der Vanadatgruppe kann zur Emission ($h \cdot \nu_{\text{Emission}}$) führen oder Auslöschung (2 und 3)

In Phosphatverbindungen zeigt Eu^{3+} keine Lumineszenz. Das Band der Ladungsübertragung liegt energetisch so hoch, dass trotz der fehlenden Inversionssymmetrie keine Emissionen beobachtet werden können^[17].

Tb^{3+} Lumineszenz am Beispiel von $\text{LaPO}_4:\text{Ce}, \text{Tb}$

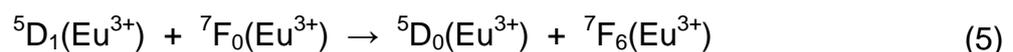
Dotiert man YVO_4 mit Tb^{3+} statt Eu^{3+} , so würde man die typische Emissionscharakteristik des Terbiums erwarten. Das ist jedoch nicht der Fall, da die Energie nicht effizient übertragen werden kann. Nimmt man nun stattdessen LaPO_4 als Wirtsgitter und dotiert es mit Ce^{3+} und Tb^{3+} , so entsteht ein sehr effektiver, grün emittierender Leuchstoff. Die Anregungsenergie wird durch Ce^{3+} absorbiert und im weiteren Verlauf auf Tb^{3+} übertragen. Zwischen beiden Dotanten findet demnach ein Energietransfer statt. Die sichtbare Emission, die von Tb^{3+} ausgeht, kann von Übergängen der $^5\text{D}_3$ und $^5\text{D}_4$ zu $^7\text{F}_J$ Energieniveaus hervorgerufen werden. Bei höheren Terbiumkonzentrationen erfolgt die Relaxation fast ausschließlich von $^5\text{D}_4$, da strahlungslose Übergänge von $^5\text{D}_3$ zu $^5\text{D}_4$ vorangehen. Die Auslöschung der $^5\text{D}_3 - ^7\text{F}_J$ Übergänge wirkt sich dabei positiv auf die Intensität der $^5\text{D}_4 - ^7\text{F}_J$ Übergänge aus, so dass die Maxima der typisch grünen Emission in der Regel höher sind^[48].

2.2.1.2 Lumineszenzauslöschung

Obwohl sich YVO_4 sehr gut eignet, mit diversen Lanthanoidionen dotiert zu werden, um Lumineszenz zu erzeugen, ist das mit Tb^{3+} nicht möglich. Ursache dafür sind Energieübergänge, die strahlungslos verlaufen. Strahlungslose Übergänge sind Konkurrenzprozesse, die verhindern, dass Lumineszenz beobachtet werden kann. Die Gründe für solche Auslöschungen können allerdings sehr unterschiedlich sein. Im Folgenden sollen zwei maßgebliche kurz betrachtet werden.

Auslöschung durch zu hohe Dotierungskonzentrationen^[43]

Die Anregungsenergie eines bestimmten Ions kann auf nahegelegene Ionen der gleichen Art, die sich im Grundzustand befinden, übertragen werden. Erfolgt die Ausbreitung der Energie auf diese Weise, ist die Möglichkeit, dass diese von Defektstellen oder Fremdatomen abgefangen wird, sehr viel höher. Diese Art der Auslöschung von Anregungsenergie wird auch Konzentrationsauslöschung genannt (siehe dazu auch Abbildung 5). Ein Beispiel dafür ist unter anderem das dreiwertige Europiumion, mit dem $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ dotiert ist. Ist die Konzentration zu hoch, wird die Energie der Elektronen der höheren Zustände ($^5\text{D}_1$) auf benachbarte Ionen der gleichen Sorte nach Gleichung 5^[43] übertragen:



Auslöschung durch Wasser^[52-53]

Auch in Verbindung mit Wasser (wässrige Lösungen oder Dispersion von Nanopartikeln) können Auslöschungsprozesse auftreten. Durch Koordination der Lanthanoidionen an Wassermoleküle kommt es zu einer Kupplung der angeregten Zustände zu OH-Schwingungen. In diesem Fall wird demnach lediglich die OH-Schwingung angeregt und die Lumineszenz sehr effektiv ausgelöscht.

3 Charakterisierungsmethoden

Aufgrund ihrer geringen Größe besitzen nanopartikuläre Systeme besondere chemische und physikalische Eigenschaften. Um diese gezielt für bestimmte Zwecke einsetzen zu können, ist die Charakterisierung ihrer konkreten Eigenschaften essentiell. Das folgende Kapitel soll einen Einblick in ausgewählte Methoden geben, die wichtig sind zur Bestimmung von Partikelgröße und Lumineszenzverhalten. Die verwendeten Analysemethoden unterscheiden sich nicht wesentlich von denen für mikrokristalline Materialien, allerdings stößt man aufgrund der geringen Partikelgröße an die Grenzen der Nachweisbarkeit (z.B. Rasterelektronenmikroskopie).

3.1 Röntgendiffraktometrie

Um schnell und unkompliziert erste Informationen über Struktur und Kristallinität von Partikeln zu erhalten, eignet sich besonders die Röntgendiffraktometrie. Anhand eines Diffraktogramms (Abbildung 6) lassen sich Reflexpositionen, Reflexform und Untergrund ablesen. Daraus lassen sich eine Vielzahl an Informationen zur analysierten Substanz bestimmen. Wesentlich sind die Positionen der bestimmten Reflexe. Die Größe und Symmetrie einer Elementarzelle lassen sich daraus

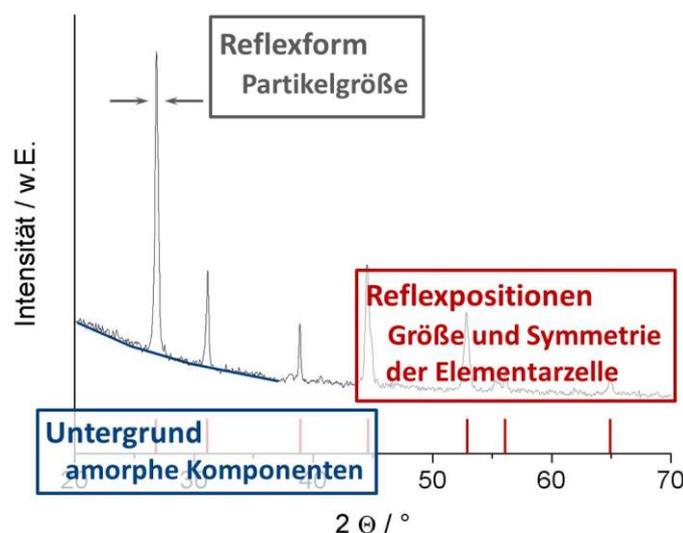


Abbildung 6 Informationen aus einem Röntgendiffraktogramm

bestimmen und geben damit Hinweise auf das Kristallsystem. Die Verbreiterung der Reflexe geben unter anderem Hinweise auf die Partikelgröße. Das ist auf die geringer Zahl der Netzebenen, an denen der Röntgenstrahl gebeugt wird zurückzuführen. Das Vorhandensein amorpher Komponenten und Röntgenfluoreszenz sind anhand des erhöhten Untergrunds zu erkennen.

Der mathematische Zusammenhang zwischen der eingestrahlten Röntgenstrahlung, dem Beugungswinkel Θ und den Netzebenenabständen d_{hkl} wird durch die Braggsche Gleichung (6) hergestellt:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin(\Theta). \quad (6)$$

Wie oben erwähnt, gibt es einen direkten Zusammenhang zwischen Partikelgröße und der Verbreiterung der Reflexe. Die Quantifizierung ist durch die Scherrer-Gleichung (7) möglich:

$$H_B = \frac{K \cdot \lambda}{d_{\text{Partikel}} \cdot \cos(\Theta)}. \quad (7)$$

Demnach ist die Halbwertsbreite H_B indirekt proportional zum Partikeldurchmesser d_{Partikel} und steigt mit abnehmender Partikelgröße an. K ist ein Formfaktor, der für kugelförmige Kristallite 0.9 beträgt. Neben der Korngröße hängt die Verbreiterung allerdings auch von apparativen Einflüssen wie Spaltbreite und Wellenlängen-Unschärfe der Primärstrahlung ab. Durch eine Referenzmessung mit einem Standard (in der Regel LaB₆) kann dieser Fehler minimiert werden.

3.2 Dynamische Lichtstreuung

Die Partikelgröße stabiler Dispersionen lässt sich durch dynamische Lichtstreuung ermitteln. Bestimmt wird der hydrodynamische Radius der Teilchen. Die Brown'sche Molekularbewegung, wonach sich in Lösung oder Dispersion befindliche Teilchen unregelmäßig in alle Raumrichtungen bewegen, spielt dabei eine wesentliche Rolle. Diese Bewegung ist, neben anderen Faktoren wie Temperatur und Viskosität, abhängig von der Partikelgröße. Kleine Teilchen bewegen sich schneller als große. Dieser Fakt spiegelt sich in der Intensitätsfluktuation des gestreuten Lichtes (Abbildung 7, links) wieder. Der direkte Zusammenhang von gestreutem Licht (Streulichtintensität) und der Position eines Teilchens geht bei kleinen schneller

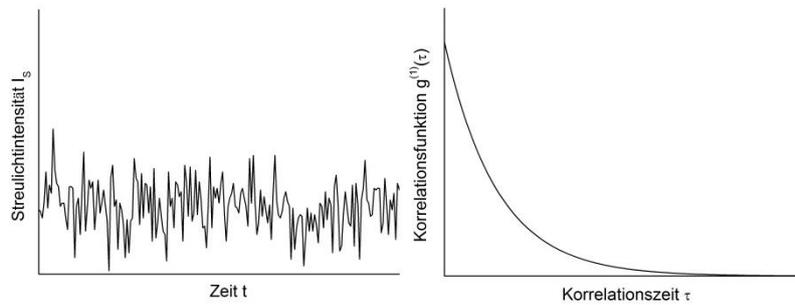


Abbildung 7 Fluktuation der Streuintensität in Abhängigkeit der Zeit (links)^[54] und Korrelationsfunktion des Streusignals (rechts)

verloren, was sich an einer steiler abfallenden Korrelationsfunktion (rechts) ablesen lässt. Mit Hilfe der Korrelationsfunktion der Intensitätsfluktuation (Abbildung 7, rechts) kann ein direkter Zusammenhang der Korrelationszeit τ mit dem Diffusionskoeffizienten D hergestellt werden:

$$g(\tau) = 1 + \zeta \times e^{-2 \cdot D \cdot K^2 \cdot \tau} \quad (8)$$

In dieser exponentiellen Korrelationsfunktion stellt ζ eine Apparatur abhängige Konstante dar und K den Wellenvektor des Lichtes. Das im Exponent genannte Produkt $2 \cdot D \cdot K^2$ ist gleichzeitig die mittlere Relaxationsrate, aus der direkt der Diffusionskoeffizient berechnet werden kann. Nach der Stokes-Einstein Beziehung kann dann der Zusammenhang zum Partikeldurchmesser d_{Partikel} wie folgt hergestellt werden:

$$D = \frac{k \cdot T}{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot d_{\text{Partikel}}} \quad (9)$$

Dabei ist k die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur und η die Viskosität des Dispergiermittels. Die Auswertung der Messung anhand der Korrelationsfunktion wird überwiegend durch die Kumulanten Analyse durchgeführt. Diese Methode beruht auf der Annahme, dass eine monomodale Verteilung der Partikelgröße vorliegt. Dementsprechend ist der Logarithmus der Korrelationsfunktion eine linear fallende Gerade (Abbildung 8), deren Anstieg die Partikelgröße ist. Realistisch liegt natürlich immer eine Partikelgrößenverteilung vor. Daher wird üblicherweise versucht die logarithmierte Korrelationsfunktion durch eine Polynomfunktion 3. Grades anzunähern (Abbildung 8).

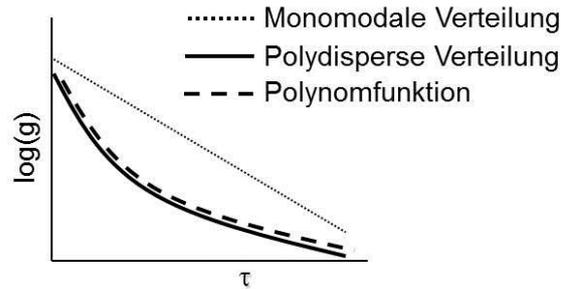


Abbildung 8 Auswertung der Korrelationsfunktion nach der Kumulanten Analyse

Der durchschnittliche Durchmesser der Partikel ergibt sich aus der Polynomfunktion. Als Maß für die Größenverteilung der Partikel wird dabei immer der Polydispersitätsindex (PDI) mit angegeben. Theoretisch kann dieser Werte zwischen 1 (maximale Streuung) und 0 (identische Größe aller Partikel) annehmen. Bei Nanopartikeln spricht man bei einem PDI zwischen 0.1 und 0.3 von einer breiten Verteilung und unterhalb von 0.1 von einer monomodalen Verteilung.

3.3 Fluoreszenzspektroskopie

Eine der wesentlichsten Methoden, um lumineszente Materialien zu charakterisieren, ist die Fluoreszenzspektroskopie. Ein Fluoreszenzspektrometer ist in der Lage, Emissionsspektren, die Wellenlängenverteilung der gemessenen Emission an einer einzelnen konstanten Anregungswellenlänge, aufzuzeichnen. Umgekehrt können auch Anregungsspektren, die Wellenlängenverteilung an einer einzelnen konstanten Emissionswellenlänge, detektiert werden. In den Spektren werden demnach die Intensitäten gegen Wellenlängen aufgetragen. Abbildung 9 zeigt schematisch, wie im Allgemeinen ein Spektrometer aufgebaut ist. Als Lichtquelle wird in den meisten Fällen eine Xenonblitzlampe verwendet. Gegenüber kontinuierlichen Lichtquellen haben Sie den Vorteil, dass sie weniger Energie verbrauchen und weniger Wärme erzeugen. Das Licht wird dann monochromatisiert und passiert Filter und Polarisatoren, bevor es auf die Probe trifft. Das soll Streulicht minimieren. Es erzeugt Interferenzerscheinungen, die im Spektrum anschließend als Banden auftauchen und möglicherweise zu Fehlinterpretationen führen.

Die Art und Weise der Probenanregung ist unterschiedlich. Für flüssige, klare Proben wird meistens eine rechteckige Küvette verwendet. Die Lumineszenzemission wird

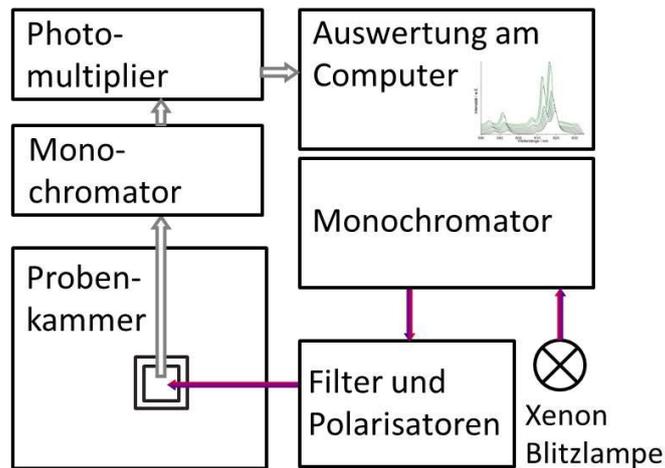


Abbildung 9 Schematische Darstellung eines Fluoreszenzspektrometers

dann zentral, im rechten Winkel gemessen (Abbildung 10, links). Das funktioniert allerdings nicht im Fall von Feststoffproben in Form von Pulver oder Filmen. Dafür ist die Oberflächenanregung sehr gebräuchlich. Probenhalter werden in einem Winkel von $30 - 60^\circ$ zum einfallenden Licht orientiert und das emittierte Licht im rechten Winkel zum einfallenden Strahl detektiert (Abbildung 10, rechts).

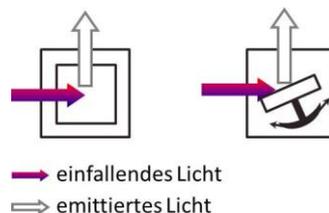


Abbildung 10 Mögliche Anregungsgeometrien im Fluoreszenzspektrometer

3.4 Bestimmung der Quantenausbeute

Eine der wichtigsten Methoden, um lumineszente Materialien zu charakterisieren, ist die Quantenausbeute. Um die Qualität der großen Zahl an unterschiedlichen Leuchtstoffen miteinander vergleichen zu können, ist die ausschließliche Verwendung von Fluoreszenzspektren nicht möglich. Ursache dafür ist die Abhängigkeit des Fluoreszenzsignals von mehreren Parametern in Probe und Messgerät. Tatsächlich ist es so, dass es fast unmöglich ist, übereinstimmende Spektren ein und derselben Proben zu bekommen, wenn diese entweder auf

verschiedenen Geräten oder zu unterschiedlichen Zeiten gemessen wurde. Verursacht wird das zum Teil durch das Messgerät selbst. Optische Komponenten, wie Lichtquelle, Linsen, Spiegel, Filter, Monochromatoren und Polarisatoren sind verantwortlich für Wellenlängen- und Polarisationsunterschiede^[47, 55-56]. Die Bestimmung der Quantenausbeute soll den Einfluß dieser Faktoren verringern und Materialien vergleichbar machen. Gemäß Gleichung (10) ist sie definiert als das Verhältnis der Anzahl emittierter Photonen zur Anzahl derer, die absorbiert wurden^[47].

$$\Phi = \frac{N_E}{N_A} \quad (10)$$

Der maximal erhältliche Wert beträgt 1 (= 100 %), in diesem Fall werden alle Photonen, die absorbiert wurden, wieder emittiert.

Die Bestimmung basiert auf zwei experimentell unterschiedlichen Verfahrensweisen: der relativen und der absoluten Methode. Welche der beiden angewendet wird, ist abhängig von der Art der Probe. Für Lösungen ist die Relativmethode die am häufigsten verwendete. Die Verteilung des Emissionswinkels kann hier als isotrop betrachtet werden. Die Leuchtkraft der Probe wird mit der eines Standards verglichen. Zu beachten ist jedoch, dass die Konzentrationen von Proben und Standard identisch und nicht zu hoch sind, damit die Zahl absorbiert Photonen vergleichbar ist und keine Reabsorptionseffekte auftreten können. Weiterhin haben Faktoren wie Temperatur, Lösungsmittel und pH-Wert einen großen Einfluß auf die erhaltene Quantenausbeute.

Liegt die Probe als Pulver oder Dünnschicht vor, ist die Anwendung der Relativmessung problematisch, da der Streuwinkel der emittierten Strahlung abhängig ist von dem Brechungsindex des Materials, welches zu Wellenleitereffekten führen kann, und so eine anisotrope Emission verursacht^[57-60]. Es kommt dann also auf den Betrachtungswinkel an, wieviel Emissionslicht man sehen kann. Einen ähnlichen Effekt hat die Morphologie der Oberfläche von Pulvern. Mit diesem Hintergrund ist es nahezu unmöglich, einen geeigneten Standard für die relative Methode zu finden. Um trotzdem ein verlässliches Ergebnis zu bekommen, wählt man in diesen Fällen die absolute Methode. Dabei wird direkt die Anzahl absorbiert bzw. emittierter Photonen bestimmt. Möglich wird das durch die Verwendung einer integrierenden



Abbildung 11 Beispiel einer Ulbrichtkugel (links), innen (rechts) ausgekleidet mit einer hochreflektierenden Substanz

Sphäre, der Ulbrichtkugel (Abbildung 11). Die Ulbrichtkugel ist eine Hohlkugel, deren Innenwand komplett mit einer diffus reflektierenden Beschichtung versehen ist. Im Allgemeinen wird dafür Bariumsulfat, Magnesiumoxid oder Teflon verwendet. Abgesehen von einem schmalen Einlass für Anregungslicht und einem Auslass für die Emission, ist die Kugel dicht verschlossen. Die Probe befindet sich am Kugelrand direkt gegenüber des Lichteinlasses. Im rechten Winkel dazu befindet sich der

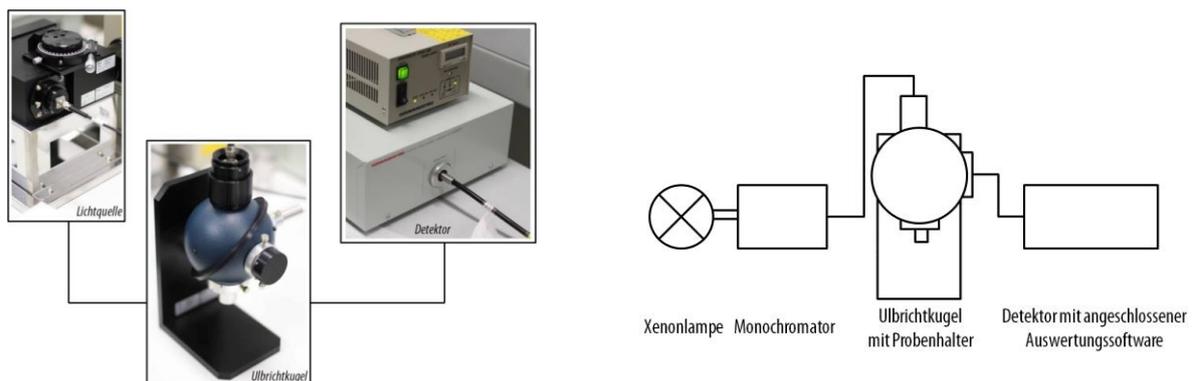


Abbildung 12 Apparatur zur absoluten Bestimmung der Quantenausbeute (links schematischer Geräteaufbau)

Auslass mit angeschlossenem Detektor und Auswertungseinheit (Abbildung 12, rechts). Damit das Anregungslicht nicht auf den Auslass trifft, ohne dass es mindestens zweimal an der Kugelwand reflektiert wurde, wird eine Blende direkt vor den Auslass befestigt. Dadurch kann das primär reflektierte Emissionslicht nicht sofort den Detektor erreichen. Da die Emissionsstrahlung mehrfach diffus reflektiert wird, können durch statistische Mittelung Anisotropieeffekte, die an der festen Probe auftreten, entfernt werden. Das Messgerät insgesamt ist ähnlich wie ein Fluoreszenzspektrometer aufgebaut (Abbildung 12). Das von einer Xenonlampe

stammende Anregungslicht wird monochromatisiert, gelangt anschließend in die Ulbrichtkugel und wird nach dem Austritt direkt detektiert und ausgewertet.

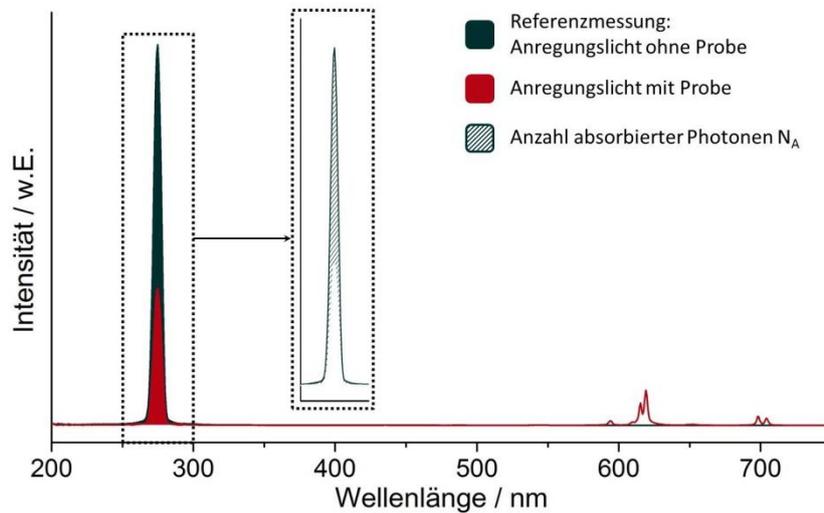


Abbildung 13 Berechnung der Zahl absorbiertener Photonen: Differenz der Integrale der Anregungsspektren ($\lambda = 250\text{-}300\text{ nm}$) einer Referenzmessung und Probenmessung

Der experimentelle Ablauf einer Quantenausbeutebestimmung^[57-58] erfolgt in drei Schritten. Zunächst wird das Anregungslicht ohne Probe (Referenzmessung) über den gesamten Wellenlängenbereich (Anregungs- und Emissionsbereich) vermessen.

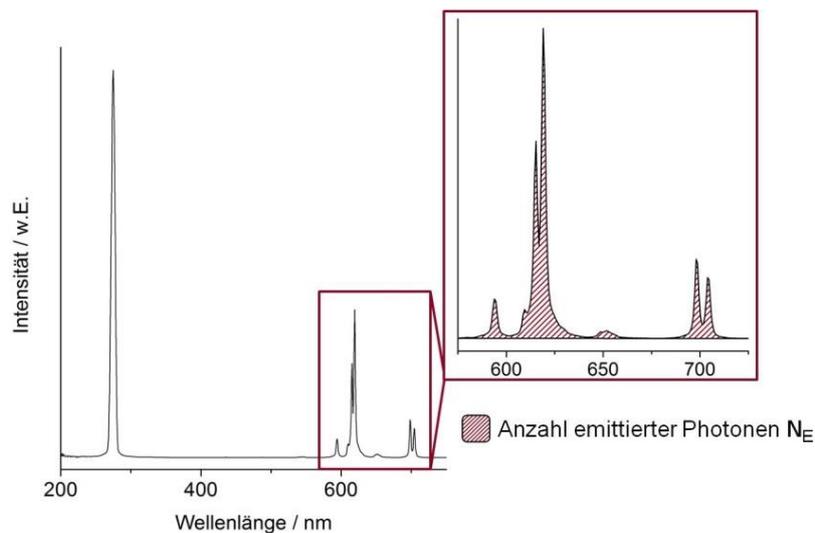


Abbildung 14 Berechnung der Anzahl der emittierten Photonen einer Probe anhand des Integrals des Emissionsspektrums

Die Zahl absorbierbarer Photonen ergibt sich dann aus dem Integral der Anregungsfunktion (Abbildung 13, dunkelblaue Fläche). Anschließend erfolgt eine Messung mit Probe. Aufgenommen wird erneut der gleiche Wellenlängenbereich, so dass Anregungs- und Emissionsspektrum zusammen aufgezeichnet werden (Abbildung 14). Das Zeitintervall, in dem das Anregungslicht in beiden Messungen in die Ulbrichtkugel eingelassen wird, ist jeweils identisch. Da die Probe nun eine gewisse Zahl Photonen im Anregungsbereich absorbiert hat, ist das Maximum des Anregungslichtes verringert. Die Zahl absorbierter Photonen ergibt sich aus der Differenz der Integrale der Anregungsspektren von Referenz- und Probenmessung (illustriert als blau gestrichelte Fläche in Abbildung 13). Für die Berechnung der Zahl emittierter Photonen wird das Emissionsspektrum der Probe herangezogen (Abbildung 14). Das Integral innerhalb des Emissionsintervalls wird dafür bestimmt. Die Quantenausbeute kann somit sehr einfach nach Gleichung (10) bestimmt werden.

4 Experimenteller Teil

4.1 Partikelsynthese

4.1.1 $\text{YVO}_4\text{:Eu}$

Für die Präparation einer wässrigen $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ Nanopartikeldispersion wurden 0.4949 g (1.8 mmol) $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und 0.0676 g (0.2 mmol) $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ in 20 ml Wasser gelöst und mit 15 ml einer 0.1 M Lösung (1.5 mmol) Natriumzitratlösung versetzt. Der resultierende Niederschlag wurde 5 min gerührt und anschließend 15 ml einer 0.1 M (1.5 mmol) Na_3VO_4 -Lösung zugefügt. Der pH-Wert des Fällungsmittels wurde zuvor mit Hilfe von konzentriertem NH_3 auf 12.5 eingestellt. Das klare Reaktionsgemisch wurde in einen 75 ml Tefloneinsatz für eine MarsExpress Mikrowelle gefüllt und 10 min bei 800 W langsam auf 60 °C erwärmt. Diese Temperatur wurde 10 min beibehalten. Nach der Reaktion erhält man eine transparente Dispersion.

Phasentransfer

Um die Partikel in die organische Phase zu überführen, wurde die zuvor hergestellte wässrige Dispersion verwendet. Zu 50 ml dieser Dispersion wurden 2 g Octylamin gegeben und sofort gut vermischt. Die so erhaltene Emulsion wurde mit 20 ml Pentan versetzt und für einige Minuten stark gerührt. Nachdem sich die Phasen getrennt haben, wurde die organische Phase isoliert und konzentriert. Durch Zugabe von Aceton wurden die Partikel gefällt und anschließend gewaschen. Das so erhaltene Produkt weist eine leichte Gelbfärbung auf.

4.1.2 $\text{LaF}_3\text{:Tb}$

In einem Rundkolben wurden 0.0210 g (0.5 mmol) NaF in 10 ml dest. Wasser gelöst und auf eine Temperatur von 75°C gebracht. Mit Hilfe von verdünntem Ammoniak wurde der pH-Wert auf 6 eingestellt. Separat dazu wurden in einem Becherglas 0.2057 g (0.475 mmol) $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 0.0087 g (0.025 mmol) $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ gelöst und mit 0.3152 g (1.5 mmol) Zitronensäuremonohydrat versetzt, kurze Zeit gerührt und danach zur Fluoridlösung gegeben. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch für 2 h bei 75 °C erwärmt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Endprodukt stellt eine klare Dispersion dar.

4.1.3 LaPO₄:Ce,Tb

In 30 ml destilliertem Wasser wurden zunächst 0.1732 g (0.4 mmol) La(NO₃)₃·xH₂O, 0.1954 g (0.45 mmol) Ce(NO₃)₃·xH₂O und 0.3450 g (0.15 mmol) Tb(NO₃)₃·xH₂O gelöst und anschließend mit 0.2102 g (1.0 mmol) Zitronensäuremonohydrat und 0.1962 g (1.0 mmol) Phosphohexansäure versetzt. Nach 10 Minuten wurde dann 0.1155 g (0.75 mmol) (NH₄)₂NaPO₄ zugefügt und das Reaktionsgemisch in einem 75 ml Tefloneinsatz für eine MarsExpress Mikrowelle gefüllt. Dieses Gemisch wurde innerhalb von 5 min bei 400 W auf 70 °C erhitzt und 10 min bei dieser Temperatur weiterbehandelt. Das Reaktionsprodukt ist ein weißer, gelartiger Niederschlag, welcher bei Anregung mit UV-Licht grünes Licht emittiert. Dieser Ansatz wird weiterverwendet für den Phasentransfer der Partikel.

Phasentransfer

Der Phasentransfer für diese Partikel verläuft analog zu YVO₄:Eu. Die zuvor in wässriger Phase aggregiert vorliegenden Partikel wurden im Anschluß in organischen Lösungsmitteln, z.B. Pentan, dispergiert.

4.2 Transparente Elektroden

4.2.1 Vorläuferlösung für Antimon dotiertes Zinnoxid

In einem Maßkolben wurden 9.48 g (50 mmol) SnCl₂ in 150 ml absoluten Ethanol aufgelöst und auf 80°C erhitzt. Für die Dotierung mit Antimon wurden 5 ml einer 0.5 M ethanolischen SbCl₃-Lösung zur ethanolischen SnCl₂-Lösung gegeben und für 5 min gerührt. Nach Zutropfen von 5.81 g (50 mmol) Diacetonalkohol wurde das Reaktionsgemisch mit absolutem Ethanol auf 250 ml aufgefüllt. Dieses Gemisch wurde anschließend so lange bei 80 °C erwärmt, bis der eventuell entstandene Niederschlag vollständig war. Die erkaltete Vorläuferlösung wurde nach Filtern mit einem PVDF Spritzenfilter (Porengröße 0.2 µm) bei Raumtemperatur für Tauchbeschichtungsprozesse aufbewahrt.

4.3 Dielektrikum

4.3.1 Glaslot

Die Herstellung des Glaslotes erfolgte nach einer in der Literatur bereits bekannten Methode. Dazu wurden 13 g (58.2 mmol) PbO, 2 g (28.7 mmol) B₂O₃ und 5 g

(83.2 mmol) SiO_2 in einer Kugelmühle 15 min gemahlen. Das so erhaltene Pulver wurde für die Schichtherstellung verwendet^[61].

4.4 Schichtherstellung

4.4.1 Phosphorschicht

Für die Herstellung einer lumineszenten Phosphorschicht, z.B. mit $\text{YVO}_4:\text{Eu}$, diente spezielles alkaliarmes Boro-Aluminosilikat Glas (Corning1737® der Firma Delta Technologies) als Substrat. Für die Beschichtung wurde eine 3 Gew.-% Dispersion hydrophober Partikel (z.B. $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ aus Kapitel 4.1.1) in THF hergestellt. Als Dispergierhilfe wurde hier jeweils 25 mg Ölsäure bzw. Oleylamin zugegeben und das Gemisch anschließend mittels Ultraschallbad in Dispersion gebracht. Die Beschichtung der Substrate erfolgte nun durch Aufschleudern mit einem Spin150 von APT bei 3000 rpm/sec. Nach kurzer Trocknungszeit wurden die organischen Reste bei 600 °C für ca. 10 min verbrannt und die Substrate wiederholt bis zur gewünschten Schichtzahl beschichtet.

4.4.2 ATO-Elektrode

Zur Herstellung einer transparenten, leitfähigen ATO-Elektrode wurde eine Vorläuferlösung verwendet. Als Substrat dienten Corning1737® Boro-Aluminosilikat Gläser mit einer Stärke von 0.5 mm. Diese wurden mit Klebefilm maskiert, so dass die Vorläuferlösung nur auf die für die Elektrode vorgesehene Fläche gelangt. Die Vorläuferlösung wurde in eine Küvette gefüllt, das präparierte Substrat komplett eingetaucht und anschließend mit einer Geschwindigkeit von 2.4 mm/sec aus der Flüssigkeit herausgezogen. Dabei wurde darauf geachtet, dies möglichst ohne Erschütterungen und Luftströme zu gestalten, um Inhomogenitäten auf der Schicht zu vermeiden. Nachdem die Lösung getrocknet war, konnte der Klebefilm entfernt werden und das Substrat 10 min bei 600 °C getempert werden. Zur Verbesserung der Leitfähigkeit wurde die Beschichtung mehrfach wiederholt. Erhalten wurden transparente und leitfähige Substrate.

4.4.3 Glaslotschicht

Für die als Dielektrikum dienende Glaslotschicht wurde das in 4.3.1 hergestellte, feine Pulver verwendet. 1 g dieses Pulvers wurden mit 1 g Glycerin zu einer

homogenen Paste verarbeitet. Anschließend wurde mit Hilfe eines Rakels (KR 3000, mtv Messtechnik) auf ein Glassubstrat eine 30 µm dicke Schicht aufgebracht. Bei 600 °C wurde das Glycerin für 1 h verbrannt und die Substrate über Nacht im Ofen langsam abgekühlt, um eine mögliche Rißbildung zu vermeiden.

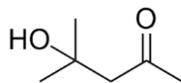
4.5 Verwendete Chemikalien und Lösungsmittel

Tabelle 4 Liste verwendeter Substanzen

Substanz	Summenformel	Reinheit [%]	Hersteller
Ammoniak	NH ₃	25.0	Sigma-Aldrich
Ammoniummetavanadat	NH ₄ VO ₃	99+	Sigma-Aldrich
Antimon(III)-chlorid	SbCl ₃	99.0	Alfa Aesar
Blei(II)-oxid	PbO	99.9	Sigma-Aldrich
Boranhidrid	B ₂ O ₃	99.98	Sigma-Aldrich
Cernitratsexahydrat	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	≥99	Sigma-Aldrich
Diacetonalkohol	C ₆ H ₁₂ O ₂	99.0	Sigma-Aldrich
Diammoniumhydrogenphosphat	(NH ₄) ₂ HPO ₄	99.0	Grüssing
Ethylendiamintetraessigsäure	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈	99.0	Grüssing
Europiumnitrathydrat	Eu(NO ₃) ₃ ·xH ₂ O	99.9	Chempur
Glycerin	C ₃ H ₈ O ₃	99.5	Roth
Lanthannitratsexahydrat	La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	99.99	Chempur
Natriumfluorid	NaF	99.0	Sigma-Aldrich
Natriumzitratedihydrat	C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ ·2H ₂ O	99.0	Merck
Natriumhydroxid	NaOH	99.0	Grüssing
Natriumtripolyphosphat	Na ₅ P ₃ O ₁₀	85.0	Sigma-Aldrich
Octylamin	C ₈ H ₁₉ N	99.0	Sigma-Aldrich
Oleylamin	C ₁₈ H ₃₇ N	70	Sigma-Aldrich
Ölsäure	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	70	Alfa Aesar
Phosphohexansäure	C ₆ H ₁₃ O ₅ P	97.0	Sigma-Aldrich
Siliziumdioxid	SiO ₂	99.8	Sigma-Aldrich
Terbiumnitrathydrat	Tb(NO ₃) ₃ ·xH ₂ O	99.9	Chempur
Yttriumnitrathydrat	Y(NO ₃) ₃ ·xH ₂ O	99.9	Chempur
Zinnchlorid	SnCl ₂	99.0	Alfa Aesar
Zitronensäuremonohydrat	C ₆ H ₈ O ₇ ·H ₂ O	99.5	Acros Organics

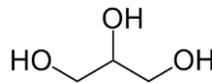
Strukturformeln

a)



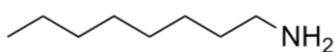
Diacetonalkohol

b)



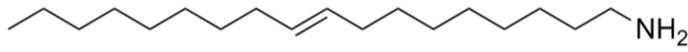
Glycerin

c)



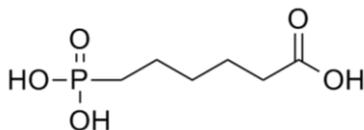
Octylamin

d)



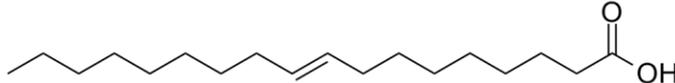
Oleylamin

e)



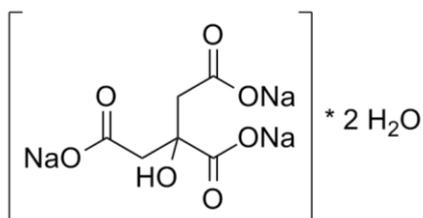
6-Phosphohexansäure

f)



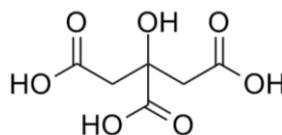
Ölsäure

g)



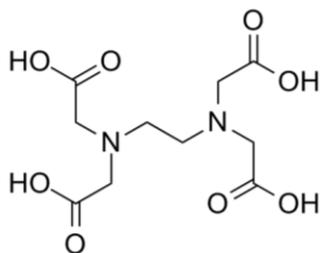
Natriumzitatridihydrat

h)



Zitronensäure

i)



Ethylendiamintetraessigsäure

Abbildung 15 Strukturformeln der verwendeten Stabilisatoren

Tabelle 5 Liste verwendeter Lösungsmittel

Substanz	Summenformel	Reinheit [%]	Hersteller
Aceton	C ₃ H ₆ O	98	Biesterfeld
Ethanol, abs.	C ₂ H ₅ OH	100	AnalaR Normapur
<i>n</i> -Pentan	C ₅ H ₁₂	98	Biesterfeld
Tetrahydrofuran	C ₄ H ₈ O	98	Biesterfeld

4.6 Verwendete Geräte und Einstellungen

4.6.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Pulverproben

Pulverdiffraktogramme wurden mit einem Diffraktometer von STOE Stadi P mit Cu K α_1 -Strahlung (1,5405 Å) aufgenommen und der WinXPOW Software ausgewertet. Für die Messung einer Probe wurde das Pulver gut gemörsert in einem Flachbettträger fixiert.

Schichtproben

Diffraktogramme von Schichten auf Substratglas wurden mit einem Panalytical X'Pert Powder aufgenommen. Die Proben wurden in eine spezielle Probenhalterung für Schichtproben eingespannt und mit Cu K α_1 -Strahlung (1,5405 Å) vermessen. Die Auswertung erfolgte mit dem Auswerteprogramm HighScore Plus.

4.6.2 Fluoreszenzspektroskopie

Für die Aufnahme von Fluoreszenzspektren wurde ein Cary Eclipse Fluoreszenzspektrometer der Firma Varian verwendet. Die Fluoreszenzemission von Feststoffproben wurde mit einem Feststoffprobenträger in Reflexionstellung vermessen. In gleicher Weise wurden die Spektren von Schichten auf Substratglas bestimmt. Für wässrige Nanopartikeldispersionen wurden Quarzglasküvetten verwendet.

Standardmessungen erfolgten, wenn nicht anders erwähnt, mit einer Spaltweite von 5 nm und einer Spaltöffnung von 5 ms.

Für alle Messungen gelten folgende Filtereinstellungen:

Anregungsfilter 250 – 395 nm

Emissionsfilter 360 – 1100 nm.

4.6.3 UV/Vis Spektroskopie

Untersuchungen zur Transmission von beschichteten Substraten wurden mit einem UV/Vis Spektrometer der Firma Shimadzu (UV-1650 PC) durchgeführt. Beschichtete Substrate wurden im Strahlengang an der Kuvettenhalterung befestigt und direkt vermessen.

4.6.4 Dynamische Lichtstreuung

Der hydrodynamische Durchmesser hergestellter Dispersionen wurde mit dem Zetasizer Nanoseries der Firma Malvern Instruments bestimmt. Die Dispersionen wurden mit Hilfe von Membranfiltern filtriert, um Staubpartikel zu entfernen und in einer Polystyrolküvette bzw. Glasküvette vermessen. Die Messungen wurden bei 20 °C durchgeführt, wobei eine Messung 10 Durchläufe mit je 10 s beinhaltet. Die Messposition lag bei 4,65 mm und entspricht etwa der Mitte der Küvette. Vor dem Start jeder Messung wurden die Proben 5 min thermostatisiert.

4.6.5 Quantenausbeute

Die Quantenausbeute von Festproben und Dünnschichten wurden mit Hilfe einer Ulbrichtkugel bestimmt. Diese absoluten Messungen wurden mit einem Gerät der Firma Hamamatsu (C9920-02) durchgeführt.

4.6.6 Rasterelektronenmikroskopie / Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Zur Untersuchung der Proben wurde das Pulver auf ein Kohleplättchen gestreut und mit Gold besputtert. Beschichtete Substratgläser wurden auf dem Probenträger fixiert

und ebenfalls mit Gold besputtert. Das verwendete Rasterelektronenmikroskop ist ein DSM-982 Gemini der Firma Zeiss. Neben REM Abbildungen wurden auch EDX Analysen mit diesem Gerät durchgeführt.

4.6.7 4-Punkt-Leitfähigkeit

Leitfähigkeiten wurden mit einem 2400 Source Meter von Keithley gemessen. Dazu wurden die Dünnschichtproben mit einer Cascade Microtech 4-Punkt-Sonde kontaktiert und die Messwerte an drei unterschiedlichen Stellen bestimmt. Als Endwert wurde der Mittelwert dieser drei Messungen berechnet.

4.6.8 Rasterkraftmikroskopie

Das verwendete AFM Gerät ist ein DI Dimension 3100 der Firma Veeco. Die Schichtproben wurden ohne weitere Präparation verwendet und im Tappingmodus mit eingesetzten Veeco Nanoprobe Spitzen vermessen.

4.6.9 Ellipsometrie

Ellipsometrische Messungen wurden an einem VASE Ellipsometer (J. A. Woollam Inc., United States) mit einem Scanbereich von 400 nm bis 1050 nm ($\Delta\lambda = 10$ nm) und Einfallswinkeln $\Phi = 60^\circ, 65^\circ, 70^\circ$ durchgeführt. Die Auswertung erfolgte mit WVASE 32.

4.6.10 Transmissionselektronenmikroskopie

Bilder mittels Transmissionselektronenmikroskopie wurden mit einem Gerät von Philips CM200 FEG\ST Lorentz Elektronenmikroskop mit Feldemissionsquelle bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV erhalten. Um das Profil eines beschichteten Glassubstrates zu untersuchen, wurde mittels Ionenbeschuss (FIB – Fast Ion Bombardement) ein dünner Film abgetrennt und auf einem Kohlenstoffnetz plaziert.

4.6.11 Infrarotspektroskopie

Für die Bestimmung von Infrarotspektren wurde ein Thermo Nicolet 6800 FT-IR Spektrometer verwendet.

4.6.12 Thermogravimetrie

Für thermogravimetrische Messungen wurde ein Gerät von Netzsch Instruments (Modell STA 409 w) verwendet. Die Proben wurden im Temperaturbereich von 25 °C – 850 °C mit einer Heizrate von 5 K/min in einem Korundtiegel untersucht. Die Verbrennungsrückstände sind mittels Röntgendiffraktometrie identifiziert worden.

4.6.13 Trübungsmessung

Die Gesamttransmission und Trübung von beschichteten Substraten wurde mit einem Haze-gard Plus der Firma BYK-Gardner bestimmt. Aus 4 Messungen an verschiedenen Stellen wurde ein Mittelwert gebildet.

4.6.14 UV-Bestrahlung

Für die Behandlung von Proben mit UV-Strahlung wurde ein UV Cube Inert der Firma Hoenle AG (200 W/cm, LAMP FOZFR 100 D22 U150 E3S9) verwendet.

.

5 Ergebnisse und Diskussion

Ziel dieser Forschungsarbeit war die Herstellung einer Gasentladungslampe, die vollständig für sichtbares Licht durchlässig ist und bei Anlegen einer Spannung Licht emittieren kann. Die in der Lampe erzeugte UV-Strahlung wird durch transparente Leuchtstoffschichten in sichtbares Licht konvertiert.

Die Umsetzung dieser Idee erfolgte in drei wesentlichen Schritten. Zunächst mußten anorganische Leuchtstoffe in nanoskaligem Maßstab hergestellt werden, die sich gleichzeitig dazu eignen, Schichten zu erzeugen. Die Auswahl der Partikelsysteme erfolgte dabei im Hinblick auf deren Emissionsfarbe. Bestrebt war die Herstellung von rot, grün und blau emittierenden Partikeln, um später weißes Licht generieren zu können. Im zweiten Teil wurden aus den hergestellten Partikeldispersionen Schichten gefertigt (Abbildung 16), die bezüglich hoher Transmission im sichtbaren Wellenlängenbereich optimiert wurden. Zusätzlich wird auch die Fertigung transparenter, leitfähiger Elektroden betrachtet. Im letzten Abschnitt steht der

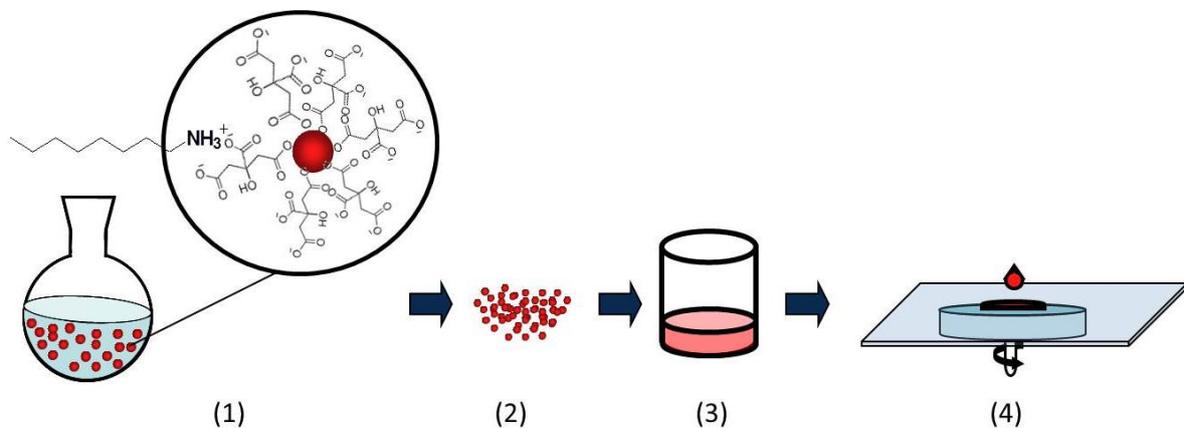


Abbildung 16 Herstellung von lumineszenten Dünnschichten. (1) mit Octylamin und Zitronensäure hydrophob funktionalisierte Nanopartikel in Pentan (2) Destabilisierung der Partikel mit Aceton (3) Redispergierung in THF für die Schichtherstellung (4) Aufschleudern der THF-Dispersion und anschließende Verbrennung organischer Bestandteile

Entwicklungsprozeß der Gasentladungslampe im Mittelpunkt. Dabei wird diskutiert, welche Anforderungen an die einzelnen Komponenten gestellt werden und welche sich letztlich für die Konstruktion eignen. Nachdem die Lampe gefertigt und optimiert wurde, schließt sich deren Charakterisierung an.

5.1 Lumineszente Nanopartikel

Die Grundlage der herzustellenden transparenten, lumineszenten Dünnschichten sollen anorganische Materialien sein. Genaugenommen bietet es sich an, die in kommerziellen Gasentladungslampen gebräuchlichen Leuchtstoffe in nanoskaligem Maßstab zu synthetisieren. Wie bereits in Kapitel 2.2, Tabelle 3 dargestellt, gibt es für die wichtigsten Emissionsfarben des Lichtes gut erforschte und optimierte Systeme. Hohe Bedeutung haben dabei die Farben rot, grün und blau, da deren korrekte Mischung in den gebräuchlichen Lampentechnologien für die Erzeugung von weißem Licht genutzt wird. Daher ist es auch in dieser Arbeit Ziel, möglichst jede dieser drei Farben als nanoskaliges Partikelsystem zu synthetisieren. Wie einleitend bereits erwähnt, sollen in einem Folgeprozess daraus transparente Dünnschichten entstehen. Da als Substrat ausschließlich Glas verwendet wird, sollten die Partikel möglichst in organischen Lösungsmitteln dispergierbar sein. Diese Dispersionen sind für die Erzeugung homogener Schichten besser geeignet als wässrige (siehe dazu Kapitel 5.2).

5.1.1 $\text{YVO}_4:\text{Eu}$

Als rote Emissionsschicht bietet sich $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ an. Dies ist ein bekanntes System, welches auch schon in Kunststoffkompositen^[6-7] Verwendung gefunden hat und in organischen Lösungsmitteln dispergiert werden kann. Für Versuche zur Generierung von transparenten Schichten ist es ideal. Das Emissionsmaximum dieses Materials liegt mit 618 nm im roten Bereich. Die Herstellung von nanoskaligen $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ Partikeln in wässriger Dispersion erfolgte zunächst nach einer bereits bekannten Methode^[6-7]. Auf diese Weise können nanokristalline Partikel hergestellt werden, die durch Zitrat im Wasser stabilisiert werden. Um diese Methode effizienter zu gestalten, wurde die Synthese durch die Verwendung einer Mikrowelle optimiert. Der Vorteil, bei der Verwendung einer Mikrowelle, liegt im höheren Probendurchsatz. Da die Proben gleichzeitig temperiert werden können, ist es möglich, sehr viel mehr Produkt in gleicher Zeit zu erhalten. Zugleich kann die Reaktionszeit verkürzt werden. Die Charakterisierung der Partikel, die auf diese Weise synthetisiert wurden, soll nun dargestellt werden.

In einer typischen Synthese ohne Mikrowelle wurden die Salze $Y(NO_3)_3$ und $Eu(NO_3)_3$ in dem erforderlichen stöchiometrischen Verhältnis in Wasser zusammen mit Natriumzitat gelöst. Das Zitat hat für die Synthese zweierlei Funktionen. Zum einen komplexiert es die Lanthanoidionen in der Lösung^[62], wodurch das Wachstum der Partikel nach Zugabe des Fällungsmittels limitiert wird. Andererseits werden die Partikel elektrostatisch in der Lösung stabilisiert, da sich auf der Partikeloberfläche die negativ geladenen ($-COO^-$)-Gruppen des Zitrats befinden^[7]. Die Partikel werden gefällt durch die Zugabe von Na_3VO_4 Lösung. Erfahrungsgemäß muss dieses Reaktionsgemisch 30 min bei $60^\circ C$ in einem Rundkolben temperiert werden. Dieser Schritt wurde durch die Mikrowelle ersetzt. Erhalten wurde anschließend eine wässrige, klare Dispersion, aus der die $YVO_4:Eu$ Partikel durch Destabilisierung mit Aceton erhalten wurden. Im Folgenden sollen die Partikel, welche mit der Mikrowelle erhalten wurden, kurz mit der Standardsynthese ohne Mikrowelle verglichen werden. Die Zusammensetzung der Reaktionslösungen ist in beiden Fällen exakt identisch (Tabelle 6).

Tabelle 6 Vergleich der Syntheseparameter von Partikeln, hergestellt mit bzw. ohne Mikrowelle

Probe	Stabilisator	Verhältniss Ln:Stabilisator	Fällungs- mittel	Mikrowellen- synthese	Synthesedauer [min]
YVO4_001	Zitronensäure	1:0,75	VO_4^{3-}	-	30
YVO4_002	Zitronensäure	1:0,75	VO_4^{3-}	✓	15

Die in beiden Varianten erhaltenen Dispersionen wurden sofort nach der Synthese mittels Dynamischer Lichtstreuung (DLS) untersucht und die erhaltenen hydrodynamischen Durchmesser in Verbindung mit dem Polydispersitätsindex (PDI) verglichen (Tabelle 7). In Abbildung 17 ist jeweils eine Partikelgrößenverteilung zur Synthese mit bzw. ohne Mikrowelle dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass es sich um eine sehr breite Verteilung handelt, da die Partikelgrößen sich stark unterscheiden. Die daraus resultierenden PDI-Werte liegen über 0,1. Die hydrodynamischen Durchmesser sind im Durchschnitt fast doppelt so groß, wenn man die Synthese nicht in einem Rundkolben durchführt sondern in der Mikrowelle. Ursache dafür ist vermutlich eine Bildung von Agglomeraten einiger weniger Partikel. Auf die Stabilität der Dispersion hat das jedoch keinen Einfluß, da keine

Probe	Synthese	durchschnittliche Partikelgröße	PDI
YVO4_1	Standard	23,0 nm	0,136
YVO4_2	Standard	22,4 nm	0,111
YVO4_3	Standard	24,4 nm	0,115
YVO4_4	Mikrowelle	46,9 nm	0,112
YVO4_5	Mikrowelle	51,7 nm	0,146
YVO4_6	Mikrowelle	45,6 nm	0,081

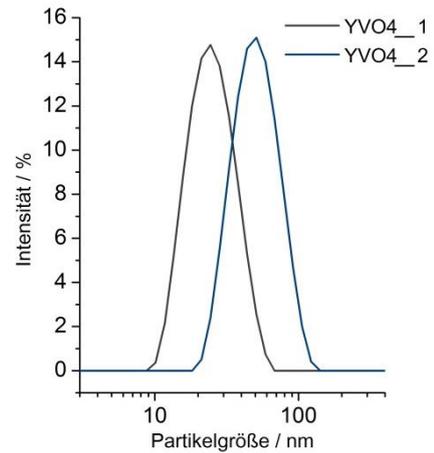


Tabelle 7 Vergleich der Partikelgrößen bei der Synthese nach der Standardliteraturmethode und variiert mit Mikrowelle; jeweils Verwendung der gleichen Syntheseparameter

Abbildung 17 Vergleich zweier Partikelverteilungen, hergestellt mit (blau) und ohne (grau) Mikrowelle, wässrige Dispersion

Niederschlagsbildung während der Synthese mit der Mikrowelle auftritt. Da der hydrodynamische Durchmesser allerdings durch die Oberflächenstabilisatoren und anhaftenden Wassermoleküle die eigentliche Partikelgröße überbewertet, wird zusätzlich die Röntgendiffraktometrie zur Größenbestimmung herangezogen. In Abbildung 18 sind die Diffraktogramme der zwei Synthesemethoden im Vergleich zum Beugungsmuster der Literatur dargestellt. Trotz der für Nanopartikel typischen

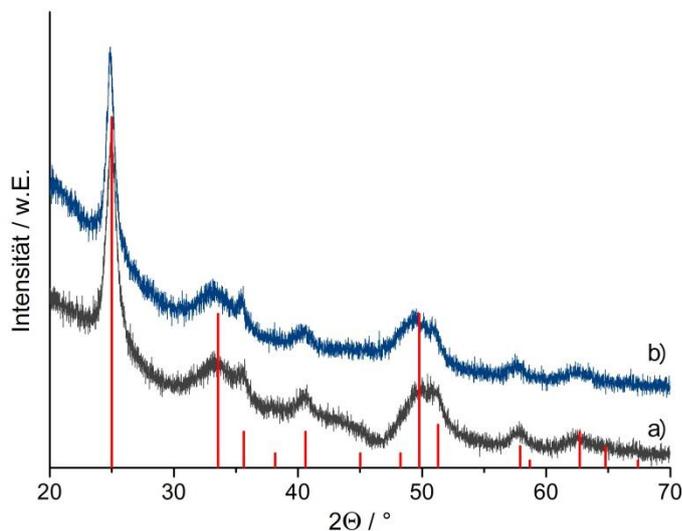


Abbildung 18 Röntgendiffraktogramme von YVO₄:Eu, hergestellt a) ohne und b) mit Mikrowelle im Vergleich zum Beugungsmuster von YVO₄ (PDF Nr. 17-341)

Probe	Syntheseweg	Kristallitgröße
YVO4_1	Standard	8,3 nm
YVO4_2	Standard	8,9 nm
YVO4_3	Standard	7,9 nm
YVO4_4	Mikrowelle	9,1 nm
YVO4_5	Mikrowelle	9,9 nm
YVO4_6	Mikrowelle	10,0 nm

Tabelle 8 Vergleich der Kristallitgrößen, berechnet nach Scherrer bei unterschiedlichen Synthesewegen

Reflexverbreiterung ist in beiden Fällen eindeutig zu erkennen, dass es sich um YVO_4 handelt. Die Dotierung mit Europium hat aufgrund der geringen Menge keinen Einfluß auf die Reflexlagen. Vergleicht man nun die nach Scherrer berechneten Kristallitgrößen der Partikel (Tabelle 8), so ist nur eine geringfügige Zunahme von ca. 1 nm im Mittel festzustellen. Das Produkt aus beiden Synthesevarianten ist eindeutig als YVO_4 , Wakefieldit-(Y), zu identifizieren und kristallisiert im tetragonalen Kristallsystem.

Der Vergleich der Synthese ohne und mit Mikrowelle durch Röntgendiffraktometrie und dynamischer Lichtstreuung hat nur geringfügige Unterschiede gezeigt. Nun sollen die optischen Eigenschaften mit Fluoreszenzspektroskopie näher betrachtet werden. Dazu sind die Emissionsspektren zweier Proben in Abbildung 19 zusammengestellt. Die Spektren sind jeweils unter nahezu gleichen Bedingungen mit

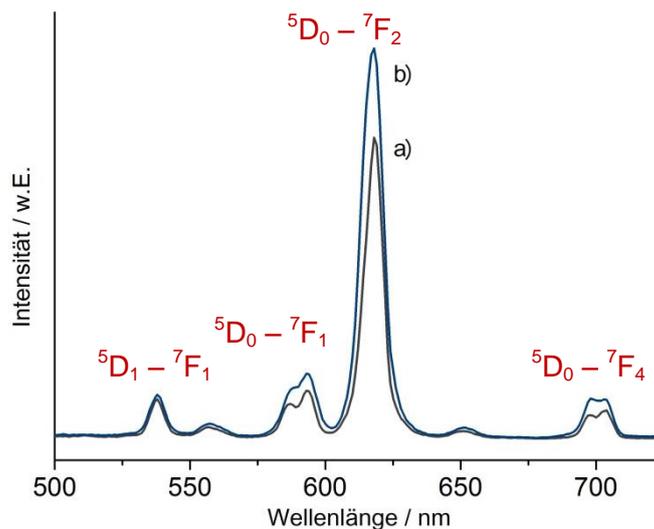


Abbildung 19 Vergleich der Fluoreszenzcharakteristik von $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ hergestellt a) ohne und b) mit Mikrowelle (Feststoffproben, phasentransferiert; $\lambda_{\text{ex}}=275$ nm; Detektorspannung 600 V); (rot) dominante Eu^{3+} Übergänge

einem Feststoffprobenträger aufgenommen worden. Der Vergleich der Intensität zeigt eine leicht höhere Emission für die in der Mikrowelle synthetisierten Probe. Beide Proben zeigen mit identischen Intensitätsverhältnissen die für Eu^{3+} typischen Übergänge. Der intensivste Peak kommt im Bereich um 618 nm und ist dem elektrischen Dipol Übergang ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$ zuzuordnen, ebenso wie der ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_4$

Übergang um 700 nm. Gegenüber dem magnetischen Dipolübergang bei ca. 590 nm, welcher nur sehr schwach ist, kommt es in YVO_4 zu einer starken Intensitätssteigerung der elektrischen Dipolübergänge, da sich das Eu^{3+} -Ion auf einem Y^{3+} -Gitterplatz befindet und dieser in diesem Kristallsystem kein Inversionszentrum aufweist.

Die Betrachtung der strukturellen und optischen Eigenschaften der Partikel hat gezeigt, dass sich durch die Verwendung der Mikrowelle zum Temperieren der Reaktionslösung keine großen Unterschiede zur Standardsynthese ergeben. Dennoch ist diese Methode vorzuziehen, da sich Vorteile durch die Einsparung an Zeit ergeben. Neben Halbierung der Reaktionszeit ist mit der Mikrowelle zudem ein sehr viel höherer Probendurchsatz möglich. Daher wird für die Folgenden Arbeiten diese Synthesevariante gewählt.

Stabilisierung der Partikel

Die YVO_4 :Eu Nanopartikel können durch eine Fällung mit Aceton bzw. Ethanol aus wässriger Dispersion erhalten werden. Die Oberfläche dieser Partikel ist jedoch noch immer mit Ziträt bedeckt, was für die Redispergierung in organischen Lösungsmitteln sehr ungünstig ist. Daher wird ein Phasentransfer, bei dem eine Modifizierung der Stabilisierungsagenzien stattfindet, angeschlossen. Dazu wird Octylamin (Abbildung 15c) verwendet. Diese Verbindung besitzt einen polaren Teil (die Aminfunktion), welche mit der Säuregruppe des Zitrats wechselwirkt. Der unpolare Teil (aliphatischer Kohlenwasserstoff) befindet sich dann auf der Partikeloberfläche und erzeugt so eine unpolare Hülle. Damit sind die Nanopartikel in organischen Lösungsmitteln besser redispergierbar. Dass es dabei weder zu Agglomeration noch einer wesentlichen Vergrößerung der Partikel kommt, ist in Abbildung 20 zu sehen. Gegenübergestellt sind die Größenverteilungen einer Probe, deren Partikel sich zunächst in wässriger Dispersion (blau) befanden und anschließend nach dem Phasentransfer in THF (schwarz) redispergiert wurden.

Der Phasentransfer hat neben der Dispergierbarkeit auch Einfluß auf die optischen Eigenschaften der Dispersionen. Wie in Kapitel 2.2.1.2 angedeutet, wird die Lumineszenz in Verbindung mit Wasser stark gemindert. Ein Vergleich der Emissionsspektren in Abbildung 21 zeigt deutliche Intensitätsunterschiede, wenn

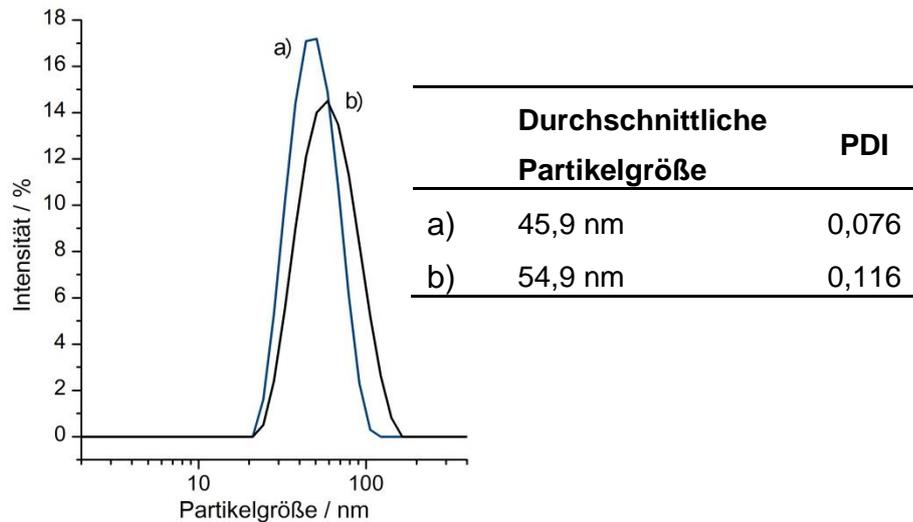


Abbildung 20 Vergleich der Partikelgrößenverteilung a) vor und b) nach dem Phasentransfer mit Octylamin (Dispersion a) in Wasser und b) in THF)

man eine Probe in Wasser (blau) oder THF (schwarz) dispergiert. Dieser gravierende Unterschied zeigt, wie wichtig es während der folgenden Weiterverarbeitung der Partikel ist, auf Wasserfreiheit zu achten.

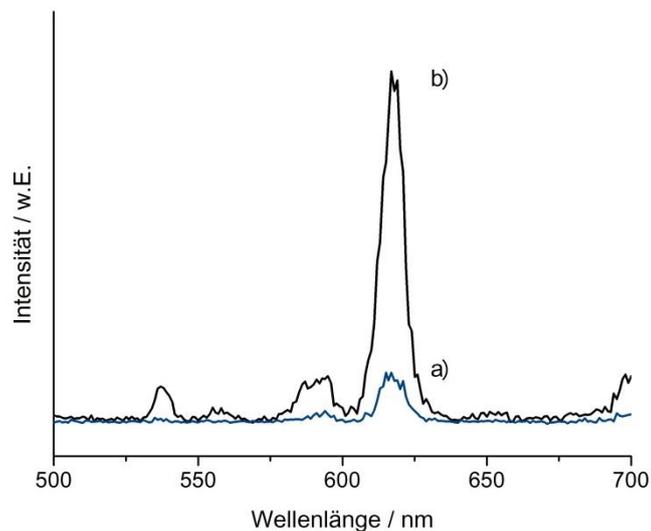


Abbildung 21 Darstellung der Lumineszenzauslöschung durch Wasser: Partikel einer Proben dispergiert a) in Wasser und b) in THF (Dispersionen mit je 5 Gew-% Probe; $\lambda_{ex}=275$ nm; Detektorspannung 700 V)

Stabilisierung und Phasentransfer führen zu einem erheblichen Anteil an organischem Material, welches sich als Hülle an der Partikeloberfläche befindet. Das

führt unter anderem zu unterschiedlichen Ergebnissen bei der Bestimmung der Partikelgröße durch dynamische Lichtstreuung und Röntgendiffraktometrie. Die Diskrepanz zwischen beiden Bestimmungen wird vorwiegend durch die organische Hülle und nichtkristalline Phasen um den Partikel verursacht, da diese Komponenten bei der Kristallitgrößenbestimmung im Röntgendiffraktogramm nicht berücksichtigt werden. Um genau zu ermitteln, wie hoch der organische Anteil einer Probe genau ist, eignet sich die Thermogravimetrie. Der Masseverlust, der durch diese Analysemethode bestimmt wird, kann im Fall der YVO₄:Eu-Partikel fast vollständig den Stabilisatoren (organische Bestandteile) zugeordnet werden. Ab einer Temperatur von ca. 250°C beginnen die organischen Bestandteile zu verbrennen, und man erhält die stabilisatorfreien anorganischen Partikel. In Tabelle 9 sind die Masseverluste von vier identischen Proben gegenübergestellt. Dem Gegenüber stehen die zugehörigen Werte der Partikelgrößen, bestimmt mit dynamischer Lichtstreuung und Röntgendiffraktometrie.

Tabelle 9 Durch DTA/TG ermittelte Masseverluste von phasentransferierten YVO₄:Eu-Partikeln gegenüber den ermittelten Partikelgrößen (Probenherstellung und –zusammensetzung identisch)

Probe	Partikelgröße [nm]		Masseverlust [%]
	DLS	XRD	
YVO4_7	47,8	9,3	-44,4
YVO4_8	56,7	9,4	-45,7
YVO4_9	43,7	8,4	-37,7
YVO4_10	43,9	9,8	-47,6

Der Anteil an organischen Komponenten, vorwiegend die Stabilisatoren Octylamin und Zitrat, liegt laut Masseverlust im Bereich von 37 – 47 %. Aus diesem Grund ist es nicht abwegig, dass ein so großer Unterschied bei der Partikelgrößenbestimmung zu finden ist.

Um nachzuweisen, dass sich auf der Partikeloberfläche tatsächlich die Zitrat-Stabilisatoren befinden, wurden Partikel aus wässriger Dispersion destabilisiert und mehrmals gründlich mit Ethanol gewaschen. Auf diese Weise kann davon

ausgegangen werden, dass Rückstände wie z.B. Natriumzitat, die nicht an der Partikeloberfläche haften, entfernt wurden. Die Carboxylatgruppen des Zitrats können dann mittels IR-Spektroskopie am Partikel nachgewiesen werden. Dazu ist in Abbildung 22 das Spektrum dargestellt, wobei Natriumzitat als Referenz dient. Die charakteristischen Banden der asymmetrischen und symmetrischen Valenzschwingung des Carboxylats sind sowohl im Natriumzitat als auch in der $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ Probe bei identischen Wellenzahlen nachweisbar (Tabelle 10). Deren Lage bei ca. $1580/1566\text{ cm}^{-1}$ bzw. $1386/1390\text{ cm}^{-1}$ ist typisch für Carboxylatgruppen, die an Metallionen koordiniert sind^[63]. Die Art der Koordination, bidentat oder monodentat, ist nicht eindeutig nachweisbar. Es ist eher wahrscheinlich, dass das Zitat auf der Partikeloberfläche bidentat an ein Y^{3+} -Ion gebunden ist, da eine monodentate Komplexierung sich durch eine Verschiebung der ν_{as} -Bande zu höheren Wellenzahlen gegenüber dem Natriumzitat ausdrücken würde.

Im Gegensatz zur Referenz ist außerdem die Valenzschwingung der V-O-Gruppe des Vanadats im Fingerprint-Bereich bei 776 cm^{-1} zu erkennen.

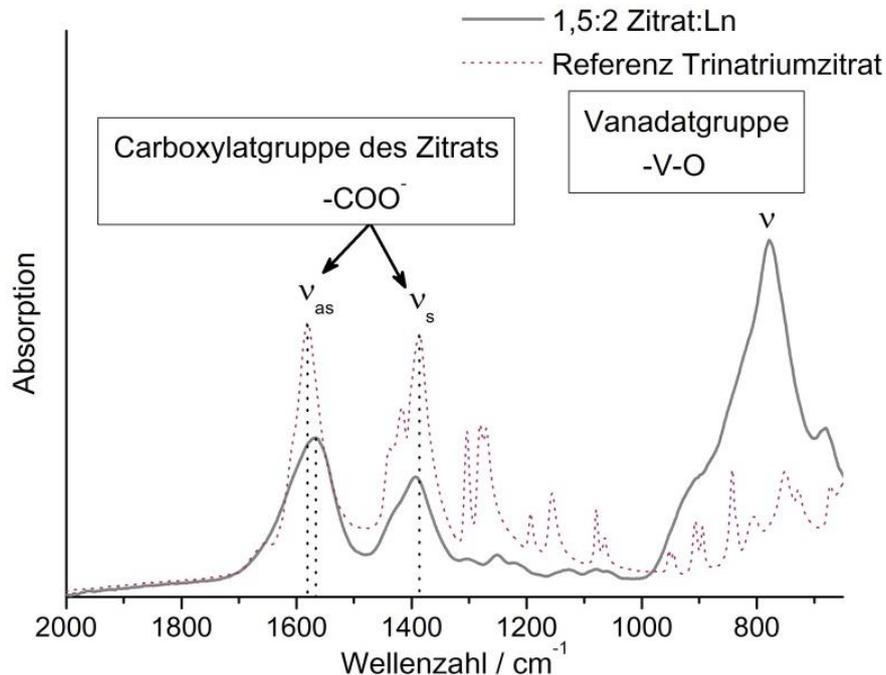


Abbildung 22 Vergleich der IR-Spektren von Natriumzitat und $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ Nanopartikel (ausschließlich stabilisiert mit Zitat)

Tabelle 10 Zuordnung der Schwingungen

Referenz: Natriumzitat	Wellenzahl [cm ⁻¹]	Schwingung	Wellenzahl [cm ⁻¹]	YVO ₄ :Eu
Carboxylatgruppe -COO ⁻	1580	ν_{as}	1566	Carboxylatgruppe
	1386	ν_s	1390	-COO ⁻
Zitratgruppe -C - O	1275	Streckschwingung	1254	Zitratgruppe -C - O
	-	ν	776	Vanadat-gruppe -V - O

Bestimmung der Quantenausbeute

Wie in Kapitel 3.4 bereits dargelegt wurde, ist eine qualitative Aussage bezüglich der optischen Eigenschaften der YVO₄:Eu Nanopartikel nur durch die Bestimmung der Quantenausbeute möglich. Gerade im Hinblick auf die optimale Dotierungskonzentration ist dieser Wert unverzichtbar. Für das System YVO₄:Eu wurden daher Proben mit verschiedenem Europiumgehalt von 2 mol-% bis 20 mol-% hergestellt. Auf die Struktur hat diese Dotierung keinen Einfluß, wie das Röntgendiffraktogramm in Abbildung 23 zeigt.

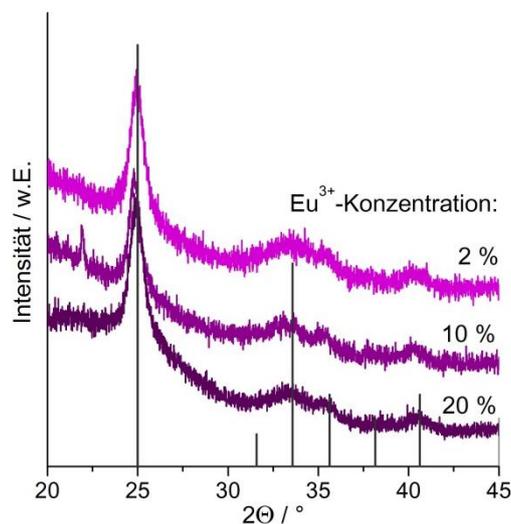


Abbildung 23 Röntgendiffraktogramm von YVO₄:Eu mit variierender Eu³⁺-Dotierungskonzentration im Vergleich zum Beugungsmuster von YVO₄ (PDF Nr. 17-341)

Die verwendeten Proben wurden aus wässriger Dispersion destabilisiert und mehrmals gründlich mit Ethanol gewaschen. Damit kann davon ausgegangen werden, dass sich kein Wasser mehr an den Proben befindet, welches die Lumineszenz auslöschen könnte. Abbildung 24a zeigt den Zusammenhang zwischen Eu^{3+} -Konzentration und Quantenausbeute der Partikelproben. Für eine Dotierung mit 10 mol-% Eu^{3+} konnte mit 17,3% die höchste Quantenausbeute erreicht werden. Bei höheren Eu^{3+} -Konzentrationen kommt es zu Konzentrationsauslöschungen und damit geringen Effizienzen. Die Werte der Ausbeuten für 10 mol-% Eu^{3+} sind innerhalb eines Bereiches von ca. 16 % bis 20 % reproduzierbar (Abbildung 24b). Dementsprechend erfolgte die Synthese von Partikel zur Schichtherstellung (siehe Kapitel 5.2.1) ausschließlich mit dieser Dotierungskonzentration.

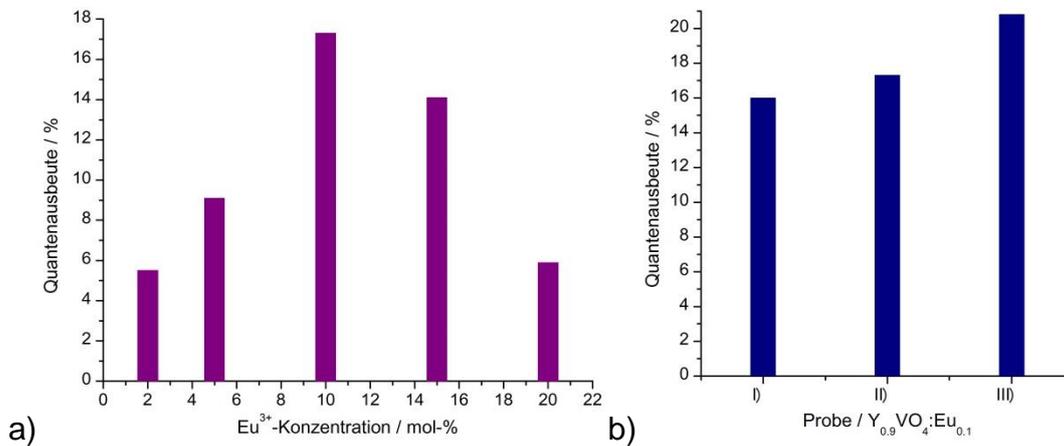


Abbildung 24 Bestimmung der Quantenausbeute: a) Abhängigkeit von der Dotierungskonzentration und b) Darstellung der Reproduzierbarkeit der Quantenausbeute bei einer Eu^{3+} -Konzentration von 10 mol-% (Feststoffproben, gefällt aus wässriger Phase, mehrmals gründlich mit Ethanol gewaschen)

Verhalten der Partikel bei Temperaturbehandlungen

Neben der Verbrennung der organischen Bestandteile, die die Partikel umhüllen, wird durch Temperaturbehandlungen ausserdem die Kristallinität der Partikel erhöht. Abbildung 25 zeigt dazu die Röntgendiffraktogramme von YVO_4 Nanopartikeln in Abhängigkeit der Behandlungstemperatur. Zu Beginn, bei 400°C , sind noch deutlich die verbreiterten Reflexe zu erkennen, die auf kleine Kristallitgrößen hindeuten. Je höher allerdings die Temperatur wird, desto schmaler werden diese Reflexe und desto größer die nach Scherrer berechneten Partikelgrößen (Tabelle 11). Ein deutlicher Sprung im Kristallitwachstum von 29 nm auf 76 nm ist zwischen 700°C

und 800 °C zu verzeichnen. Während der Temperaturbehandlung bis 1000 °C ist keine Phasenumwandlung zu $Y_2O_3 \cdot V_xO_y$ nachweisbar. Nahezu alle Reflexe können dem Beugungsmuster von YVO_4 zugeordnet werden. Lediglich im Bereich um $2\theta = 30^\circ$ gibt es erste, schwache Reflexe, die einer nicht bestimmbareren Yttriumvanadiumoxidphase $Y_xV_yO_z$ zuzuordnen sind.

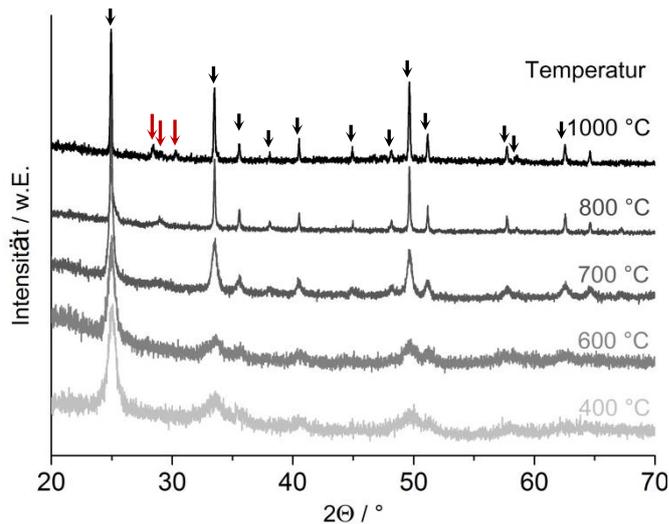


Abbildung 25 Zunahme der Kristallinität mit der Temperatur: Reflexe werden zunehmend schmaler und intensiver mit steigender Temperatur; Probe: $YVO_4:Eu$ phasentransferiert, Temperzeit 1h (schwarz: YVO_4 (PDF Nr. 17-341), rot: nicht definierbare Yttriumvanadiumoxidphase $Y_xV_yO_z$)

Temperatur [°C]	Kristallitgröße nach Scherrer [nm]
400	10,2
600	13,1
700	29,5
800	76,7
1000	-

Tabelle 11 Darstellung der Abhängigkeit von Kristallitgröße und Sintertemperatur

Das Wachstum der Kristalle kann mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie anschaulich verfolgt werden. Dazu sind in Abbildung 26 die Aufnahmen der Pulver mit steigender Behandlungstemperatur dargestellt. Bis 625 °C sind einzelne Agglomerate bestehend aus vielen kleinen Partikeln erkennbar. Im Bereich von 625 °C bis 700 °C sind zwar keine größeren Kristallite in den Ausschnitten zu erkennen, allerdings sind auch die kleinen Partikel in den Agglomeraten nicht mehr identifizierbar, so dass es schon hier zum Sintern gekommen sein könnte. Zwischen 700 °C und 800 °C kommt es endgültig zur Bildung größerer Kristallite (Abbildung 26h).

Die Verbesserung der Kristallisierung hat gleichzeitig Auswirkungen auf die optischen Eigenschaften der Proben. Je höher die Behandlungstemperatur, desto intensiver ist auch die charakteristische $YVO_4:Eu$ -Emission (Abbildung 27).

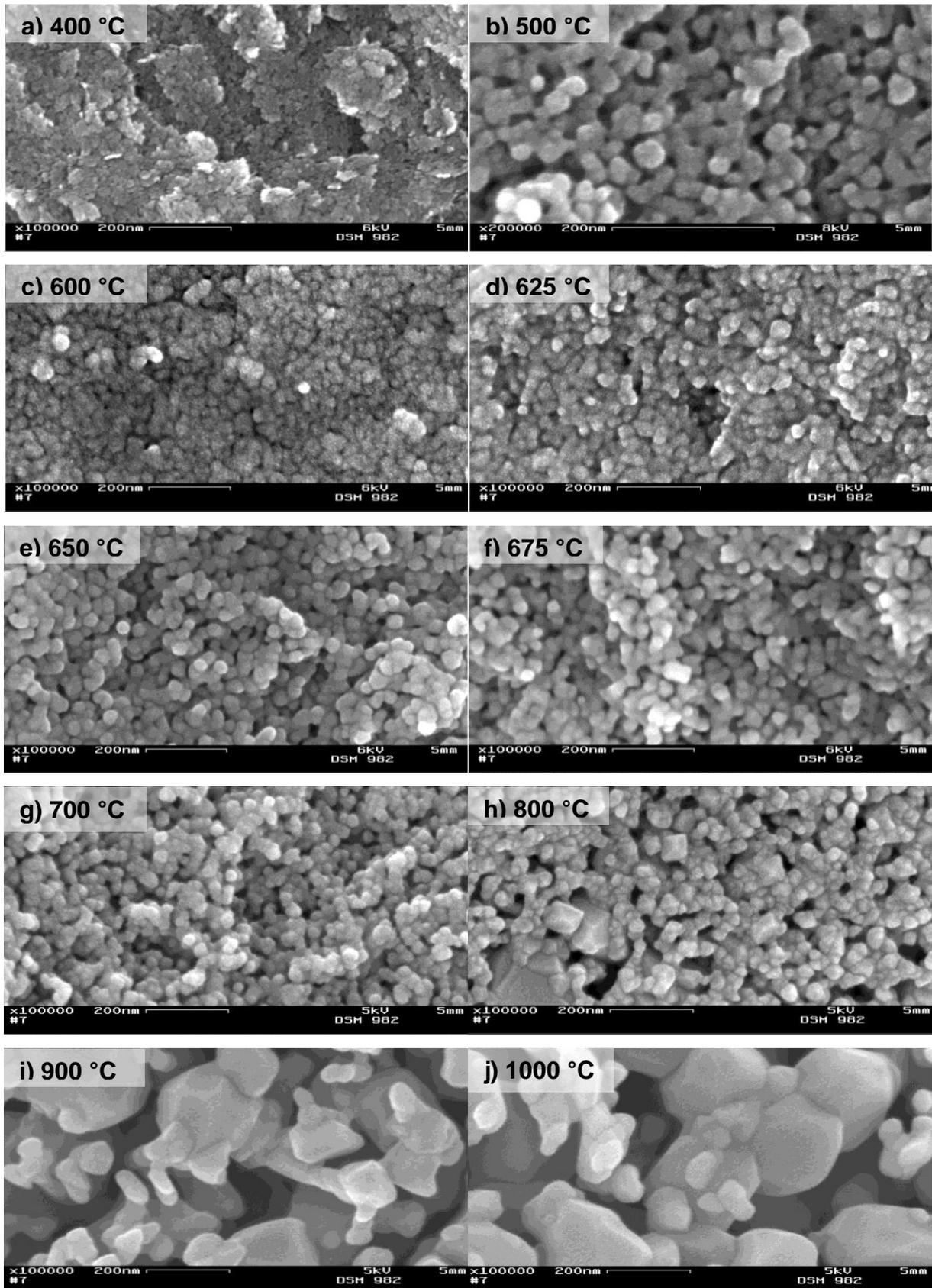


Abbildung 26 Beobachtung des Kristallitwachstums mit REM in Abhängigkeit der Sinter Temperatur (Probe in Pulverform); a) 400 °C, b) 500 °C, c) 600 °C, d) 625 °C, e) 650 °C, f) 675 °C, g) 700 °C, h) 800 °C, i) 900 °C, j) 1000 °C

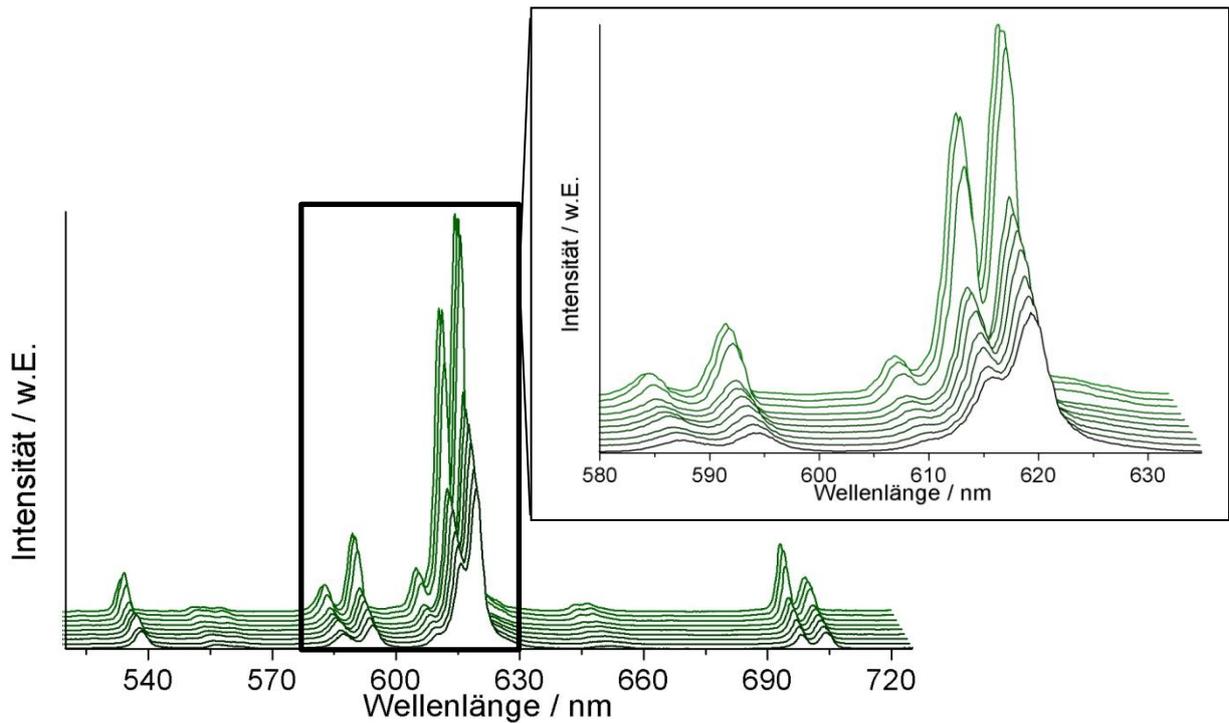


Abbildung 27 Erhöhung der Emissionsintensität mit steigender Behandlungstemperatur (schwarz - 350 °C bis hellgrün-1000 °C)

Gegenüber nicht getemperten Proben sollte sich die Verbesserung der Kristallisation direkt durch eine sehr viel höhere Quantenausbeute ausdrücken. Vergleicht man nun Partikel, die direkt aus der organischen Dispersion gefällt wurden, mit denen, die getempert wurden (Abbildung 28), so ist schon im Fluoreszenzspektrum ein Unterschied erkennbar. Die Quantenausbeute von 5 h bei 600 °C behandelten Partikeln ist mit 37,2 % fast doppelt so hoch wie die der unbehandelten Partikel mit 19,5 %.

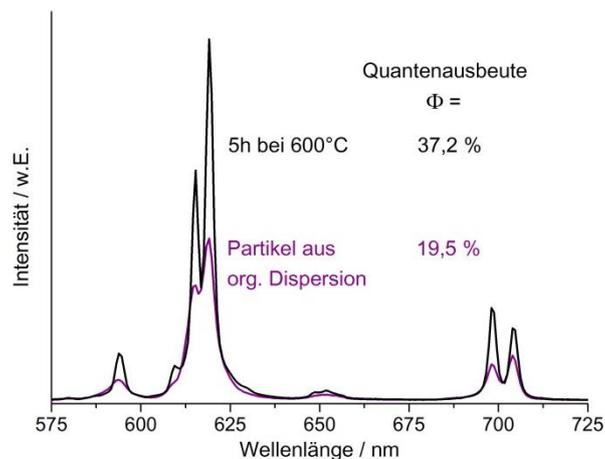


Abbildung 28 Fluoreszenzspektrum und Bestimmung der Quantenausbeute destabilisierter Partikel (aus wässriger und organischer Phase) bzw. getemperteter Partikel

5.1.2 LaF₃:Tb

Das System LaF₃:Tb zählt zu der Kategorie der grün emittierenden Leuchtstoffe und wird analog zum YVO₄:Eu-System in einer wässrigen Reaktion hergestellt. Die Fällung der Terbium dotierten LaF₃ Partikel erfolgte durch die Zugabe von NaF nach einer von Sudarsan et al.^[64] publizierten Methode. Die so erhaltene Dispersion war transparent und frei von Niederschlägen. Die Partikel sind mit Zitronensäure stabilisiert und haben einen mittleren hydrodynamischen Durchmesser von 36 nm bei einem PDI von 0.085. In Abbildung 29a ist zu sehen, dass die wässrige Dispersion frei von Agglomeraten ist und eine schmale Größenverteilung aufwies.

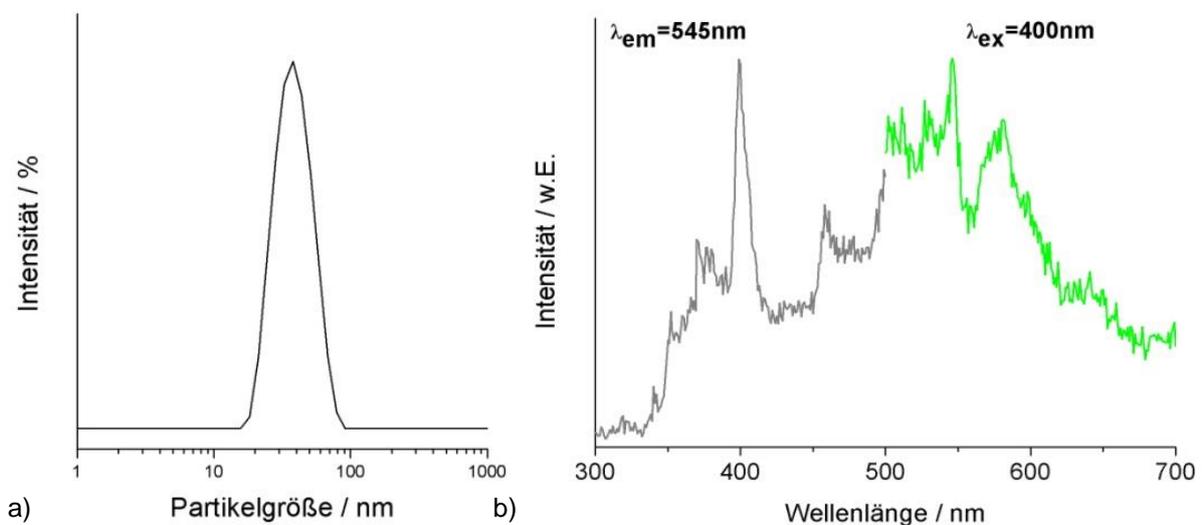


Abbildung 29 a) Größenverteilung der LaF₃:Tb Partikel in wässriger Dispersion; b) Anregungs- und Emissionsspektrum der Dispersion bei $\lambda_{em}=545$ nm bzw. $\lambda_{ex}=400$ nm

Die Anregung der Dispersion mit UV-Licht (Abbildung 29b) zeigte schwache Peaks der charakteristischen grünen Lumineszenz von Terbium bei $\lambda_1=545$ nm und $\lambda_2=581$ nm, die den Übergängen von $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ bzw. $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ entsprechen. Weitere Übergänge von 5D_3 zu 7F_n können aufgrund der hohen Terbiumkonzentration von 5 mol-% nicht beobachtet werden. Die schwache Intensität der Emission kann auf die Desaktivierung durch Wasser zurückgeführt werden.

Um den Anteil an Zitronensäure auf der Partikeloberfläche mit thermogravimetrischen Messungen zu bestimmen und die Partikel mit Hilfe von Röntgenbeugung zu identifizieren, wurde versucht, die Dispersion mittels Aceton zu destabilisieren. In diesem Fall war das nicht möglich. Auch Ethanol bzw. Aceton im Überschuss führte nicht zur gewünschten Destabilisierung. Es konnte lediglich ein

viskoser Rückstand extrahiert werden. Die Anregung mit UV-Licht (Abbildung 30) zeigte, dass es sich hierbei um die partikelhaltige Phase handeln musste.

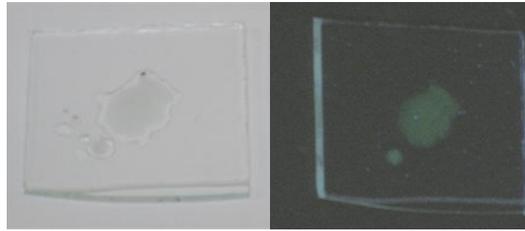


Abbildung 30 aus wässriger LaF_3 -Dispersion mit Ethanol extrahierte Partikel vor (links) und nach (rechts) Anregung mit UV-Licht: grüne Lumineszenz

Die röntgenographische Untersuchung des erhaltenen Extraktes, zu sehen in Abbildung 31, brachte keinen exakten Nachweis, dass es sich um LaF_3 handelt. Das liegt unter anderem an der geringen Intensität der Reflexe, die auf eine geringe Kristallinität der Probe zurückzuführen ist und der für nanoskalige Systeme typischen Reflexverbreiterung. Deren Lage stimmt mit der Referenz LaF_3 aus der Literatur nicht überein. Vor allem der intensivitätsstärkste Reflex der (1 1 1) Netzebene konnte nicht im Beugungsmuster wiedergefunden werden. Eventuell entstandene Nebenprodukte, wie z.B. LaOF , La_2O_3 , oder die eingesetzten Edukte konnten nicht nachgewiesen werden.

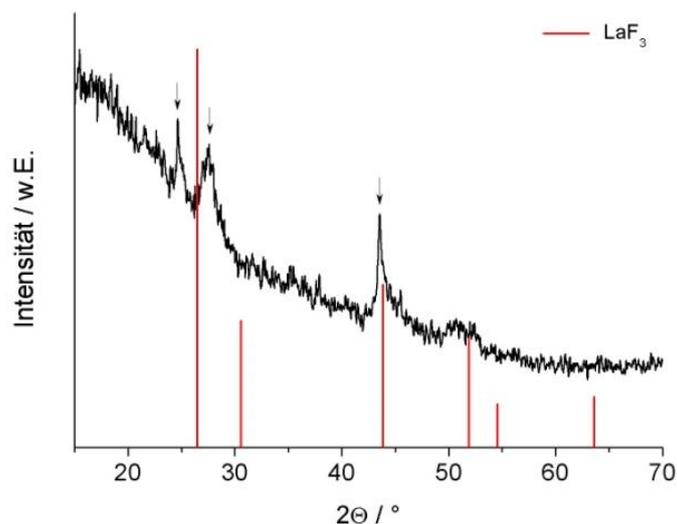


Abbildung 31 Vergleich des Diffraktogramms der aus wässriger Dispersion erhaltenen Partikel mit der Referenzverbindung aus der Literatur (PDF [33-704])

Um die Kristallinität des Produktes zu erhöhen und organische Bestandteile, wie z.B. Zitronensäure, von der Partikeloberfläche zu entfernen, wurde der aus der wässrigen Dispersion gefällte Rückstand 1 h bei 500 °C an Luft getempert. Das erhaltene, weiße Pulver (Abbildung 32) zeigte die gleiche grüne Lumineszenz bei Anregung mit UV-Licht, wie schon die Partikel in wässriger Dispersion.

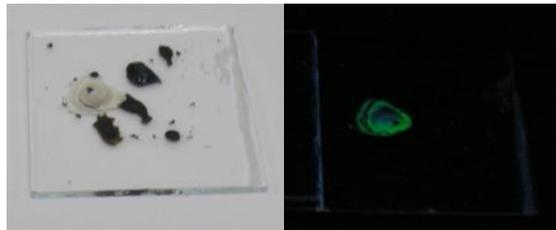


Abbildung 32 Lumineszenz getemperteter LaF_3 Partikel (li) bei Anregung mit UV-Licht (re)

Die Temperaturbehandlung der Partikel sollte es anschließend möglich machen, die Verbindung eindeutig mit Röntgenbeugung identifizieren zu können. Abbildung 33 zeigt den Vergleich mit der Referenzverbindung aus der Literatur. Die erhöhte Kristallinität der Probe ist anhand der schmalen, intensitätsstarken Reflexe zu erkennen. Der Vergleich der Reflexlagen von Probe und LaF_3 -Referenz (PDF-Nr. [33-704]) zeigt jedoch, dass eine Verschiebung der Probenreflexe zu größeren Beugungswinkeln erfolgt. Diese Verschiebung und die Zunahme dieser

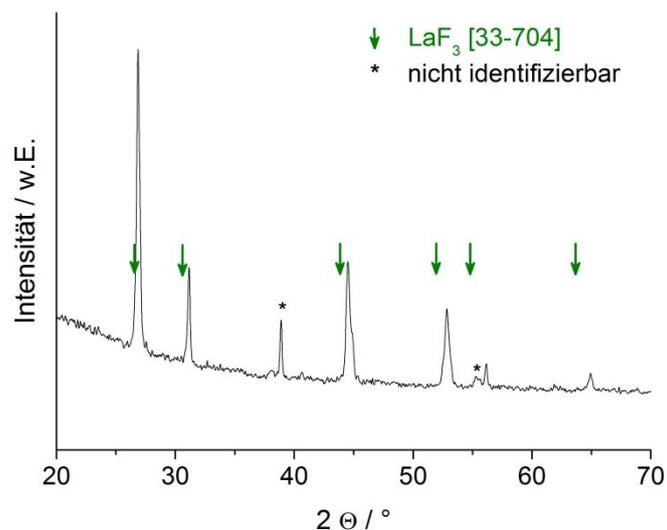


Abbildung 33 Verschiebung der Reflexlagen bei Terbium dotierten LaF_3 :Tb Partikeln gegenüber der Referenzverbindung aus der Literatur

Verschiebung ist ein Hinweis darauf, dass aufgrund der Einbindung der Terbiumkationen die Netzebenenabstände abnehmen. Der Ionenradius von Tb^{3+} ist mit 0.118 nm kleiner als der von La^{3+} (0.130 nm), daher kommt es bei der Dotierung von LaF_3 mit Tb^{3+} zur Kompression des Kristallgitters^[65-66]. Bei kleinen Beugungswinkeln ist die Verschiebung noch sehr gering. Allerdings wird dieser bei höher indizierten Netzebenen vervielfacht und führt damit auch zu einer größeren Verschiebung. Reflexe durch eventuell entstandene Nebenprodukte, wie z.B. $LaOF$ oder La_2O_3 , konnten nicht zugeordnet werden.

Verbesserte Kristallinität sollte auch zu erhöhter Intensität im Emissionsspektrum führen. Abbildung 34 zeigt die Gegenüberstellung der Lumineszenzcharakteristik vor und nach der Temperaturbehandlung. Am Peak des bevorzugtesten Übergangs bei $\lambda=545$ nm ist nur eine geringe Veränderung der Intensität zu verzeichnen. Aufgrund der Temperaturbehandlungen ist davon auszugehen, dass es sich in diesem Fall nicht um partielle Deaktivierung durch Wasser handelt. Zudem deutet die sehr hohe Detektorspannung, die verwendet werden musste, an, dass die Quantenausbeute nur sehr gering ist.

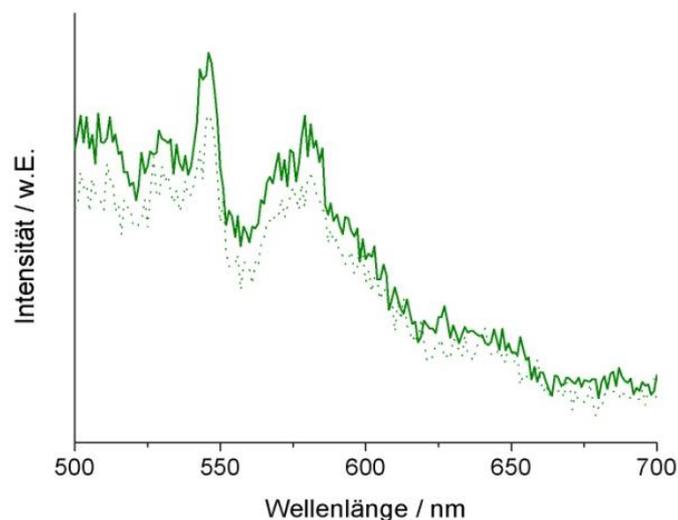


Abbildung 34 Emissionsspektrum der getemperten $LaF_3:Tb$ Partikel im Vergleich mit der wässrigen Dispersion (grün gestrichelt) [Detektorspannung: 800V]

Trotz der Tatsache, dass die entstandenen Partikel nicht gefällt werden konnten, sollten diese für nachfolgende Schichtherstellungen durch einen Phasentransfer hydrophobisiert werden. Da für die Partikel der gleiche Stabilisator wie schon zuvor

bei $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ verwendet worden ist, sollte die Phasentransfermethode adaptiert werden können. Allerdings konnten die Partikel nicht auf diese Weise funktionalisiert werden. Es ist anzunehmen, dass das Problem hierbei die Haftung des Liganden Octylamin auf der Partikeloberfläche war. Die Untersuchung der organischen Phase mittels DLS zeigte keinerlei Partikelgehalt. Die Einstellung des pH-Wertes der $\text{LaF}_3:\text{Tb}$ Dispersion vor der Funktionalisierung führte ebenfalls nicht zum gewünschten Ergebnis.

Es hat sich für die Verbindung $\text{LaF}_3:\text{Tb}$ gezeigt, dass zwar Partikel hergestellt werden konnten, allerdings nur geringe Lumineszenzintensitäten erzielt wurden. Da auch die Hydrophobisierung der Partikel nicht möglich war, musste für die Erzeugung grün lumineszierender Schichten ein Alternativsystem gewählt werden.

5.1.3 $\text{LaPO}_4:\text{Ce,Tb}$

Cer und Terbium dotiertes LaPO_4 ist ein weiterer Vertreter der grün emittierenden Leuchtstoffe, der unter anderem in Fluoreszenzlampen eingesetzt wird. Für die Synthese dieser Verbindung im nanoskaligem Maßstab gibt es bereits einige bekannte Methoden^[67-71], die aufgegriffen werden können. Auf deren Grundlage wurde die Synthese der Partikel für die Mikrowelle abgewandelt. Ziel ist es, eine stabile wässrige Dispersion herzustellen, die ähnlich wie $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ oberflächenmodifiziert werden können, so dass diese im Anschluß in organischen Medien redispergiert werden können.

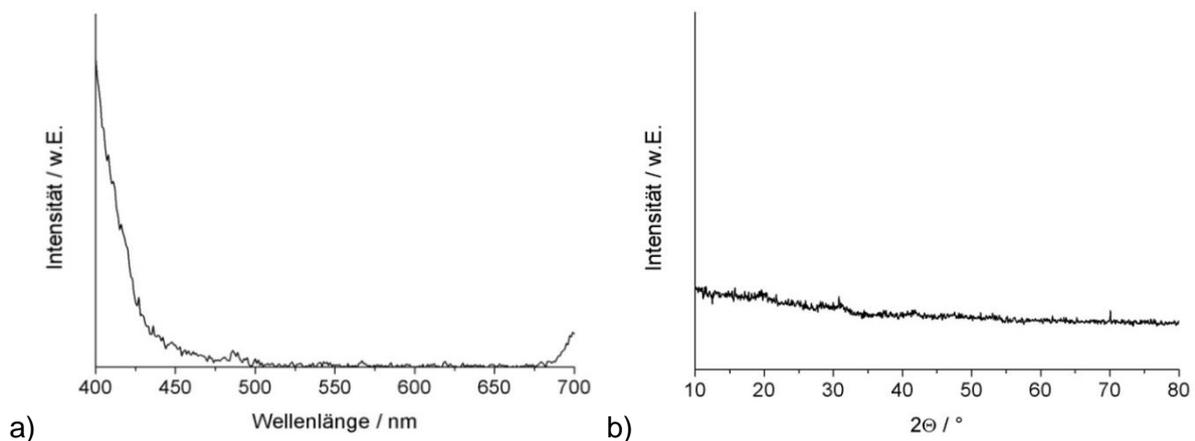
Stabile Dispersionen bzw. die Redispergierung von Partikeln in Lösungsmitteln basieren auf der Verwendung von geeigneten Stabilisatoren, wie zum Beispiel Diacetonalkohol, EDTA oder Zitronensäure (siehe Abbildung 15)^[72-73].

Zunächst wurde Zitronensäure (LaPO_4_001 , LaPO_4_002 , LaPO_4_006 , Tabelle 12) als Stabilisator verwendet analog $\text{YVO}_4:\text{Eu}$, wobei statt Yttrium Lanthan eingesetzt wurde, dotiert mit Cer und Terbium. Als Fällungsmittel wurde Diammoniumhydrogenphosphat bzw. Ammoniumdihydrogenphosphat und Diacetonalkohol verwendet. Im Unterschied zur $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ Synthese entsteht allerdings keine klare, transparente Dispersion. Sofort nach Zugabe der Phosphatlösung bildete sich ein weißer, flockenartiger Niederschlag. Eine Analyse

Tabelle 12 Variation von Syntheseparametern (Stabilisator, Fällungsmittel) zur Herstellung von wässrigen LaPO₄:Ce,Tb Dispersionen

Probe	Stabilisator	Verhältniss Ln:Stabilisator	Fällungs- mittel	Dispersion (Nachweis mittels DLS)
LaPO4_001	Zitronensäure	1:1	(NH ₄) ₂ HPO ₄	x
LaPO4_002	Zitronensäure	1:1	(NH ₄)H ₂ PO ₄	x
LaPO4_003	Zitronensäure	1:1	Na ₅ P ₃ O ₁₀	x
LaPO4_004	Fällungsmittel = Stabilisator	1:1	Na ₅ P ₃ O ₁₀	x
LaPO4_005	EDTA	1:1	(NH ₄) ₂ HPO ₄	x
LaPO4_006	Diacetonalkohol	1:1	(NH ₄) ₂ HPO ₄	x
LaPO4_007	Phosphohexansäure/ Zitrat	1:1.5	(NH ₄) ₂ HPO ₄	✓

mittels DLS nach Zentrifugation zeigte, dass der Überstand keinerlei Partikel erhielt und bei Anregung mit UV-Licht nicht lumineszierte. Die Untersuchung der lumineszenten Eigenschaften (Abbildung 35a) des extrahierten und getrockneten Niederschlags zeigte nicht die erwartete typische, grüne Tb³⁺ Emission. Auch die Analyse des Beugungsmusters (Abbildung 35b) ergab keinen Hinweis, ob es sich bei der gefällten Substanz um LaPO₄:Ce,Tb handelt, da keine auswertbaren Reflexe detektiert werden konnten.

**Abbildung 35** a) Fluoreszenz des Fällungsproduktes LaPO₄_001 und zugehöriges Difraktogramm in b)

Demzufolge ist anzunehmen, dass die Stabilisierung der Partikel nicht optimal war. Daher wurde in weiteren Versuchen der Stabilisator bzw. das Fällungsmittel variiert.

Als Alternative zu Ammoniumphosphatverbindungen wurde als Fällungsmittel Natriumtripolyphosphat verwendet (LaPO₄_003, LaPO₄_004; Tabelle 12). Dieses ist bereits literaturbekannt^[74] und dient neben der Bildung von der gewünschten Verbindung zusätzlich als Stabilisierungsmittel. Allerdings konnten auch damit keine kristallinen, lumineszenten LaPO₄:Ce,Tb Nanopartikel hergestellt werden. Die Analyse mittels Röntgendiffraktometrie des gefällten Produktes zeigte keinerlei Reflexe und auch die bei Anregung der Substanz mit UV-Licht, konnte keine charakteristische Lumineszenz nachgewiesen werden. Die überstehende Lösung zeigte mittels dynamischer Lichtstreuung keine Hinweise auf das Vorhandensein einer Dispersion.

Erst die Verwendung von EDTA für die Komplexierung von La³⁺, Ce³⁺ und Tb³⁺ zeigte einen ersten Unterschied. Die Charakterisierung der überstehenden Lösung zeigte eine deutliche, für Tb³⁺ charakteristische, grüne Emission. Die Analyse der Lumineszenz ist in Abbildung 36 dargestellt. Das Emissionsspektrum ist deutlich durch die Emission des Terbiiums geprägt. Die charakteristische grüne Emission wird durch den Relaxationsprozeß von ⁵D₄ → ⁷F_j hervorgerufen. Allerdings verläuft die

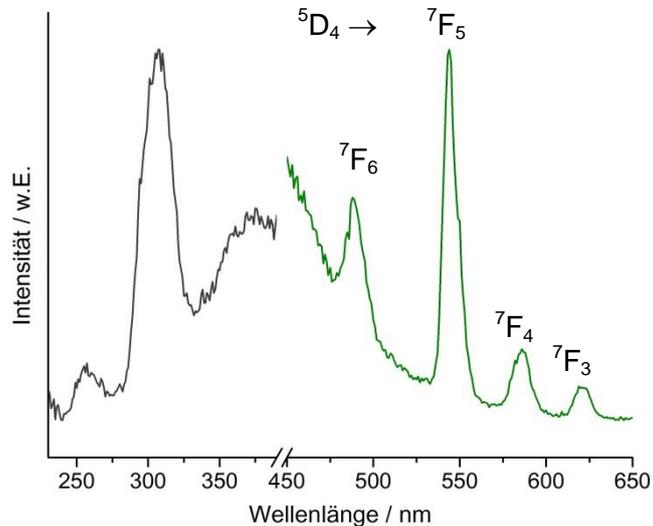


Abbildung 36 LaPO₄_005 mit EDTA als Stabilisator:
Fluoreszenzanregung und –emission der Versuchslösung
(Detektorspannung 700 V; λ_{em} = 544 nm, λ_{ex} = 310 nm)
einer

Anregung der LaPO₄:Ce,Tb Partikel nicht wie erwartet. Normalerweise sollte im Bereich von 250 nm bis 300 nm Banden der Ce³⁺ Absorption zu erkennen sein, die

für $4f-4f5d$ Übergänge verantwortlich sind^[75]. Wie in Kapitel 2.2.1.1 besprochen, wird die Energie durch effektive Ladungsübertragung dann auf Terbium übertragen. Das Maximum der Anregung kann jedoch weder dem Cer noch dem Terbium zugeordnet werden. Durch Untersuchung mit dynamischer Lichtstreuung soll daher nun untersucht werden, ob es sich überhaupt um eine Dispersion handelt (Abbildung 37). Als mittleren hydrodynamischen Durchmesser konnte 220 nm bestimmt werden. Doch da der PDI mit 0,376 sehr hoch ist, kann nicht von einer monodispersen Verteilung gesprochen werden. Abgesehen davon wurde das Messsignal nicht abgeschwächt (Attenuator 11), was sehr deutlich auf einen sehr geringen Partikelgehalt schließen lässt. Es ist daher anzunehmen, dass die Lumineszenzaktivität nicht auf die Bildung des gewünschten Produktes zurückzuführen ist. Gestützt wird diese Vermutung durch die Tatsache, dass eine Fällung der Partikel weder durch Aceton noch durch Ethanol möglich war.

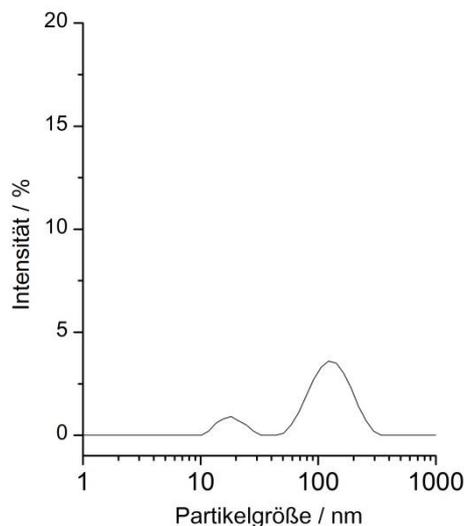


Abbildung 37 Partikelgrößenverteilung einer $\text{LaPO}_4:\text{Ce,Tb}$ Dispersion, stabilisiert mit EDTA (LaPO_4_005 , $d_{\text{Z}} = 219,5 \text{ nm}$ PDI 0,376)

Infolge der spontanen Bildung von Niederschlag nach Zugabe des Fällungsmittels in den bisherigen Versuchen ist anzunehmen, dass die Komplexierung der Kationen in der Vorläuferlösung nicht gut genug war bzw. die gebildeten Nanopartikel unzureichend stabilisiert waren. Das wird vor allem durch thermogravimetrische Untersuchungen belegt. Der Masseverlust bis zur Höchsttemperatur beläuft sich auf nur knapp 9 %, die dem Verlust organischer Bestandteile zuzuschreiben wären.

Daher sollte entweder der Gehalt an Stabilisator erhöht werden, oder ein Gemisch verschiedener Stabilisatoren eingesetzt werden. So wurde in LaPO₄_007 ein Gemisch aus Phosphohexansäure und Zitronensäure verwendet. Die anschließende

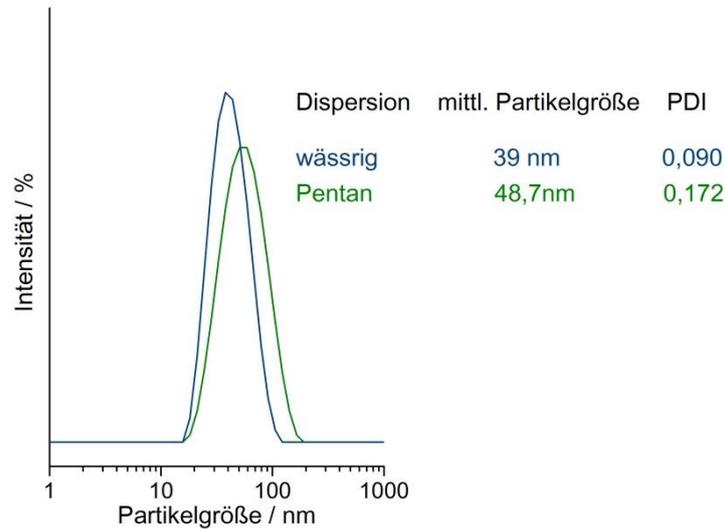


Abbildung 38 Größenverteilung von LaPO₄:Ce,Tb Partikeln in wässriger (blau) und Pentan Dispersion (grün)

Analyse der Reaktionslösung mittels DLS (Abbildung 38) zeigte dispergierte Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 39 nm, frei von Agglomeraten (PDI = 0,090). Allerdings zeigt diese Dispersion bei Anregung mit UV-Licht keinerlei Tb³⁺-

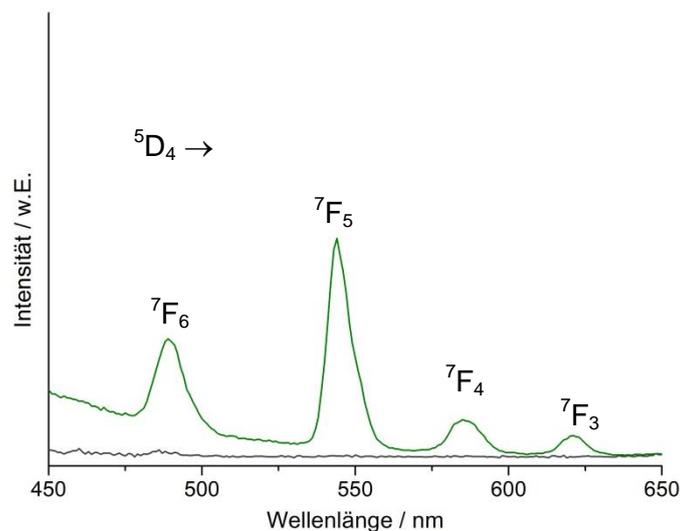


Abbildung 39 Vergleich der Emissionsspektren von LaPO₄:Ce,Tb Partikeln in wässriger Dispersion (grau) bzw. nach Fällung in Pulverform (grün); (Detektorspannung in beiden Fällen 800 V; $\lambda_{\text{ex}} = 270$ nm)

Emissionsbanden (Abbildung 39, grau). Ursache dafür ist die starke Auslöschung durch angelagerte Wassermoleküle, denn die destabilisierten und getrockneten Partikel weisen die charakteristische Tb^{3+} -Emission auf (Abbildung 39, grün).

Genau wie $YVO_4:Eu$ Partikel wurde auch $LaPO_4:Ce,Tb$ mit Octylamin oberflächenfunktionalisiert, um es dispergierbar in organischen Lösungsmittel zu machen. Untersuchungen durch dynamische Lichtstreuung zeigen, dass dieser Transfer mit einer leichten Vergrößerung der Partikel einhergeht und sich auch die Größenverteilung etwas verschlechtert (Abbildung 38). Ursache dafür liegt vermutlich bei erhöhter Menge organischer Reste nach dem Phasentransfer auf der Partikeloberfläche von durchschnittlich ca. 10 %, wie thermogravimetrische Messungen belegen. Die Bestimmung der Kristallitgröße als Vergleich zum hydrodynamischen Durchmesser dagegen ist etwas problematischer. Die bei 70 °C hergestellten Proben sollten laut Literatur^[75] verbreiterte Reflexe von hexagonalem $LaPO_4$ (PDF: 4-635)

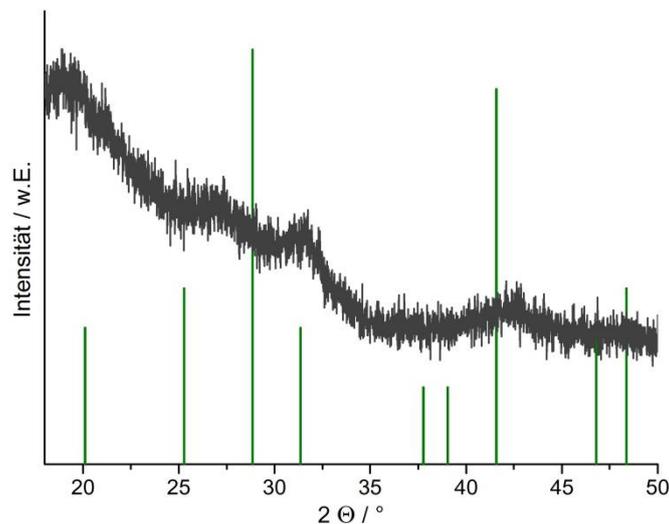


Abbildung 40 Röntgendiffraktogramm hydrophob funktionalisierter $LaPO_4:Ce,Tb$ Partikel im Vergleich zum Beugungsmuster von $LaPO_4$ (PDF: 4-635)

aufweisen. Allerdings sind auch diese Partikel nahezu nicht kristallin, wie das Diffraktogramm in Abbildung 40 zeigt. Daher ist die Auswertung mittels Scherrer-Gleichung nicht durchführbar. Trotz dem geringen Grad an Kristallinität ist Lumineszenz anregbar. Dazu wurde eine 3 Gew.-% Dispersion in Pentan hergestellt und das Anregungs- bzw. Emissionsspektrum aufgenommen (Abbildung 41).

Ersteres wird dominiert durch ein Maximum an der Stelle $\lambda = 270$ nm. Dieser Peak ist der Anregung des zu dotierten Ce^{3+} geschuldet. Trotzdem gibt es auch in dieser Dispersion eine Bande bei 312 nm, die weder durch die Anregung des Cer noch des Terbiums erklärbar ist. Der Emissionsprozess ist geprägt durch die ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_j$ Übergänge des Terbiums. Die direkte Anregung von Tb^{3+} mit UV-Licht ist durch das $f-f$ Übergangsverbot nicht sehr effizient. Cer wirkt nun als Sensibilisator, indem Ce^{3+} sehr effektiv im UV-Bereich durch $4f-5d$ Absorption angeregt werden kann. Ein Energietransfer von Ce^{3+} zu Tb^{3+} ermöglicht dann die beobachtete grüne Emission des Terbiums^[76].

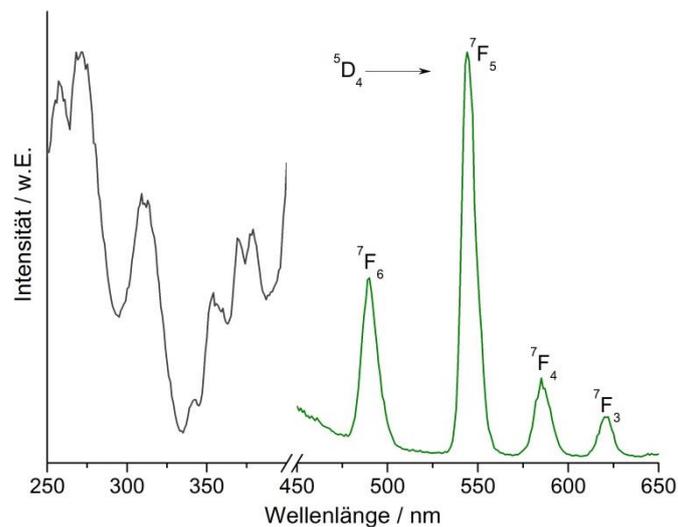


Abbildung 41 Anregungs- (grau) und Emissionsspektrum (grün) einer 3 Gew.-% $\text{LaPO}_4:\text{Ce},\text{Tb}$ (LaPO_4_{007}) Dispersion in Pentan (Detektorspannung 800 V; $\lambda_{\text{em}} = 544$ nm, $\lambda_{\text{ex}} = 270$ nm)

Um das Verhalten der hydrophoben Partikel bei Temperbehandlungen zu untersuchen, wurden diese 1 h bei 600 °C im Ofen an Luft getempert. Neben der Verbrennung der organischen Hülle sollten dann auch charakteristische Reflexe des LaPO_4 mit monoklinem Kristallsystem^[75] im Röntgendiffraktogramm zu erkennen sein. Trotz sehr schwacher Reflexintensitäten des Beugungsbildes der getemperten Probe (Abbildung 42) können die Lagen der Reflexe dem monoklinen LaPO_4 (PDF: 32-493) aus der Literatur zugeordnet werden. Die Auswertung der Kristallitgröße nach der Scherrer-Gleichung ist durch die geringen Reflexintensitäten nicht möglich. Nicht nur die Kristallinität wird durch diesen Temperprozeß gesteigert, sondern aufgrund der Ausheilung von Oberflächendefekten sollte auch die Lumineszenz der

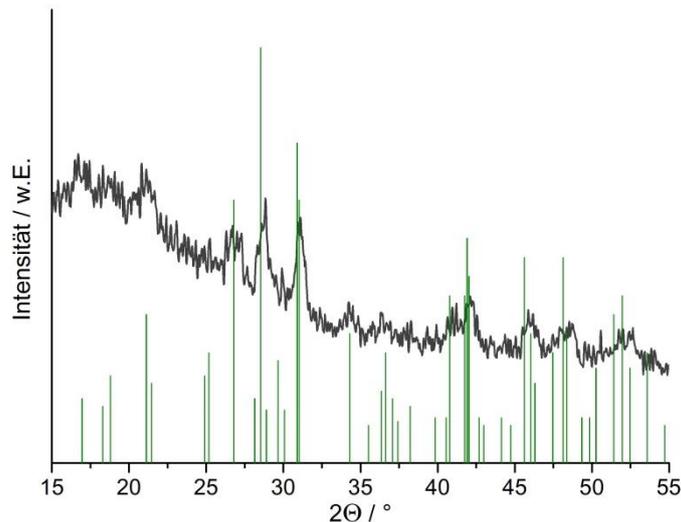


Abbildung 42 Röntgendiffraktogramm von $\text{LaPO}_4:\text{Ce,Tb}$ hydrophob funktionalisiert und 1 h temperiert bei 600 °C , vergleichend dazu das Beugungsmuster von LaPO_4 (PDF: 32-493)

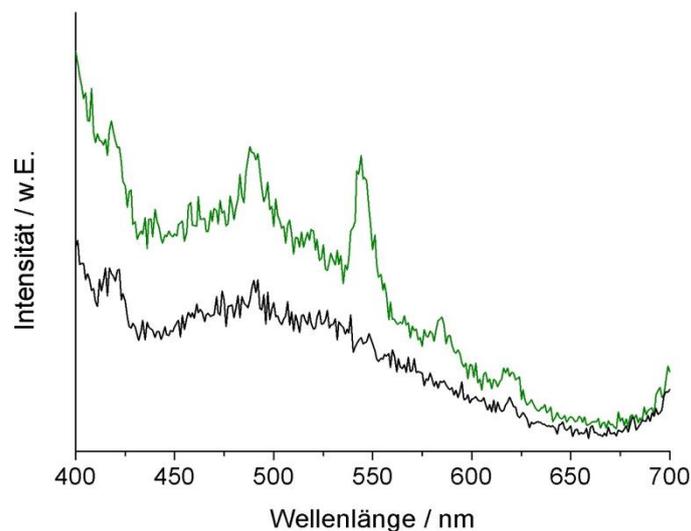


Abbildung 43 Fluoreszenzemission $\text{LaPO}_4:\text{Ce,Tb}$ -Partikeln vor (grün) und nach (schwarz) einer Temperaturbehandlung von 600 °C (Detektorspannung: 800 V ; $\lambda_{\text{ex}} = 270\text{ nm}$)

Partikel steigen. Abbildung 43 zeigt dazu den Vergleich der Fluoreszenzspektren von Partikeln vor und nach der Temperaturbehandlung. Auffällig ist die komplette Auslöschung der Terbiumlumineszenz, gerade am Intensitätsmaximum bei $\lambda = 544\text{ nm}$. Ursache dafür ist die Oxidation des Cer an der Luft von Ce^{3+} zu Ce^{4+} . Durch die Bildung von Ce^{4+} findet keine Energieübertragung mehr von angeregtem Ce^{3+} zu $^5\text{D}_4$ -Zuständen des Terbiums statt, sondern bevorzugt zu strahlungslosen

Übergängen. Abbildung 44 stellt dies schematisch dar^[77-78]. Diese These kann sehr einfach nachgewiesen werden. Die Behandlung der Proben unter reduktiven Bedingungen (1 h bei 600 °C im H₂-Strom) sollte Ce⁴⁺ wieder zu Ce³⁺ reduzieren und so die Lumineszenz wieder aktiviert werden können. Dazu sind die Emissionsspektren von oxidierten und reduzierten Partikeln in Abbildung 45

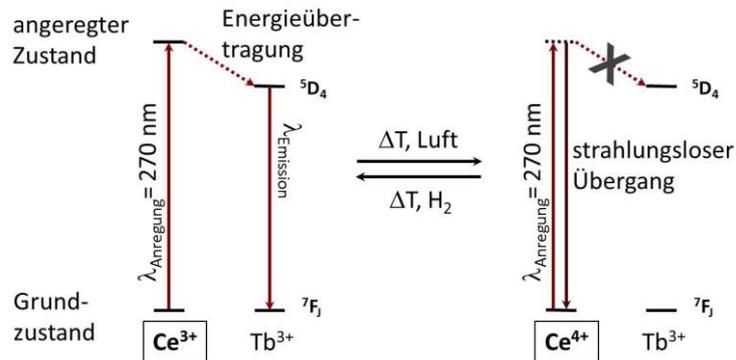


Abbildung 44 Schema zur Energieübertragung des Cer/Terbium in LaPO₄ vor und nach der Oxidation des Cer^[77]

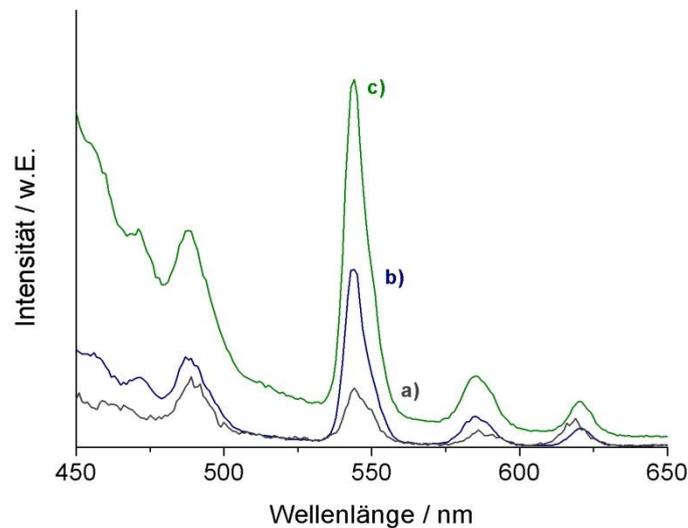


Abbildung 45 Intensitäten der Lumineszenz im Verlauf der Bearbeitungsschritte; b) destabilisierte Partikel, hydrophob funktionalisiert, a) Partikel, getempert bei 600 °C, c) Temperung bei 600 °C im H₂-Strom

gegenübergestellt. Das Emissionsspektrum der unbehandelten Partikel ist blau markiert. Deutlich ist das Maximum an $\lambda = 544$ nm zu erkennen. Die Behandlung der Partikel bei 600 °C an Luft zeigt eine sehr deutliche Verminderung der

Emissionsintensität (graue Kurve), die durch die Bildung von Ce^{4+} zu erklären ist. Die Reduktion im Wasserstoffstrom (grüne Kurve) führt allerdings wieder zu Bildung von Ce^{3+} , so dass die Lumineszenz wieder aktiviert ist. Der Anstieg der Intensität gegenüber der unbehandelten Probe ist auf die bessere Kristallinität zurückzuführen.

Zusammenfassung

Für die Herstellung lumineszenter und transparenter Dünnschichten eignen sich die Partikelsysteme $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ als roter Leuchtstoff und $\text{LaPO}_4:\text{Ce,Tb}$ als grüner Leuchtstoff. Beide Systeme können als hydrophob funktionalisierte Nanopartikel in organischen Lösungsmitteln dispergiert werden und bilden Dispersionen frei von Agglomeraten.

5.2 Lumineszente, dünne Schichten

Die in Kapitel 5.1 vorgestellten Partikelsysteme $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ und $\text{LaPO}_4:\text{Ce,Tb}$ eignen sich aufgrund ihrer hydrophoben Stabilisation sehr gut dazu, in organischen Lösungsmitteln dispergiert zu werden. Damit lassen sich für Beschichtungsprozesse Dispersionen anfertigen, mit denen homogene und dünne Schichten erzeugt werden können. Die Herstellung und Charakterisierung dieser Schichten soll im Folgenden diskutiert werden.

5.2.1 $\text{YVO}_4:\text{Eu}$

Dünne und homogene Schichten auf Glassubstraten lassen sich durch verschiedenste Methoden, wie z.B. Tauschbeschichtung oder Aufschleudern erzeugen. Beides sind Prozesse, die häufig verwendet werden, allerdings ganz unterschiedliche Vor- und Nachteile besitzen. Ersterer ist geeignet, wenn viel Beschichtungslösung zur Verfügung steht. In einem Gefäß wird die Beschichtungslösung vorgelegt und das Substrat darin eingetaucht. Anschließend wird es mit konstanter Geschwindigkeit herausgezogen. Damit lassen sich sehr einfach große Flächen homogen beschichten. Ist jedoch nur wenig Beschichtungsmaterial vorhanden, ist die Beschichtung durch Aufschleudern besser geeignet. Dabei wird die Dispersion auf ein Substrat getropft, welches hinterher mit konstanter Geschwindigkeit sehr schnell gedreht wird. In diesem Fall ist wesentlich weniger Material nötig, allerdings ist man bei dieser Methode auf eine gewisse Substratfläche beschränkt. Da bei der Erzeugung der $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ -Filme jeweils nur wenige ml der Nanopartikeldispersionen zur Verfügung stehen, eignet sich die Beschichtungsmethode durch Aufschleudern am besten.



Abbildung 46 Beschichtung von Glas mit $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ Nanopartikeln aus einer THF Dispersion

Die Herstellung dünner Schichten von $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ erfolgte über Filmbildung mittels Aufschleudern und anschließende Temperaturbehandlung bei 600 °C für 10 min, um organische Bestandteile zu entfernen. Als Substrat wurde in allen Fällen alkaliarmes Spezialglas verwendet. Die Benetzung von Glas mit wässrigen Dispersionen ist jedoch sehr schlecht, da der Kontaktwinkel sehr groß ist. Demzufolge wird ein Großteil der Probe wieder heruntergeschleudert und die verbleibende dünne Schicht reißt auf. Es müssen also Dispersionen verwendet werden, die auf Glas eine bessere Filmbildungscharakteristik aufweisen. Organische Lösungsmittel sind dafür besser geeignet. Die phasentransferierten Partikel lassen sich sehr gut redispergieren und bilden transparente homogene Schichten (Abbildung 46).

Als Dispergierungsmittel sollte ein Lösungsmittel verwendet werden, welches nicht zu schnell verdampft, damit es nicht schon vor dem Schleuderprozess zu unregelmäßiger Schichtbildung kommt. Dementsprechend ist Pentan nicht geeignet. Mit 36 °C ist der Siedepunkt des Lösungsmittels sehr niedrig und der Dampfdruck bei Normaltemperatur (20 °C) mit 573 mbar sehr hoch. Dagegen ist Tetrahydrofuran besser geeignet. Dessen Siedepunkt liegt mit 66 °C höher und der Dampfdruck ist deutlich geringer (200 mbar). Damit kann garantiert werden, dass die Konzentration der Dispersion vor dem Schleuderprozess nicht verändert wird, aber nach der Filmbildung das Dispergiermittel infolge der dünnen Schicht schnell verdampft.

Um möglichst viel Leuchtstoff als dünne Schicht auf das Substrat aufzutragen, sollten die Dispersionen möglichst hoch konzentriert werden. Allerdings haben Versuche gezeigt (Tabelle 13), dass es eine Konzentrationsgrenze gibt, ab der die dünnen

Tabelle 13 Untersuchung der Dispersionskonzentration bezüglich Homogenität der Filmbildung

Konzentration der Dispersion [Gew.-%]	Homogenität der Schicht
1	✓
2	✓
3	✓
4	Rissbildung
5	Rissbildung

Schichten zu Rissbildung neigen. Zu dieser Rissbildung kann es kommen, wenn die aufgetragenen Schichten zu dick sind. Während der Temperaturbehandlung nach dem Schleuderprozess werden organische Bestandteile von der Oberfläche der Partikel entfernt. Bei zu hoher Partikelkonzentration können die flüchtigen Bestandteile allerdings schlecht durch die dicke Schicht entweichen, so dass es zum Aufreißen der Schicht kommt. Bei geringer konzentrierten Dispersionen bis zu 3 Gew.-% ist das nicht der Fall. Demzufolge sollten die verwendeten Leuchtstoffdispersionen eine Konzentration von 3 Gew.-% nicht überschreiten.

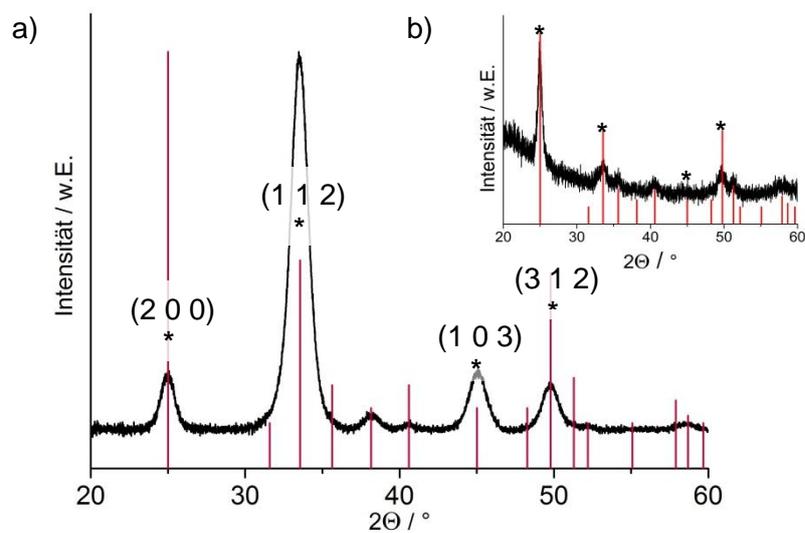


Abbildung 47 Diffraktogramm eines a) $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ Dünnsfilms (8 Schichten auf Glas) und b) $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ Nanopartikel (getempert bei 600 °C für 1 h) im Vergleich zur Literatur (PDF-Nr.: [17-341])

Die angesprochene Temperaturbehandlung hat neben der Entfernung der organischen Komponenten natürlich auch eine verbesserte Kristallisation der dünnen Schichten zur Folge. Um das mit Röntgendiffraktometrie nachverfolgen zu können, ist die Standardmethode, in der die Probe in Transmissionsstellung angebracht ist, nicht verwendbar. Die Schichten sind so dünn auf das Substrat aufgebracht, dass kein Signal detektierbar wäre. Daher müssen die Schichtproben in Reflexionsstellung untersucht werden. Das Diffraktogramm eines Glassubstrates, welches achtmal mit 3 Gew.-% $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ Dispersion beschichtet wurde, ist in Abbildung 47a dargestellt. Im Vergleich dazu ist gleichzeitig das Diffraktogramm von $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ Nanopartikeln abgebildet (Abbildung 47b), welche als Pulver 1 h bei 600 °C getempert wurden. Neben verbesserter Kristallinität in beiden Fällen aufgrund der

Temperaturbehandlung kommt es auch zu einer Veränderung der Intensitäten der Reflexe. Besonders die Intensitätsverhältnisse der (1 1 2) und (1 0 3) Netzebenen der $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ Schicht sind auffällig. Das wäre typisch für anisotropes Kristallwachstum bzw. orientiertes Schichtwachstum. Allerdings konnte das weder mit REM Abbildungen noch Rietveld Verfeinerung nachgewiesen werden. Eine weitere Möglichkeit wäre eine Abbildung des Dünnschichtprofils mittels Transmissionselektronenmikroskopie. Dazu muss von einem beschichteten Substrat mittels Ionenfeinstrahlanlage ein Querschnitt hergestellt werden. Allerdings ist das im Fall der $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ Filme auf Glassubstraten nur mit einmal beschichteten Proben möglich gewesen, da sich bei mehr als einer Schicht das Material vom Substrat trennte. Abbildung 48 zeigt eine Lamelle eines Schichtquerschnittes von Glas, beschichtet mit $\text{YVO}_4\text{:Eu}$. Durch Analyse mit energiedispersiver

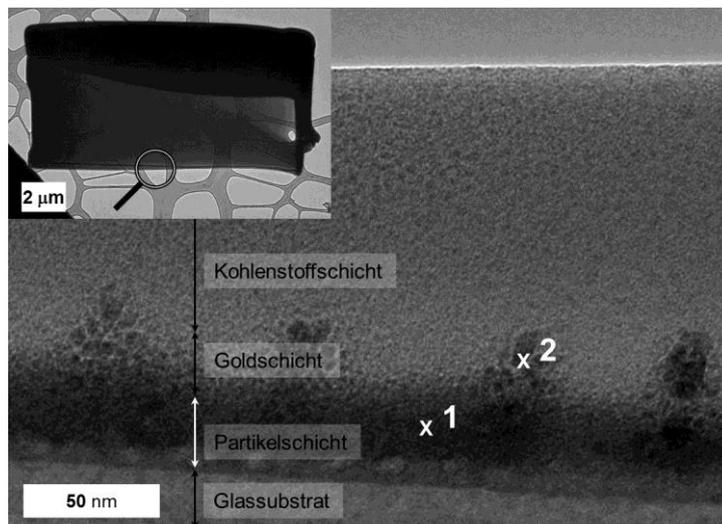


Abbildung 48 TEM Aufnahme eines Dünnschichtprofils (eine $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ Schicht); Nachweis von $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ ($\times 1$) und Gold ($\times 2$) via EDX Messungen

Röntgenspektroskopie (EDX) konnten die Elemente Yttrium, Vanadium und Gold eindeutig in der Schicht nachgewiesen werden. Gold wurde aufgesputtert, um die Leitfähigkeit der Oberfläche zu erhöhen. Mit dem Nachweis der Anwesenheit von Yttrium und Vanadium kann in Verbindung mit den Ergebnissen aus der Röntgendiffraktometrie davon ausgegangen werden, dass es sich um eine YVO_4 Schicht handelt. Allerdings ist auch auf dieser Abbildung kein anisotropes Kristallwachstum erkennbar.

Da die hergestellten Schichten in sehr geringen Schichtdicken erzeugt werden, wird die Transmission des Substrates nur teilweise vermindert. Durch UV/VIS Spektroskopie (Abbildung 49) soll nun untersucht werden, in wieweit mit steigender Schichtzahl, die Durchlässigkeit für Licht des sichtbaren Spektralbereiches

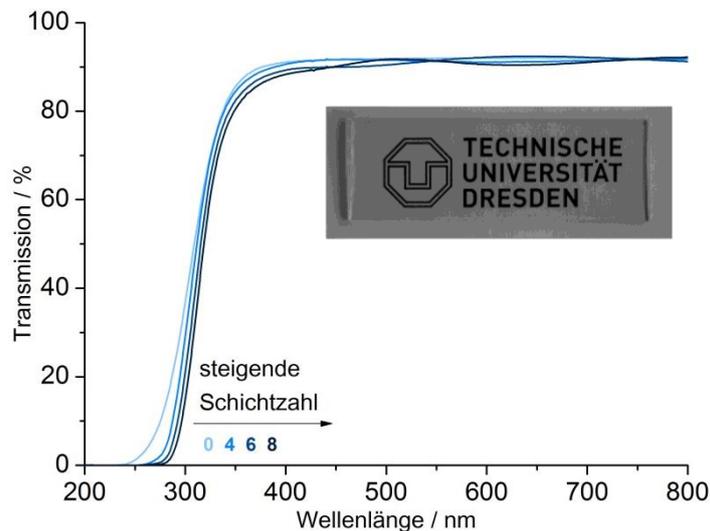


Abbildung 49 Transmission der Glassubstrate mit steigender Schichtzahl $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ auf alkaliarmen Substratglas (pro Schicht wird jeweils eine 3 Gew.-% Dispersion verwendet)

vermindert wird. Dazu wurden auf Substratglas die Schichten nacheinander aufgebracht und die Transmission im Bereich von 200 nm bis 800 nm bestimmt. Mit steigender Schichtzahl ist eine leichte Rotverschiebung um ca. 1,5 nm der Absorptionkante gegenüber dem unbeschichteten Substrat zu beobachten. Die Verschiebung verläuft dabei linear mit steigender Schichtzahl bis zu 320 nm für achtmal beschichtete Substrate. Die Absorption der Leuchtstoffschichten im sichtbaren Bereich ist dagegen sehr gering, so dass die Transmission nur geringfügig gegenüber der Referenz beeinträchtigt wird. Dabei wird der höchste Transmissionsverlust mit 2,2 % bei 628 nm gegenüber der Referenz (92,6 %) durch acht Schichten YVO_4 verursacht. Dieser geringe Wert ist vernachlässigbar klein, so dass festgestellt werden kann, dass durch die Beschichtung kaum Streuverluste entstehen und die funktionalisierten Substrate eine hohe Transparenz aufweisen (Vergleich mit Foto in Abbildung 49).

Abgesehen von der sichtbaren Transparenz der Substrate sollte mit steigender Schichtzahl auch die Lumineszenzintensität zunehmen. Dazu wurde eine Reihe von Fluoreszenzspektren aufgenommen, die in Abbildung 50 dargestellt sind.

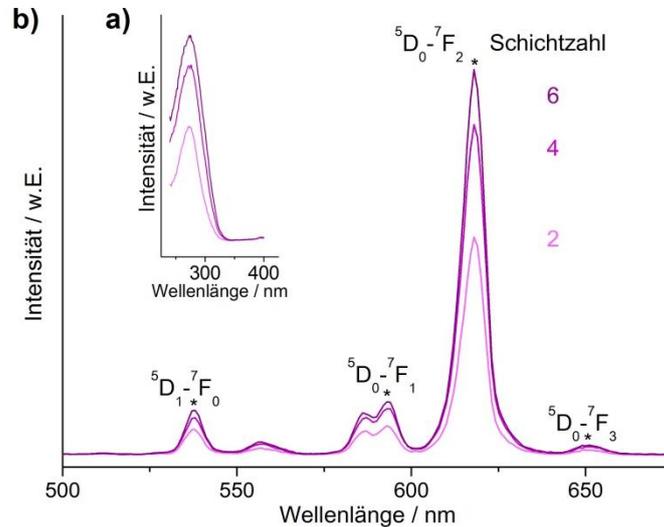


Abbildung 50 Lumineszenzspektren $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ beschichteter Substrate mit variierender Schichtzahl (a): Anregung mit $\lambda_{em}=618\text{nm}$; b): Emission bei $\lambda_{ex}=275\text{nm}$)

Die bereits in Kapitel 2.2.1.1 und 5.1.1 typischen Banden der Eu^{3+} -Emission sind mit dem Emissionsmaximum bei 618 nm nachweisbar. Das Anregungsspektrum in Abbildung 50a zeigt, dass die Absorption über VO_4^{3-} verläuft, da das Maximum der Anregung bei 275 nm liegt und die Absorption durch Eu^{3+} eher im Bereich von 200 nm bis 250 nm lokalisiert wäre^[17]. Durch die effektive Absorption des Vanadations, konnte keine Absorption durch Eu^{3+} festgestellt werden. Die Spektren zeigen deutlich eine Zunahme der Lumineszenzintensität mit steigender Schichtzahl, die allerdings nicht linear ist. Das ist mit der Schichtdicke zu erklären. Zunächst sind die Schichten noch durchlässig für das gesamte Anregungslicht, so dass ein Teil dessen nicht absorbiert wird (Schichtzahl = 2). Je mehr Schichten allerdings aufgetragen werden und die Schichtdicke zunimmt, desto mehr Anregungslicht kann absorbiert werden. Das erfolgt so lange, bis die komplette Leuchtstoffschicht zu dick ist, als dass das Anregungslicht komplett durchdringt. Dann steigt die Lumineszenzintensität nicht mehr an, sondern bleibt konstant. Im Fall der $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ Schichten ist die Grenze mit 6 Schichten erreicht.

Die zugehörige Quantenausbeute der unterschiedlichen Schichtzahlen steigt gleichfalls leicht an (Tabelle 14), da die Temperaturbehandlungszeiten jeweils etwas länger sind und daher die Schichten besser auskristallisiert sind. Letzlich weist ein sechsmal beschichtetes Glassubstrat eine Quantenausbeute von 22,9 % auf.

Tabelle 14 Bestimmung der Quantenausbeute bei verschiedener Schichtzahl (Referenz ist jeweils das unbeschichtete Substrat)

Schichtzahl	Quantenausbeute
2	17,1 %
4	20,8 %
6	22,9 %

Wie gerade diskutiert wurde, ist die Lumineszenzintensität unter anderem abhängig von der Schichtdicke. Um diese bei dünnen Filmen bestimmen zu können, eignet sich unter anderem die Ellipsometrie. Dabei werden Materialeigenschaften wie Brechungsindex und Schichtdicke über die Änderung des Polarisationszustands von Licht bei Reflexion an der Probe bestimmt. Laut Literatur sollte YVO_4 einen Brechungsindex von etwa $n_{532\text{nm}} \sim 2,1(1)^{[79]}$ aufweisen. Allerdings zeigt der Vergleich mit Proben unterschiedlicher Schichtanzahlen (Abbildung 51) deutliche Abweichungen von diesem Wert. Grund dafür ist die Art der Auswertung der ellipsometrischen Messungen und die Dünnschicht selbst. Die Analyse des Brechungsindex bzw. der Schichtdicke erfolgt über Modelle. Im Fall der YVO_4 -Schichten wurde das Modell einer kompakten Schicht verwendet. Wie spätere Abbildungen im Rasterelektronenmikroskop aber zeigen werden, sind die Schichten teilweise porös. Daher kommt es hier zu einem systematischen Fehler, dessen Einfluss mit Schichtanzahl zunimmt. Daher ist für die größte Schichtzahl (8 Schichten) auch der geringste Brechungsindex von 1,429 zu verzeichnen. Die entsprechenden Werte der Schichtdicken sind in Tabelle 15 dargestellt. Erwartungsgemäß steigt mit der Anzahl der Beschichtungen die Schichtdicke bis 467 nm für 8 Schichten an. Allerdings ist der Anstieg nicht linear, was eventuell auf den systematischen Fehler zurückzuführen ist. Im Vergleich dazu sind die Ergebnisse der REM Untersuchungen gegenübergestellt. Ein achtmal beschichtetes Substrat weist hier eine 479 nm dicke $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ -Schicht auf. Allerdings sind die

Bestimmungen mittels REM beschränkt auf kleine Abschnitte, die untersucht werden. Daher können diese auch nicht als Mittelwert für die gesamte Probe angenommen werden. Die Übereinstimmung beider Methoden kann demzufolge auch zufällig sein und sollte deshalb kritisch betrachtet werden.

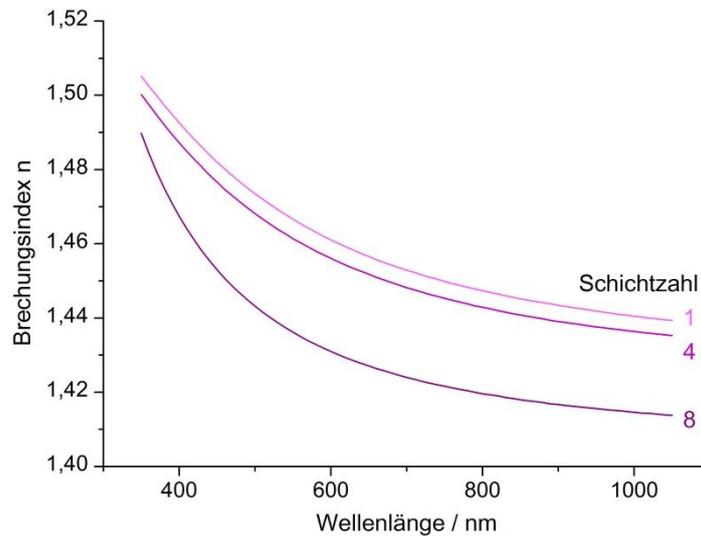


Abbildung 51 Einfluß der Schichtzahl auf den Brechungsindex von $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ -Schichten (ellipsometrische Messung)

Tabelle 15 Schichtdickenbestimmung mittels Ellipsometrie im Vergleich zu Ergebnissen aus REM Abbildungen

Schichtanzahl n	Schichtdicke [nm]	
	Ellipsometrie	REM
1	70	110
4	204	215
8	467	479

Verhalten der Schichten bei Temperaturbehandlungen

Genau wie bei der Charakterisierung der nanopartikulären $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ Pulverproben, sollten die Schichten mit steigender Temperatur einer verbesserten Kristallisierung unterliegen. Durch den Vergleich der Lumineszenzspektren Abbildung 52a und der Röntgendiffraktogramme in Abbildung 52b kann das bestätigt werden. Anhand der Zunahme der Lumineszenzintensität der Emission bei 618 nm kann die Kristallisation

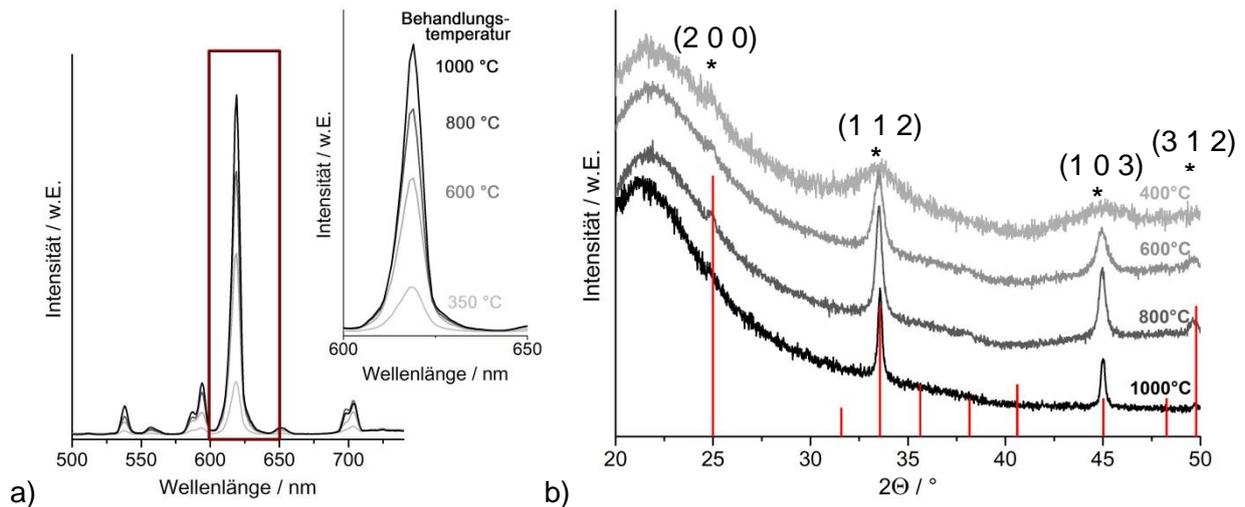


Abbildung 52 Vergleich der Lumineszenzspektren a) und Diffraktogramme b) von $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ beschichteten Quarzglassubstraten behandelt bei unterschiedlichen Temperaturen (je sechsmal Beschichtung mit 3 Gew.-% Dispersion)

verfolgt werden. Zunächst ist nur eine sehr niedrige Intensität bei 350 °C zu verzeichnen. Bei dieser Temperatur konnte die organische Hülle noch nicht komplett verbrennen. Zwischen 350 °C und 600 °C kommt es dann zu einem sprunghaften Anstieg der Emissionsintensität, welche dann noch weiter bis 1000 °C zunimmt. Parallel dazu ist die Zunahme der Kristallinität anhand der schmaler werdenden Reflexe der (1 1 2) und (1 0 3) Netzebenen zu verfolgen. Die auftretende Umkehr der Intensitätsverhältnisse der Reflexe sind bereits zu Beginn dieses Abschnittes diskutiert worden.

Trotz der Kristallisation weisen die Filme eine sehr glatte Oberfläche auf. Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen haben gezeigt, dass bei 600 °C getemperte Proben eine mittlere Rauigkeit von 3,32 nm besitzen und diese bis 1000 °C nur auf 4,45 nm ansteigt. Abbildungen durch Rasterelektronenmikroskopie können das für ausgesuchte Abschnitte bestätigen. Die Querschnitte der Schichten zeigen keine bis kaum Agglomerate (Abbildung 53a-h). Gleichzeitig ist anhand der Oberflächenabbildungen sehr gut das Wachstum der Partikel zu beobachten. Bis 600 °C (Abbildung 53d) ist kaum ein Wachstum der Partikel zu erkennen. Ab 700 °C ist dann aber erkennbar, dass die Partikel agglomerieren. Dabei kommt es allerdings nicht zum Verdichten der Schicht, sondern zur Ausbildung größerer Poren und Kanäle (Abbildung 53f). Die Abbildung der Schichtquerschnitte lässt eine Bestimmung der Schichtdicken zu. Diese sind in Abhängigkeit von der Behandlungstemperatur in Tabelle 16 zusammen mit dem Kohlenstoffgehalt

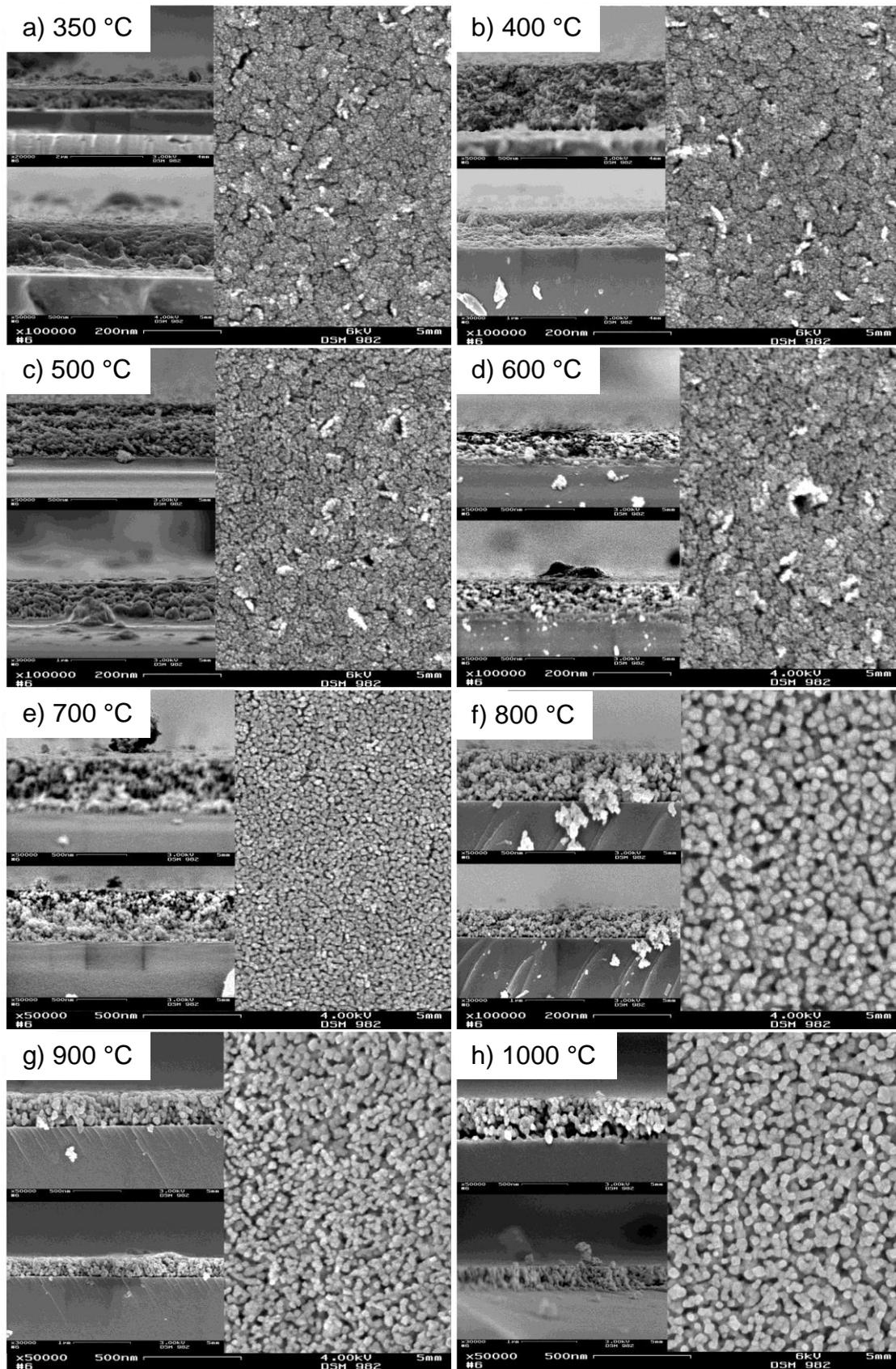


Abbildung 53 REM Aufnahmen von $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ Schichten auf Substratglas: a)–h) Veränderung der Schichtoberflächen und Schichtquerschnitte im Zusammenhang mit der Sintertemperatur

dargestellt. Betrachtet man die Entwicklung der Schichtdicke über die steigende Temperatur, so ist ein Trend erkennbar. Bis ca. 600 °C nimmt die Schichtdicke ab, um dann wieder bis 1000 °C anzusteigen. Grund für die Zunahme der Schichtdicke von 600 °C bis 1000 °C könnte dabei eventuell das Wachstum der Kristallite ohne gleichzeitiges Verdichten zu einer kompakten Schicht sein. Gleichzeitig konnten mittels EDX die Kohlenstoffgehalte der Schichten bestimmt werden. Aufgrund der Verbrennung von organischen Resten ist zu vermuten, dass erhebliche Anteile an diesem Material zurückgeblieben sind. Erwartungsgemäß nimmt der Gehalt mit steigender Temperatur ab, da die Verbrennung vollständiger verläuft. Während bei 350 °C noch 23,52 Gew.-% nachweisbar sind, sind es bei 1000 °C nur noch 8,49 Gew.-%. Dieser Verlauf sollte jedoch nur als Trend gesehen werden, da Kohlenstoff aufgrund seiner geringen Masse nur ungenau bestimmt werden kann.

Tabelle 16 Zusammenhang zwischen Behandlungstemperatur, Schichtdicke und Kohlenstoffgehalt (aus EDX Analyse) der Schichten (Substrat: Quarzglas; sechsmal Beschichtung mit 3 Gew.-% YVO₄:Eu Dispersion in THF)

Probe	Schichtdicke	C-Gehalt (EDX bei 4 kV, Eindringtiefe ca. 0.4µm) [Gew.-%]
350°C	470,7	23,52
400°C	734,6	15,63
500°C	602,7	11,90
600°C	356,6	10,08
700°C	538,5	11,65
800°C	531,3	9,51
1000°C	506,4	8,49

Weitere Optische Eigenschaften

Bei der Bestrahlung der Leuchtstoffschichten mit UV-Licht kommt es zu einem unerwünschten Effekt. Die Lumineszenzintensität der YVO₄:Eu-Schicht nimmt ab (Abbildung 54a). Bestrahlt man die Schichten etwa 30 min intensiv mit UV-Licht, so nimmt die Lumineszenz um ca. 0,3 % ab. Der Effekt der Ausbleichung (Auslöschung der Lumineszenz) ist noch nicht komplett erforscht. Es wird vermutet, dass die

Abnahme der Lumineszenz durch die UV-Strahlung verursacht wird^[80-81]. Dabei kann es durch Reduktion der V^{5+} -Ionen des Vanadats zu V^{4+} Ionen kommen, wobei Sauerstoff Leerstellen entstehen, die zur Auslöschung der Lumineszenz führen. Es hat sich gezeigt, dass dieser Prozeß reversibel ist. Nach Lagerung an Luft ohne UV-Bestrahlung nimmt die Lumineszenzintensität wieder ihren ursprünglichen Wert an (Abbildung 54b). Das würde diese gerade beschriebene These stützen. Der Luftsauerstoff ist demzufolge in der Lage, die V^{4+} -Ionen wieder zu V^{5+} -Ionen zu oxidieren.

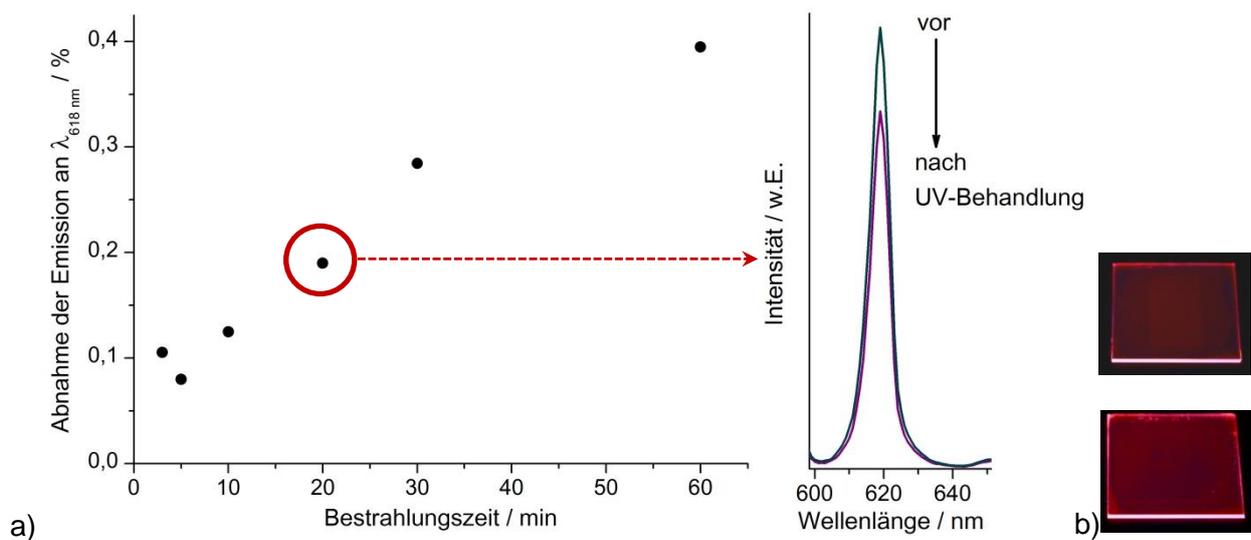


Abbildung 54 a) Minderung der Lumineszenzemission durch UV-Strahlung (Vergleich anhand der Emissionsbande bei $\lambda = 618\text{ nm}$); b) reversible Ausbleichung: durch Kontakt mit Sauerstoff steigt die Lumineszenz wieder

5.2.2 $\text{LaPO}_4:\text{Ce,Tb}$

Neben der Erzeugung transparenter, rot emittierender Schichten mit $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ können mit den in Kapitel 5.1.3 hergestellten $\text{LaPO}_4:\text{Ce,Tb}$ Partikeln grün emittierende Schichten erzeugt werden. Analog zum System $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ wurden 3 Gew.-% Dispersionen in THF hergestellt, um Glassubstrate zu beschichten. Auf diese Weise angefertigte Substrate zeigen schon optisch eine hohe Durchlässigkeit für sichtbares Licht und homogene Dünnschichtbildung (Abbildung 55).

Genau wie die $\text{LaPO}_4:\text{Ce,Tb}$ Partikel ist auch bei diesen Dünnschichten die Charakterisierung mittels Röntgendiffraktometrie eher schwierig (Abbildung 56).



Abbildung 55 Glassubstrat, beschichtet mit 6 Schichten $\text{LaPO}_4\text{:Ce,Tb}$

Oberhalb von $100\text{ }^\circ\text{C}$ sollte das LaPO_4 mit monoklinem Kristallsystem kristallisieren^[49, 75], grün hervorgehoben in Abbildung 56. Es ist zwar zu erkennen, dass einige markante Reflexe angedeutet sind, z.B. bei $2\Theta = 28,5^\circ$; $30,9^\circ$ und $41,9^\circ$, allerdings ist die Intensität zu gering, um daran eindeutig die Bildung von LaPO_4 belegen zu können. Auch die Bestimmung der Kristallitgröße ist nicht möglich.

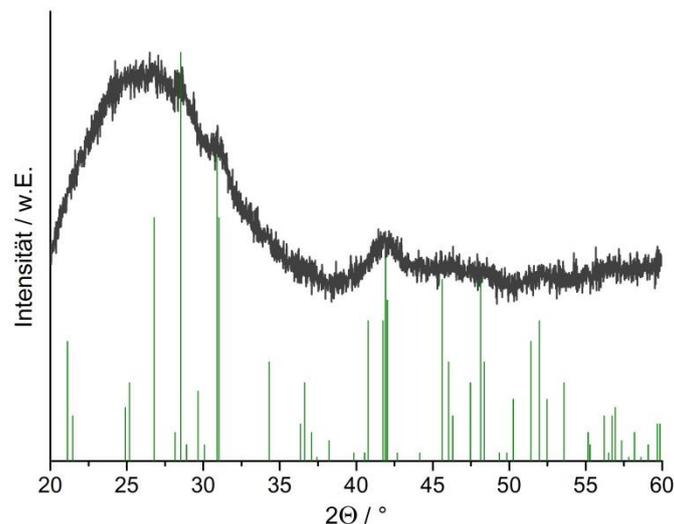


Abbildung 56 Röntgendiffraktogramm von sechsmal beschichteten $\text{LaPO}_4\text{:Ce,Tb}$ Glassubstraten im Vergleich zum Beugungsmuster von LaPO_4 (32-493)

Dass es sich trotz dessen um einen $\text{LaPO}_4\text{:Ce,Tb}$ Dünnschichtfilm handelt, soll nun die Lumineszenzcharakteristik zeigen. Wie schon in partikulärer Form, sollten diese sichtbares grünes Licht nach Anregung mit UV-Strahlung emittieren. Dabei ist jedoch auch hier darauf zu achten, dass es zur Oxidation des Cers kommt und der Abschwächung der Lumineszenzintensität. Ein Vergleich, wie sich die Schichten bei den verschiedenen Behandlungsschritten verhalten, ist in Abbildung 57 dargestellt. Zunächst wurden die Schichten auf ein Glassubstrat aufgetragen und bei

Raumtemperatur an Luft getrocknet. Dabei bilden sich klare, dünne Filme, welche eine grüne Lumineszenz aufweisen (Abbildung 57, hellgrüne Kurve; Foto Schicht a). Die typische Terbiumlumineszenz ist deutlich anhand des Maximums an $\lambda = 544 \text{ nm}$ zu erkennen. Um die organischen Reste entfernen zu können, müssen allerdings

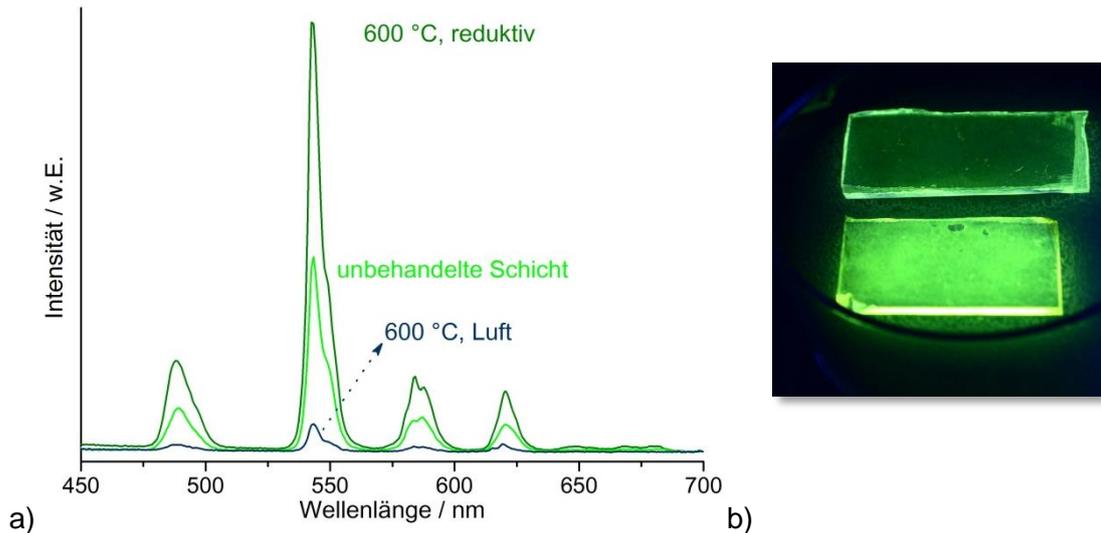


Abbildung 57 a) Beeinflussung der Lumineszenz durch die einzelnen Bearbeitungsschritte: Tempern bei 600 °C führt zunächst zur Auslöschung (hellgrün zu blau); anschließende reduktive Temperung bei 600 °C aktiviert Lumineszenz wieder (blau zu dunkelgrün) b) Fotografie der Schichten: oben vor und unten nach reduktiver Behandlung

die Schichten getempert werden, was zur Auslöschung der Lumineszenz führt (Abbildung 57, blaue Kurve). Dieser Prozess wurde schon bei Temperaturbehandlungen der Partikel beobachtet und ist auf die Oxidation des Cers zurückzuführen (siehe dazu Abbildung 44). Dieser Vorgang ist reversibel und kann durch tempern im Wasserstoffstrom Cer wieder reduzieren, so dass die Lumineszenz wieder aktiviert ist (Abbildung 57, dunkelgrüne Kurve). Quantitativ ausgedrückt, besitzen die sechsmal beschichteten Substrate eine Quantenausbeute von 7,7 %, direkt nach Auftragung der Schichten. Oxidation bei 600 °C reduziert diese bis auf 1,7 %. Durch anschließende Behandlung im Wasserstoffstrom kann eine Quantenausbeute der Schichten von 26,1 % erreicht werden.

Die Transmission der Substrate wird durch die Beschichtungen im sichtbaren Wellenlängenbereich kaum beeinflusst. Eine Reihe auf Boro-Aluminosilikat Glas

aufgebrachter $\text{LaPO}_4:\text{Ce,Tb}$ Schichten ist in Abbildung 58 dargestellt. Verglichen werden Glassubstrate mit einem leeren Substrat, die zweimal, viermal und sechsmal mit Leuchtstoff beschichtet wurden. Im sichtbaren Bereich von 400 nm bis 800 nm sind kaum Streuverluste sichtbar. Lediglich die Absorptionskante bei 300 nm verschiebt sich wenige nm zu höheren Wellenlängen mit steigender Schichtzahl.

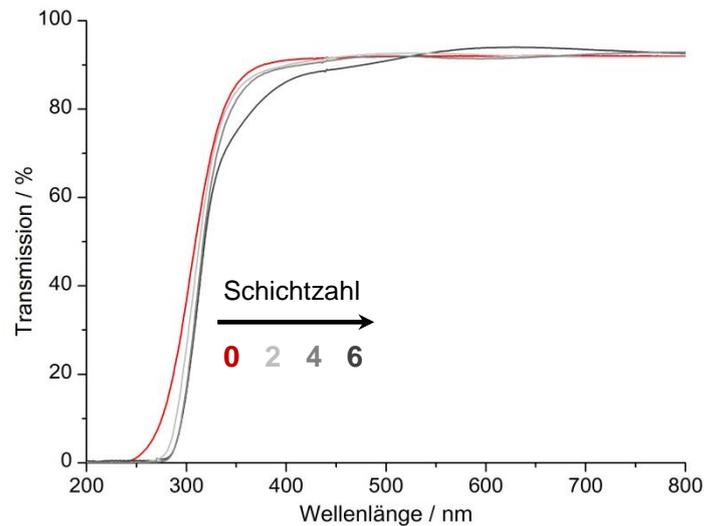


Abbildung 58 Vergleich der Transmission von Glassubstraten mit steigender Schichtzahl $\text{LaPO}_4:\text{Ce,Tb}$ (rot – Referenz, grau – Substrat mit Probe)

Zusammenfassung

Ziel war es, lumineszente und transparente Schichten für den Bau einer Gasentladungslampe zu generieren. Mit $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ Nanopartikeln ist das sehr gut gelungen. Die Beschichtung der Substrate erfolgte nahezu ohne Transmissionsverluste, so dass ein achtmal beschichtetes Substrat mindestens ca. 90 % des sichtbaren Lichtes durchlässt. Dabei weisen die Schichten eine Quantenausbeute bis zu 22,9 % auf und zeigen die für Eu^{3+} charakteristische rote Emission nach Anregung mit UV-Strahlung. Grün emittierende Schichten sind mit $\text{LaPO}_4:\text{Ce,Tb}$ Partikeln erzeugt worden. Neben hoher Transparenz weist auch dieses Schichtsystem eine Quantenausbeute von 26 % auf. Allerdings ist die Verwendung dieses Systems in der zu konstruierenden Gasentladungslampe nicht von Vorteil. Grund dafür ist, dass zur Aktivierung der Lumineszenz reduktive Bedingungen nötig

sind. Im Labormaßstab ist das für Substrate, welche größer als 3 cm x 3 cm sind eher schwierig, da diese im Wasserstoffstrom getempert werden müssen und die apparativen Bedingungen dafür nicht gegeben waren. Daher wird nach der Konstruktion der Entladungslampe $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ als Modellsystem verwendet.

5.3 Entwicklung einer Gasentladungslampe

Aufgrund von vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten ist die Entwicklung von Materialien für transparente Displays ein intensiv untersuchtes Forschungsgebiet. Die ersten transparenten Displays wurden auf der Basis von organischen Leuchtdioden (*OLED*)^[82-85] hergestellt und eröffnen vielfältige Anwendungsmöglichkeiten. Allerdings besitzen organische Materialien verschiedene Nachteile gegenüber anorganischen Materialien, z.B. geringe Langzeitstabilität, sowie niedrige thermische Stabilität.

Die erfolgreiche Darstellung von lumineszenten Schichten (Kapitel 5.2), welche zusätzlich durchlässig für sichtbares Licht sind, kann man als ersten Schritt auf dem Weg zu einem transparenten Display basierend auf anorganischen Leuchtstoffen betrachten. Im folgenden Abschnitt soll nun die Planung und Umsetzung in Form einer Gasentladungslampe aufgezeigt werden.

5.3.1 Vorüberlegungen zur Konstruktion einer transparenten, lumineszenten Gasentladungslampe

Grundlegend für die Konstruktion einer solchen Gasentladungslampe ist, dass man für die Anregung der Lumineszenz der Leuchtstoffschichten UV-Licht benötigt. Betrachtet man diesbezüglich den Aufbau einer herkömmlichen Lichtquelle, den Kaltkathodenröhren (allgemein bekannt als Neonröhren bzw Leuchtröhre), so ist dieser für vorliegende Zwecke sehr gut nutzbar. Kaltkathodenröhren sind Glaszylinder, welche mit Gas gefüllt sind. An den Enden sind Elektroden eingeschmolzen, die bei Anlegen einer sehr hohen Wechselspannung das Gas zum Plasma entzünden. Dieses aus angeregten Gasmolekülen bestehende Plasma kann in Abhängigkeit von den Betriebsparametern (z.B. Art des Gases, Druck, Spannung) sowohl sichtbares Licht als auch UV-Licht aussenden, als Resultat der Relaxation der Teilchen. Im Falle des UV-Lichts werden Leuchtstoffe, welche an der Glaszylinderwand angebracht sind, zur Emission von sichtbarem Licht angeregt. Man spricht dann von einer Leuchtstoffröhre (engl. Cold Cathode Fluorescent Lamp). Der Aufbau einer transparenten Gasentladungslampe sollte sehr ähnlich zum Aufbau einer solchen Leuchtstoffröhre sein. Im Unterschied zur Leuchtröhre wird allerdings als Träger der Schicht kein Zylinder, sondern ebene Glasplatten verwendet, um die

Applikation der Schichten zu erleichtern. Im Zuge der Kristallisation und der damit einhergehenden Verbrennung der organischen Bestandteile, werden außerdem gewisse Anforderungen an das Substratglas gestellt. Weitere Überlegungen betreffen auch die Wahl des Elektrodenmaterials. Auf dem Gebiet der transparenten und leitfähigen Elektroden wurden im letzten Jahrzehnt große Fortschritte erzielt. Als Ergebnis können heute Materialien verwendet werden, die nicht auf Indium basieren aber dennoch qualitativ hochwertig sind. Die Verwendung alternativer Materialien (z.B. Aluminium dotiertes Zinkoxid) ist deutlich ökonomischer, da mit der geringen Häufigkeit von Indium ein hoher Preis einhergeht.

Des Weiteren wird erörtert, wie man eine Gaskammer so herstellen kann, dass diese dicht gegen äußere Einflüsse ist und trotzdem mit dem jeweiligen Gas gespült und befüllt werden kann. Letztlich ist auch die Wahl des Gases für die spätere Effizienz der Gasentladungslampe nicht unerheblich.

Diese ersten, elementaren Betrachtungen sollen zeigen, wie komplex die Konstruktion einer solchen Gasentladungslampe ist. Die nun folgenden Abschnitte werden jeden einzelnen Aspekt genauer betrachten und klar stellen, welche Punkte für die Funktion bzw. den Betrieb wesentlich sind.

Der nun folgende Abschnitt soll zeigen, wie die funktionellen Schichten günstig angeordnet werden können.

5.3.1.1 Mögliche Schichtanordnung

Grundlegend für die Funktion der Lampe sind folgende Schichten (siehe auch Abbildung 59): die Elektroden zum Anlegen der Spannung und eine Phosphorschicht für die Umwandlung des UV Lichtes in sichtbares Licht. Außerdem wird eine sehr hohe Zündspannung benötigt, um das verwendete Edelgas zum Plasma zu entzünden und eine dielektrische Barriereentladung zu erzeugen. Das setzt voraus, dass die Elektroden voneinander durch eine Barriere getrennt sind, da sonst ein Kurzschluss erzeugt wird. Als Barrierschicht bietet sich Glas als Material an und eröffnet nun mehrere Möglichkeiten, wie die funktionellen Schichten angeordnet werden können.

Zum Ersten können die Elektroden mit Glaslot abgedeckt werden. Dies ist ein Spezialglas, welches bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen schmilzt. Das Edukt ist ein Gemisch aus Oxiden, welches, vermengt mit Glycerin, durch rakeln

aufgebracht werden kann. Für die Aufbringung der Glaslotschicht gibt es zwei Varianten. Entweder die Glaslotschicht wird auf die Phosphorschicht (Abbildung 59a) aufgebracht, oder zwischen Elektrode und Phosphorschicht (Abbildung 59b). Da das Glaslot unter anderem Schwermetalle wie Blei enthält, absorbiert es stark Licht im UV-Bereich. Da aber zur Anregung der Lumineszenz die vom Plasma erzeugte Strahlung zwingend notwendig ist, ist die Anordnung der Schichten nach Abbildung 59a ungeeignet.

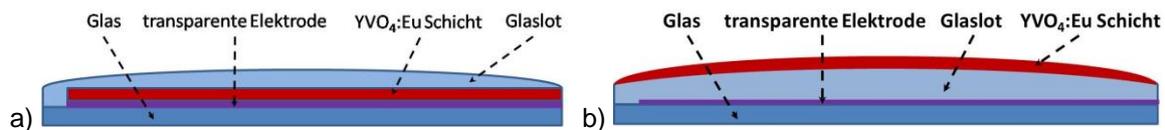


Abbildung 59 Bauteil einer planaren Gasentladungslampe bestehend aus Substratglas, transparenter Elektrode, Leuchtstoffschicht und abschließend Glaslot

Das Substratglas dient nicht nur als Trägerschicht, sondern soll auch verhindern, dass UV-Licht nach außen dringt. Zudem muss es thermisch stabil sein, da das Aufbringen mehrerer Beschichtungen durch einzelne Temperschritte erfolgt.

Eine zweite Möglichkeit ergibt sich, wenn man das Substratglas zusätzlich als dielektrische Barriere verwendet. Auf diese Weise ist die Verwendung von Glaslot nicht mehr nötig. Ein schematisches Beispiel eines solchen Bauteils ist in Abbildung 60 zu sehen.

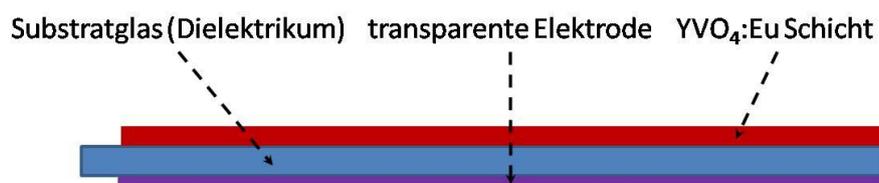


Abbildung 60 Bauteil einer planaren Gasentladungslampe bestehend aus Substratglas (Dielektrikum), transparenter Elektrode und Leuchtstoffschicht

Problematisch hierbei ist, dass das Dielektrikum nicht zu dick sein darf, da sonst der Widerstand zwischen den Elektroden zu hoch ist und demzufolge eine sehr hohe Zündspannung zum Entzünden des Plasmas notwendig ist. Das ist allerdings steuerbar durch die Stärke des Substratglases, wobei zudem darauf zu achten ist,

dass sehr dünne Substratgläser schwieriger zu handhaben sind und zu Lasten der mechanischen Stabilität der Lampe gehen.

5.3.1.2 Auswahl des Elektrodenmaterials

Für die Erzeugung von Plasma mit Hilfe von Edelgasen sind hohe Spannungen erforderlich. Das bedeutet für die Konstruktion einer transparenten Gasentladungslampe, dass die Elektroden, ebenso wie der lumineszente Leuchtstoff als Schicht appliziert werden müssen und dabei für Licht im sichtbaren Bereich durchlässig bleiben sollten. Dieses wesentliche Merkmal besitzen transparente leitfähige Oxidschichtsysteme (TCOs).

Die unter der Abkürzung TCO (transparent conductive oxide) bekannten transparenten Elektrodenmaterialien sind dotierte, leitfähige Oxide. Die Kombination von optischer Transparenz und metallischer Leitfähigkeit erwecken zunächst den Eindruck, komplett gegensätzlich zu sein. Dennoch können solche Elektroden realisiert werden, wenn bestimmte grundlegende Anforderungen^[86-87] eingehalten werden. Für die optische Transparenz muss zum einen die Bandlücke des Materials größer als 3.1eV (das entspricht einer Wellenlänge von ca. 400 nm) sein, damit keine Absorption im sichtbaren Wellenlängenbereich stattfinden kann. Zum anderen müssen Interbandübergänge mit geringerer Energie als 3.1eV verhindert werden. Damit ist der Gebrauch auf Kationen beschränkt, deren d-Schalen vollständig gefüllt sind, wie z.B. Cu^{+I} , Zn^{+II} ($3d^{10}$) und Ag^{+I} , In^{+III} und Sn^{+IV} ($4d^{10}$). Um unter diesen Bedingungen Leitfähigkeit zu generieren, muss das Wirtsgitter so dotiert werden, dass Ladungsträgerdichten im Bereich von 10^{20} cm^{-3} erreicht werden. Dieser Wert entspricht dem Bereich einer metallischen Leitfähigkeit. Die Dotierung erfolgt bei Kationen oder Anionen durch Atome höherer bzw. niederer Wertigkeit mit einigen Atomprozent. Ein Beispiel ist Zinn dotiertes Indiumoxid $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO). Das dreiwertige Indiumatom wird durch ein vierwertiges Zinnatom substituiert und das überschüssige Elektron an das Leitungsband abgegeben.

Dies allein garantiert natürlich keine hinreichend gute elektrische Leitfähigkeit. Dafür ist letztlich ein breites Leitungsband erforderlich, welches zu einer hohen Mobilität der Elektronen führt.

Die am häufigsten verwendeten Elektrodenmaterialien sind Zinn dotiertes Indiumoxid (*ITO*), Antimon dotiertes Zinnoxid (*ATO*), Fluor dotiertes Zinnoxid (*FTO*) und Aluminium dotiertes Zinkoxid (*AZO*). In Tabelle 17 sind einige der wichtigsten Eigenschaften dieser Verbindungen zusammengestellt. Dabei sei allerdings bemerkt, dass es sich hier um Schichtsysteme handelt, welche durch unterschiedliche Methoden hergestellt wurden.

Tabelle 17 Übersicht einiger Eigenschaften von wichtigen TCO-Schichtsystemen^[87-88] (Bandlücke E_G , Ladungsträgerkonzentration n_e , Ladungsträgerbeweglichkeit μ , spezifischer Widerstand ρ , Dotantenkonzentration c_{Dot})

TCO-Schichtsystem	<i>ITO</i>	<i>ATO</i>	<i>FTO</i>
Summenformel	$\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$	$\text{SnO}_2:\text{Sb}$	$\text{SnO}_2:\text{F}$
E_G des Wirtsgitters [eV]	3.75	3.5	3.5
n_e [cm^{-3}]	$1.2 \cdot 10^{21}$	$4.0 \cdot 10^{20}$	$3.3 \cdot 10^{20}$
μ [cm^2/Vs]	45	10	32
ρ [Ωcm]	$1.1 \cdot 10^{-4}$	$1.6 \cdot 10^{-3}$	$4.9 \cdot 10^{-4}$
c_{Dot} [at. %]	3.2	1.2	2.3

Aus der Gegenüberstellung der Eigenschaften dieser Materialien geht ganz klar hervor, dass *ITO* eine Spitzenstellung innehat. Neben hoher Ladungsträgerkonzentration kann auch eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit und ein niedriger spezifischer Widerstand realisiert werden. Die Strukturierung von *ITO* beschichteten Substraten ist außerdem sehr einfach und präzise mit Salzsäure realisierbar, was bei der Generierung der Elektroden von großem Vorteil ist. Da es in technischen Anwendungen vielfältige Verwendung findet, sind Glassubstrate mit *ITO* Beschichtungen kommerziell leicht erhältlich. Aus diesem Grund sollte dieses System für weitere Versuche in Erwägung gezogen werden. Dennoch hat *ITO* einen sehr entscheidenden Nachteil. Der Anteil von Indium an der kontinentalen Erdkruste beträgt nur $0.05 \text{ ppm}^{[89]}$. Aufgrund dieser Seltenheit und des immens steigenden Bedarfs ist dieses Metall sehr teuer geworden. Langfristig werden daher in Industrie und Forschung alternative Schichtsysteme Verwendung finden. Eine davon ist Fluor dotiertes Zinnoxid (*FTO*), dessen physikalische Eigenschaften dem von *ITO* sehr nahe kommen. Ein etabliertes Verfahren zur Beschichtung von Glassubstraten mit

dieser Verbindung ist die Gasphasenabscheidung (CVD)^[90]. Auf diese Weise hergestellte Elektroden weisen neben geringer Oberflächenrauigkeit mit $R_a=7$ nm bis $R_a=40$ nm auch einen geringen spezifischen Widerstand von $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ auf.

Im Vergleich zu anderen TCO-Schichtmaterialien sind die physikalischen Merkmale von ATO jedoch nicht herausragend. Ein sehr praktischer Vorteil ergibt sich allerdings aus experimenteller Sicht. Mit Hilfe eines geeigneten Precursors ist es sehr einfach, mittels Tauchbeschichtung qualitativ hochwertige TCO-Schichten zu generieren. Es können einheitliche Schichtdicken mit sehr niedrigen Oberflächenrauigkeiten realisiert werden. Mit diesem Verfahren ist es möglich, großflächige Substrate zu beschichten. Außerdem ist die Produktion in großtechnischen Maßstäben durchführbar, woraus sich deutlich niedrigere Herstellungskosten ergeben. Durch die Möglichkeit, nicht nur planare Substrate verwenden zu können, zeichnet sich dieses Verfahren zudem durch ein hohes Maß an Flexibilität aus^[91].

Somit werden für die Herstellung der Gasentladungslampe drei Elektrodenmaterialien in Erwägung gezogen. Zunächst ITO, welches kommerziell einfach zu erhalten ist und zudem leicht strukturierbar ist. Des Weiteren wurden FTO beschichtete Substrate verwendet, welche durch das Fraunhofer IWS Dresden zur Verfügung gestellt wurden. Letzlich wurden im Labormaßstab ATO Elektroden durch Tauchbeschichtung hergestellt.

5.3.1.3 Art des Substratglases

Bevor erörtert werden kann, welche Gläser als Substrate geeignet sind, soll eine kurze allgemeine Betrachtung die Eigenschaften von Glas näher beschreiben, welche wichtig für die spätere Verwendung sind.

Glas ist eine amorphe Substanz, die auch als unterkühlte Flüssigkeit bezeichnet wird, da im Gegensatz zu vielen anderen Materialien Glas keinen bestimmten Erstarrungspunkt besitzt, sondern sich nur die Viskosität verändert. Der Bereich, in dem sich deshalb das mechanische Verhalten des Glases wesentlich verändert, wird auch Transformationsbereich ΔT ^[92] genannt. Bestimmt ist dieser Bereich durch vier wesentliche Punkte. Punkt I ist die untere Entspannungsgrenze, welches gleichzeitig die höchste Gebrauchstemperatur darstellt. Ab diesem Punkt werden innere Spannungen langsam abgebaut. Bis hin zu Punkt II, an dem sich die Entspannung

schnell einstellt, das Bauteil allerdings gerade noch ohne Formänderung bleibt. Am Erweichungspunkt (Punkt III) beginnt das Glas langsam zu fließen und kann dann an Punkt IV, dem Verarbeitungspunkt, verarbeitet werden.

Für die Verwendung von Glas als Substrat muss dementsprechend darauf geachtet werden, dass die Kalzinierungstemperatur nicht wesentlich die untere Entspannungsgrenze überschreitet.

Tabelle 18 Vergleich einiger Eigenschaften unterschiedlicher Glassorten

	Kalknatronglas	Borofloatglas	Corning1737
Zusammensetzung	71-75% SiO ₂ 12-16 % Na ₂ O 10-15 % CaO	70-80 % SiO ₂ 7-13 % B ₂ O ₃ 4-8 % Alkalioxide 2-7 % Al ₂ O ₃ 0-5 % Erdalkalioxide	55 % SiO ₂ 21 % CaO 10 % Al ₂ O ₃ 7 % B ₂ O ₃ 1 % Na ₂ O
Therm. Längenausdehnungskoeffizient α	9·10 ⁻⁶ K ⁻¹	3.25·10 ⁻⁶ K ⁻¹	37.6·10 ⁻⁷ K ⁻¹
Untere Entspannungsgrenze	470 °C	518 °C	666 °C
Oberer Kühlpunkt	510 °C	560 °C	721 °C
Erweichungspunkt	695 °C	820 °C	975 °C
Verarbeitungspunkt	995 °C	1270 °C	1312 °C

Wie in den Abbildung 59 und Abbildung 60 zu sehen ist, werden die Elektroden direkt auf das Substratglas aufgebracht. Die Betrachtungen bezüglich transparenter Elektrodenmaterialien in Kapitel 5.3.1.2 machen deutlich, dass deren Leitfähigkeit unter anderem durch die Dotierung mit Kationen höherer Wertigkeit und Sauerstofflücken erzeugt wird. Dass daher Einschränkungen in der Wahl der Glasart gegeben sind, ist erst auf den zweiten Blick erkennbar. Bestimmte Glasarten weisen einen signifikanten Anteil an Alkaliverbindungen auf (Tabelle 18). Das ist insofern problematisch, als dass es schon bei leicht erhöhter Temperatur zur Diffusion der Alkalikationen in die Elektrodenschicht kommt und damit die Leitfähigkeit negativ beeinflusst wird. Daher ist die Verwendung von normal gebräuchlichem Glas (Kalknatronglas) als Substratglas ohne zusätzliche Barrierschicht nicht möglich. Abgesehen davon kann diese Glasart nur bis ca. 470 °C getempert werden. Für die Nutzung als Substratglas ist diese Glasart nicht geeignet.

Hinsichtlich des Natriumgehaltes wäre die Verwendung von *Borofloatglas* und alkaliarmen Spezialglas, *Corning1737* denkbar. Eine weitere wichtige Eigenschaft ist der thermische Längenausdehnungskoeffizient der Gläser. Je geringer dieser Wert für Gläser ist, desto weniger empfindlich sind sie auf Temperaturschwankungen. *Corning1737* ist eine Glasart, die speziell für höhere Temperaturschwankungen ausgelegt ist und daher ein ideales Substrat darstellt. Zudem ist die untere Entspannungsgrenze für dieses Glas mit 666 °C am höchsten. Damit ist eine höhere Flexibilität bezüglich der Kristallisation der Leuchtstoffschicht gewährleistet.

5.3.1.4 Art des Füllgases

Die Wahl des Gases ist für den Betrieb der Gasentladungslampe ebenfalls von größter Wichtigkeit, denn dadurch wird bestimmt, welche Anforderungen an die elektrische Anregung gestellt werden und welche Wellenlänge das emittierende UV-Licht besitzt. Zu den Auswahlkriterien gehört ausserdem der Plasmawirkungsgrad der Edelgase, die in Tabelle 19 zusammengestellt sind.

Tabelle 19 Effizienz und Emissionswellenlängen verschiedener Excimersysteme unter Sinusanregung^[32]

	Argon	Krypton	Xenon
Plasmawirkungsgrad	$\eta > 10 \%$ $\lambda = 126 \text{ nm}$	$\eta > 15 \%$ $\lambda = 146 \text{ nm}$	$\eta > 30 \%$ $\lambda = 172 \text{ nm}$

Die angegebenen Edelgase sind alle geeignet, um Plasmen zu generieren. Allerdings ist Xenon weiter verbreitet, da es am effizientesten ist. Weiterhin gibt es Edelgas – Halogen Gemische, die dazu geeignet sind, Excimer zu bilden. Jedoch erreichen diese nicht die Effizienz von Xenon. Daher wird für alle Experimente dieses Edelgas verwendet.

Nachteil aller genannten Edelgase ist allerdings, dass sie in Verbindung mit Sauerstoff ein System bilden, welches besonders ineffizient ist und somit zu starken Verlusten hinsichtlich des Wirkungsgrades führen. Aus diesem Grund ist während des Betriebs der Lampe essentiell, dass sich im Gasraum kein Sauerstoff befindet.

5.3.1.5 Aufbau der Gasentladungslampe

Bis jetzt wurden die grundlegenden Details für die Bauteilkonstruktion erörtert. Im Folgenden soll nun betrachtet werden, welche Aspekte für den erfolgreichen Betrieb der Lampe notwendig sind. Dazu zeigt Abbildung 61 die Grundstruktur der geplanten Gasentladungslampe.

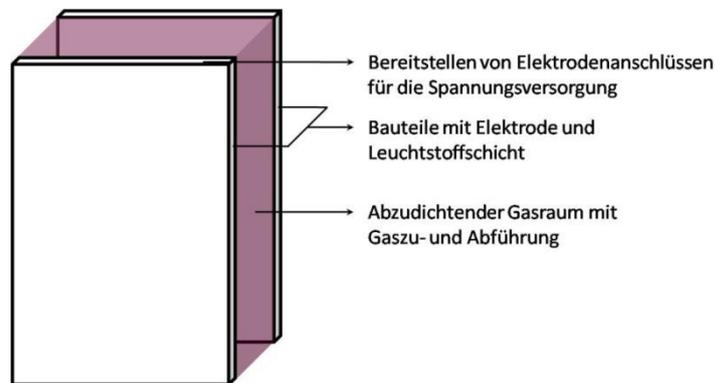


Abbildung 61 Grundstruktur einer Gasentladungslampe

Die Bauteile, welche mindestens mit einer *TCO*- und Leuchtstoffschicht präpariert sind, werden so gegenübergestellt, dass sich optimalerweise die Leuchtstoffschicht im Gasraum befindet. Die Bauteile werden mit Hilfe eines Abstandhalters in eine bestimmte Distanz zueinander gebracht und durch einen Rahmen gegen die Umgebung abgeschirmt. Dabei muss gewährleistet bleiben, dass eine kontrollierte Zu- bzw. Abführung des Gases stattfinden kann. Anschließend muss ausgehend von den beiden gegenüberliegenden Elektroden ein Anschluss für die Spannung angebracht werden.

5.3.1.6 Spannungsversorgung

Um eine dielektrische Barriereentladung erzeugen zu können, ist eine sehr hohe Zündspannung nötig. Typische Betriebsspannungen für *DBE*-Strahler liegen im Bereich von einigen Kilovolt und benötigen eine Frequenz von etlichen Kilohertz. Eine Möglichkeit, diese Bedingungen generieren zu können, bieten Inverter (Resonanzwandler). Mit diesen Bauteilen ist es möglich, Gleichspannungen im Bereich von bis zu 300 V in höhere Wechselspannung von bis zu 1 kV bei verhältnismäßig hohen Frequenzen von ca. 50-100 kHz umzusetzen.

Des Weiteren können diese Bedingungen von speziell konstruierten Hochspannungsgeneratoren erzeugt werden. In Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer IWS war es möglich, Versuche dazu durchzuführen.

5.3.2 Vorversuche

5.3.2.1 Transparente Elektroden

Zinn dotiertes Indiumoxid $(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.9}(\text{SnO}_2)_{0.1}$ (ITO)

Glassubstrate, welche mit *ITO* beschichtet sind, wurden von Delta Technologies bezogen. Die Substrate mit den Maßen 25×25×1.1 mm besitzen einen Schichtwiderstand R_S im Bereich von 4-10 Ω und eine Transmission größer 82 %. Auf diese *ITO* Schicht soll nun nach Abbildung 59 eine Leuchtstoffschicht appliziert werden. In Kapitel 4.4.1 wurde bereits beschrieben, wie eine solche Phosphorschicht generiert werden kann. Die Partikel befinden sich in THF-haltiger Dispersion und sind beschichtet mit einer Tensidhülle, die im Anschluss der Aufschleuderung auf das Glassubstrat verbrannt wird. Dieser Tempersschritt erfordert eine Temperatur von 600 °C, damit die Organik möglichst vollständig und effizient verbrennt, der Leuchtstoff gut kristallisiert und damit die Quantenausbeute gesteigert wird. Dementsprechend ist es notwendig, dass die Elektrode Temperaturen von 600 °C standhalten kann und es dabei weder zu Leitfähigkeits- noch Transmissionsverlusten kommt. Um das zu testen, wurde die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit bei gegebener Temperatur von der Zeit untersucht. In Tabelle 20 sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen aufgeführt. Die Abnahme der Leitfähigkeit, indirekt bestimmt durch den Widerstand, der *ITO* Schicht ist auf die Einlagerung von Sauerstoff zurückzuführen. Wie bereits in Abschnitt 5.3.1.2 erwähnt, beruht ein Teil der Ladungsträgerkonzentration auf vorhandene Sauerstofflücken im Kristallsystem. Diese werden bei Erhitzen in Gegenwart von Sauerstoff wieder aufgefüllt. Zudem kommt es zu leichten Verfärbungen der Elektrodenschicht, welches sich in einem leicht grünlichem Schimmer der Elektrodenschicht widerspiegelt. Dennoch ist die Schicht nach wie vor transparent für sichtbares Licht, wie das UV/VIS Spektrum in Abbildung 62 zeigt.

Als Dielektrikum nach Abbildung 60 kommen die kommerziell erhaltenen *ITO* Substrate nicht in Frage, da diese zu dick sind und somit der erzeugte Widerstand

zwischen den Elektroden bei der angelegten Spannung zu hoch ist. Angestrebt sind Substratstärken, welche nicht größer als 1 mm sind.

Zeit [min]	Flächenwiderstand [Ω/\square]
0	15
10	50
20	55
30	66
40	72
50	72
60	78

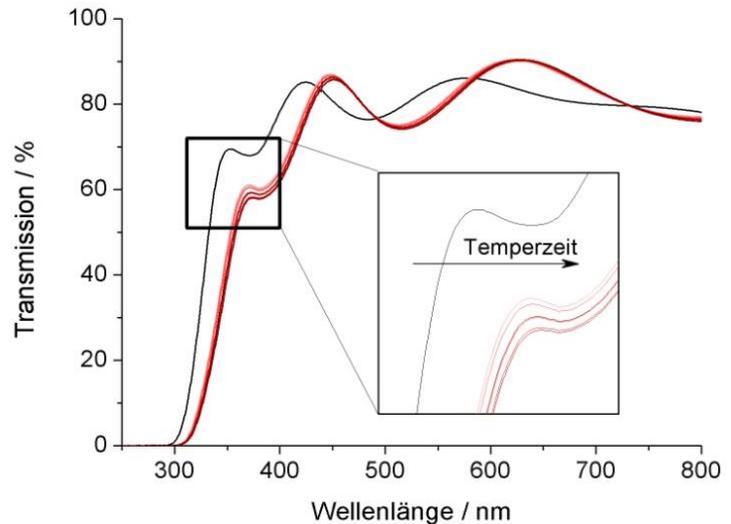


Tabelle 20 Temperung eines ITO beschichteten Glassubstrates bei 600°C: Zusammenhang zwischen Temperzeit und Abnahme der Leitfähigkeit (als Flächenwiderstand aus 4-Punkt-Leitfähigkeitsmessung)

Abbildung 62 Veränderung der Transmission im Verlauf der Temperzeit bei 600°C

Fluor dotiertes Zinnoxid $\text{SnO}_2:\text{F}$ (FTO)

Die mit FTO beschichteten Glassubstrate wurden im Fraunhofer IWS hergestellt und für diese Versuche zur Verfügung gestellt. Die Elektrode wird mittels *chemical vapour deposition CVD* aufgebracht und erreicht einen Flächenwiderstand von ca. 50 Ω bis 80 Ω bei einer mittleren Schichtdicke von 100 nm bis 200 nm.

Die Strukturierung dieser Substrate ist allerdings nicht trivial, da während des CVD Prozesses eine Maske für die Elektrode auf das Substrat appliziert werden muss. Eine Alternative dafür wäre die Nachstrukturierung mittels Laserabtrag. Für die beabsichtigte Entwicklung der Gasentladungslampe kommt diese Variante jedoch zunächst nicht in Frage, da sie aufwendig ist und im Vergleich zur eigenständigen Herstellung der ATO-Elektroden sehr kostspielig.

Antimon dotiertes Zinn(IV)-oxid $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ (ATO)

Die Herstellung der ATO-Elektroden erfolgte mittels Tauchbeschichtung. Um zu untersuchen, inwiefern sich dieses System als Elektrode eignet, wurde die elektrische Leitfähigkeit und Transmission bei unterschiedlichen Schichtzahlen ermittelt. Dazu wurden 0.5 mm starke Corning1737 Substrate mit ATO beschichtet und die Leitfähigkeit indirekt über den Flächenwiderstand bestimmt. Für wenige Schichtzahlen ist die Leitfähigkeit zunächst sehr gering und wird durch einen hohen Flächenwiderstand von ca. $3.7 \text{ k}\Omega/\square$ ausgedrückt (siehe Abbildung 63). Bereits sechs Beschichtungen verringern diesen signifikant bis zu $300 \Omega/\square$. Anschließend nähert sich dieser einem Wert von ca. $150 \Omega/\square$ (10 Beschichtungsdurchläufe) an.

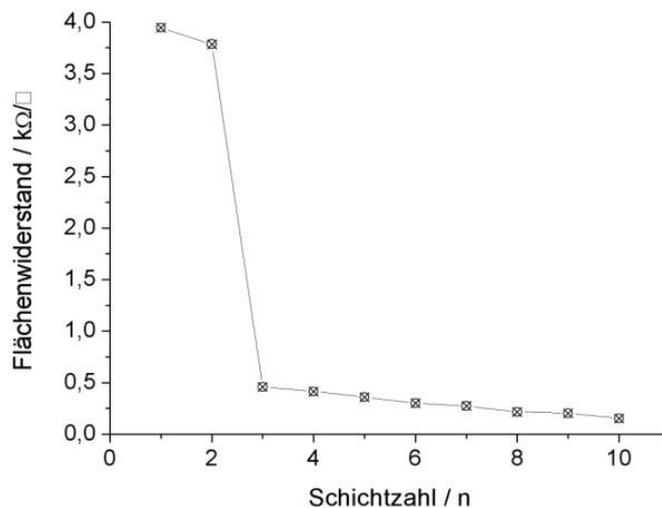


Abbildung 63 Zusammenhang von Schichtwiderstand und Schichtzahl von ATO auf Corning1737

Für die Verwendung der Elektroden bietet es sich aufgrund dieser Untersuchung an, die Substrate zehnmal mit ATO zu beschichten. Allerdings wurde dabei ein wichtiger Punkt vernachlässigt, denn die Elektroden müssen strukturiert werden. Zinn(IV)-oxid besitzt nur eine sehr geringe Löslichkeit und kann nur mit starken Säuren und Laugen gelöst werden. Dieser Umstand macht eine Strukturierung im Anschluß an die Beschichtung nahezu unmöglich. Demzufolge muss diese während der Applikation auf das Substrat erfolgen. Zu realisieren ist das mit Klebeband, welches vor jeder Tauchbeschichtung aufgebracht wird. Nach dem Tauchprozeß wird dieses wieder entfernt, so dass die Beschichtungslösung nur die spätere Elektrode benetzt.

Diese Prozedur erschwert die Herstellung der Elektroden und ist zeitaufwendig. Für die Gasentladungslampe und Fertigung der einzelnen Bauteile ist ein Flächenwiderstand von $300 \Omega/\square$ bei sechs aufgetragenen Schichten Glassubstraten akzeptabel und reduziert so den Aufwand der Elektrodenherstellung.

Von großer Bedeutung ist neben der Leitfähigkeit auch die Veränderung der Transmission mit steigender Schichtzahl. Unerwünscht sind dabei signifikante Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich, da dies die Transparenz der Lampe vermindern würde. Abbildung 64 zeigt die Transmission von ATO beschichtetem Quarzglas mit steigender Schichtzahl. Im sichtbaren Bereich von 400 nm bis 800 nm sind für alle Schichtzahlen kaum Transmissionsverluste feststellbar. Da die Bandlücke von ATO 3.5 eV beträgt (Tabelle 17), ist die Transmission des makroskaligen Materials im UV-Bereich von 200 nm bis 300 nm nahezu null. Bei sehr dünnen ATO Schichten (Abbildung 64) ist noch teilweise Transmission vorhanden, da nicht das komplette Licht absorbiert werden kann. Je dicker allerdings die Schichten sind, desto geringer auch die Transmission. Da nur sichtbares Licht erwünscht ist, dient die Elektrode somit zusätzlich als UV-Absorber.

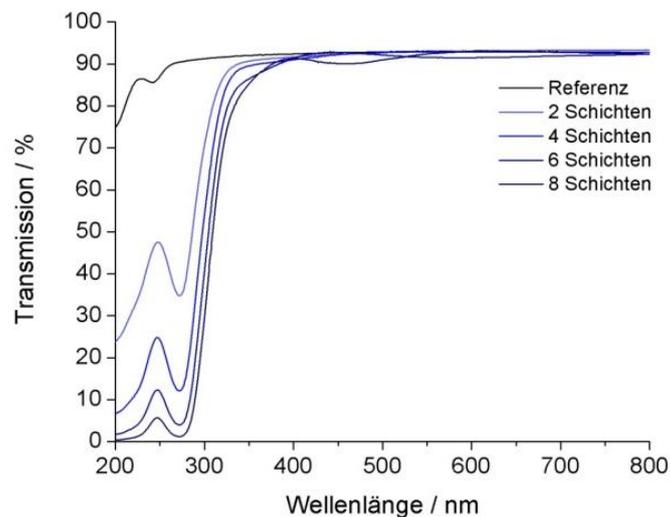


Abbildung 64 Transmission von Quarzglas beschichtet mit ATO

Hinsichtlich der ITO-Elektroden wurde bereits beschrieben, dass für die spätere Applikation der Phosphorschicht eine Temperaturbehandlung bei 600°C für 60 min nötig ist. Dementsprechend muss auch die ATO-Elektrode diesen

Reaktionsbedingungen ohne erhebliche Qualitätsverluste standhalten. Abbildung 65 zeigt das UV/VIS-Spektrum einer ATO-Elektrode, die mit genau diesen Bedingungen behandelt wurde. Vergleichend dazu ist das zugehörige Spektrum einer ITO-Elektrode mit dargestellt. Gerade im sichtbaren Bereich sind starke Schwankungen der Transmission bei der getemperten ITO-Elektrode zu verzeichnen. Das Minimum der Transmission liegt bei 71 %. Die ATO-Elektrode dagegen ist konstant für ca. 81 % des Lichtes im sichtbaren Bereich durchlässig.

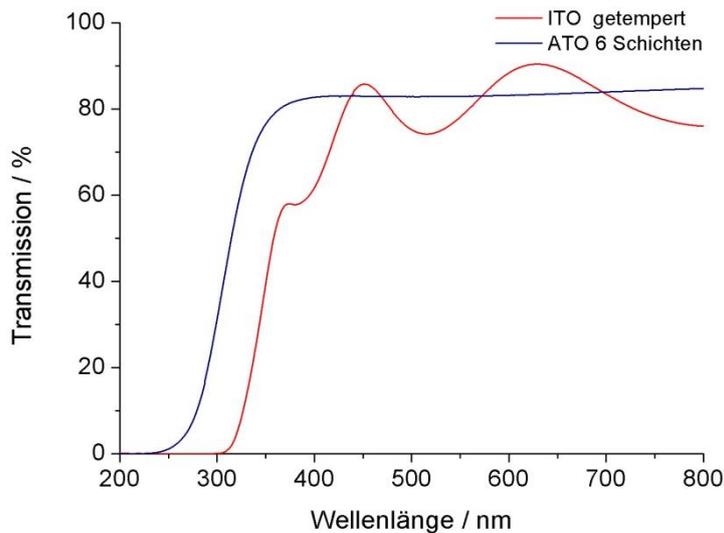


Abbildung 65 Vergleich der UV/VIS Spektren von ATO (blau) und ITO (rot) beschichteten Substraten; beide Proben wurden 60 min bei 600°C getempert

5.3.2.2 Schichtanordnung

Für die Herstellung der Bauteile wurden in Abschnitt 5.3.1.1 zwei Varianten diskutiert. Zunächst soll nun die Variante mit Glaslot als Dielektrikum realisiert werden (siehe Abbildung 59). Auf eine ATO Elektrode, welche auf alkaliarmes Glas aufgebracht ist, wurde eine Phosphorschicht appliziert. Als abschließende Schicht wird Glaslot aufgerakelt und durch einen Tempersschritt zu einer transparenten Glasschicht verarbeitet. Dabei wird das Glycerin, welches zur besseren Bearbeitung des Glaslotpulvers diente, verbrannt. Der langsame Abkühlungsprozess soll gewährleisten, dass sich keine Risse in der Glaslotschicht ergeben. Dennoch konnte das nicht verhindert werden. Ursache dafür ist der große Unterschied der Wärmeausdehnungskoeffizienten der beiden Gläser. Dieser ist für das bleihaltige

Glaslot sehr viel höher, als für das Substratglas. Bei der Abkühlung kommt es daher zum Aufbau von Spannungen, welche diese Risse verursachen. Zudem zeigt die Anregung durch UV-Licht, dass die unter dem Glaslot liegende Phosphorschicht nicht angeregt werden kann. Zuviel UV-Licht wird durch das Glaslot absorbiert. Das bedeutet, die im Gasraum der Lampe generierte UV-Strahlung gelangt gar nicht bis zur Phosphorschicht. Daher wird die Schichtreihenfolge so verändert, dass die Phosphorschicht auf das Glaslot aufgebracht wird.

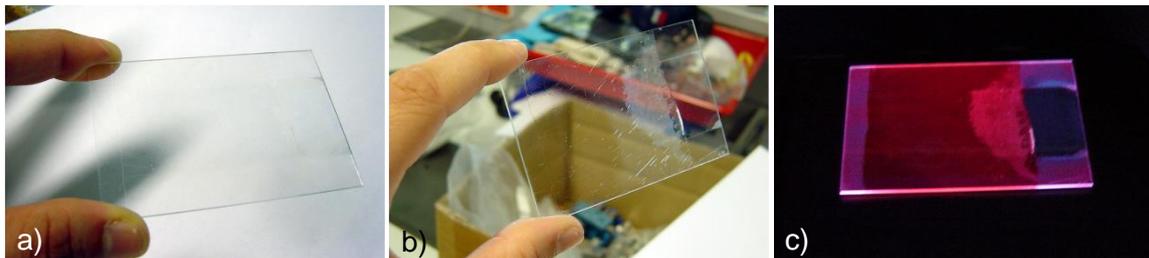


Abbildung 66 Glassubstrat Corning1737 mit a) strukturierter ATO Elektrode, b) gerackeltem Glaslot als Dielektrikum und c) aufgeschleuderter Phosphorschicht ($\text{YVO}_4:\text{Eu}$)

Auf ein mit ATO funktionalisiertes Substratglas wird zunächst die Glaslotschicht aufgebracht und die Phosphorschicht ($\text{YVO}_4:\text{Eu}$) erst im Anschluß aufgeschleudert. Ein solches fertiges Bauteil ist in Abbildung 66 dargestellt. Für die Spannungsversorgung wurden ein schmaler Streifen freigehalten, der sich später nicht innerhalb des Gasraums befinden wird (Abbildung 66c), dunkler Streifen auf der rechten Bauteilseite). Wie auch zuvor verursacht die mehrmals nötige Temperaturbehandlung Rissbildung. Abgesehen von dadurch verminderter Transmission kann es unter Umständen zu Kontakt der Elektrode mit dem Gasraum kommen und damit zum Kurzschluss. Dessen ungeachtet soll trotzdem die Funktion

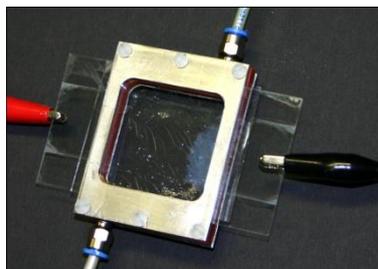


Abbildung 67 Testrahmen für eine Gasentladungslampe mit Xenongas Zu- und Abführung

dieser Bauteile getestet werden. Dazu werden zwei der hergestellten Bauteile zwischen Metallrahmen gesetzt und mit Hilfe eines Polymerabstandshalters voneinander getrennt, wie in Abbildung 67 gezeigt.

Nach Anlegen der Wechselspannung konnte das Xenon allerdings nicht entzündet werden, so dass keine UV Strahlung generiert werden konnte. Wie schon erwähnt kann das durch einen Kurzschluss verursacht werden. Eine weitere denkbare Variante ist, dass das Lot die Leitfähigkeit der Elektrode beeinträchtigt, da direkter Kontakt besteht und es zu Diffusionsprozessen kommen kann. Für den Bau der Gasentladungslampe kommt demnach der Einsatz von Glaslot nicht in Frage.

Eine alternative Schichtanordnung ist die Variante, das Substratglas gleichzeitig als Dielektrikum zu verwenden. Das hat den Vorteil, dass keine zusätzliche Schicht auf das Bauteil aufgebracht werden muss, die Elektrode somit separiert bleibt und nicht mit den darüber liegenden Schichten in Wechselwirkung tritt. Im Versuch wurde zunächst die Elektrode auf das Substratglas strukturiert aufgebracht und auf der Substratrückseite im Anschluß die Phosphorschicht aufgeschleudert. Zwei dieser Bauteile wurden wie zuvor in einem Testrahmen eingespannt und an eine Spannungsquelle angeschlossen. Angelegt wurde eine Wechselspannung von 15 kV bei 50 kHz. Als Excimer-System wurde Xenon verwendet, angelegt im kontinuierlichen Fluß, da die Testkonstruktion nicht gasdicht gegen Sauerstoff aus der Umgebung ist (siehe Abbildung 68).

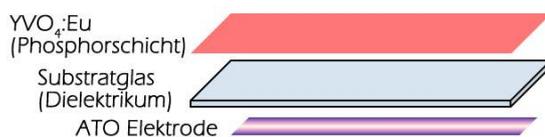


Abbildung 68 Testrahmen für eine Gasentladungslampe (links) mit variiertem Schichtaufbau (rechts)

Das für die Spannungsversorgung verantwortliche Gerät arbeitet bei einer nicht variierbaren Frequenz von 50 kHz. Die angelegte Spannung wurde über eine computergesteuerte Einheit so geregelt, dass die angegebene Endleistung prozentual eingestellt wurde. Die Konstruktion des Versorgungsgerätes macht es allerdings unmöglich, anhand dieses Wertes, auf die tatsächlich anliegende

Spannung zurückzuschließen. Aus diesem Grund kann kein exakter Wert der vorherrschenden Spannung, die zum Betrieb der Testlampe ausreichte, genannt werden.

Zu Beginn wurde die Spannung bei atmosphärischem Druck angelegt. Wie in Abbildung 69a) zu erkennen ist, kommt es aber nicht zur Excimerbildung. Die hohe Spannung und der Kontakt zum Metallrahmen verursacht, ehe es zur Stößen dritter Art (siehe Kapitel 2.1.1.1) kommt, eine Entladung, zu sehen an der hellblauen Linie.



Abbildung 69 Betrieb der Testkonstruktion; a) Entladung ohne Excimerbildung, b) und c) Excimer-Strahlung regt die Phosphorschicht zum Leuchten an, d) Implosion durch Unterdruck im Gasraum der Lampe

Die Ursachen für die Nichtentzündung können vielfältiger Natur sein. Zum einen sind die Substratgläser mit einer Stärke von 1.1 mm verhältnismäßig dick als Dielektrikum, was dazu führt, dass der Widerstand erhöht wird zwischen den Elektroden und somit die Zündspannung steigt. Zum anderen sind beide Elektroden inklusive des Abstandshalters, der den Gasraum generiert, 7.2 mm voneinander entfernt. Auch das hat einen großen Einfluß auf die Zündspannung. Allerdings sind bisherige Ursachen für diese Testkonstruktion feste Parameter. Abgesehen vom Gasdruck, der in der Lampe anliegt. Durch die Erzeugung von Unterdruck kann die notwendige Zündspannung beeinflusst werden. Die Umsetzung dessen ist in Abbildung 69 b) nachvollziehbar. Es konnte ein Unterdruck von 300 mbar erzeugt werden. Somit war es möglich, die Bildung von Excimer hervorzurufen und damit die Generierung von UV-Strahlung, indirekt nachvollziehbar durch die Umwandlung in sichtbares Licht durch die Phosphorschicht $YVO_4:Eu$. Zwischen der Fläche der Elektroden ist deutlich zu sehen, dass eine homogene Entladung stattfindet. Anhand des weißen filamentierten Kreises in der Mitte ist nachweislich auch Sauerstoff im Gasraum enthalten. Für weitere Konstruktionen muss also unbedingt die Dichtheit gegen Sauerstoff gewährleistet sein. Bei Herabsetzen der Gasflußgeschwindigkeit

und gleichzeitiger Erhöhung des Drucks auf 600 mbar ist in Abbildung 69 c) die Verringerung der Sauerstoffkontamination zu erkennen. Aufgrund des Unterdrucks werden im Substratglas mechanische Spannungen erzeugt. Ausserdem kommt es durch hohe Widerstände in den Elektroden und dem Dielektrikum zu starker Wärmeentwicklung. Als Folge dieser Faktoren implodiert die Konstruktion es kommt zur irreversiblen Schädigung der Elektroden (Abbildung 69 d). Da die Stärke der Substratgläser für solche Betriebsbedingungen zu gering ist, müssen die Bauteile auf stabilem Trägerglas aufgebracht werden.

Diese Versuche haben gezeigt, dass sich für die Konstruktion einer Gasentladungslampe am besten Schichtanordnungen eignen, wie sie in Abbildung 60 dargestellt sind. Im Folgenden soll nun dargestellt werden, wie sich die Probleme, die sich bei erstem Betrieb der Testkonstruktion gezeigt haben, beheben lassen und zu einer funktionierenden Gasentladungslampe weiterentwickelt werden konnten.

5.3.3 Konstruktion und Weiterentwicklung

5.3.3.1 Serie 1

Die Vorversuche in Kapitel 5.3.2 haben gezeigt, dass der Betrieb einer planaren und transparenten Gasentladungslampe realisierbar ist. Die funktionierende Testkonstruktion muss nun weiterentwickelt und verbessert werden.

Der für die Zündung des Plasmas nötige Unterdruck führt bei den 1.1 mm dicken Substratgläsern zu starken Spannungen bis hin zu Rißbildung. Um dies zu vermeiden, müssen die funktionalisierten Gläser auf einen Träger befestigt werden. Möglich ist das durch die Verklebung der Beiden, wie in Abbildung 70 dargestellt. Da sich die Phosphorschicht im Gasraum befinden muss, damit diese mit der UV-Strahlung wechselwirkt, muss die Elektroden funktionalisierte Seite auf den Träger geklebt werden. Dabei muss der Kleber auch einige Anforderungen erfüllen. Infolge der flächigen Befestigung muss der Kleber über die gesamte Substratfläche verteilt werden und kommt dabei in Kontakt mit der ATO-Schicht. Das bedeutet, der Kleber darf keinen Einfluß auf die Leitfähigkeit der Elektrode ausüben. Trotz der Verwendung von Xenon Gasentladung (kaltes Plasma) kommt es durch Verluste der Energie durch den ohmschen Widerstand der Elektroden zu einer leichten

Erwärmung derselbigen. Daher sollte der Kleber auch bei leicht erhöhter Temperatur beständig bleiben.

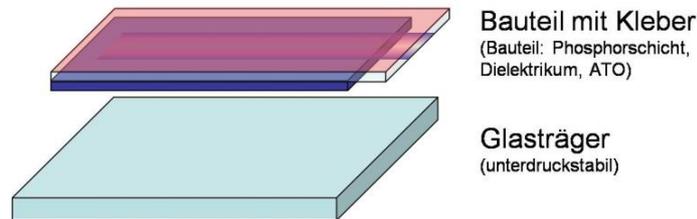


Abbildung 70 Fixierung des Bauteils auf Trägerglas zur Stabilisierung gegen Unterdruck

Dazu gehört auch, dass dieser unter solchen Umständen nicht ausgasen darf. Das würde dazu führen, dass die Klebeflächen spröde und gasdurchlässig werden. Durch den anliegenden Unterdruck ist es auch notwendig, dass der Kleber eine gewisse Elastizität aufweist. Eine zu hohe Starrheit führt ebenfalls unter solchen Bedingungen zu Rißbildung und Gasdurchlässigkeit. Ein sehr wichtiger Punkt ist die Absorption des Klebers im sichtbaren Bereich. Dort muss er höchste Transparenz aufweisen, um eine Verringerung der Transmission zu vermeiden. Letzlich ist die Verarbeitungszeit nicht unerheblich. Die genaue Anpassung auf den Träger benötigt Zeit, daher ist die Verwendung von Sekundenklebern eher nachteilig. Diese speziellen Anforderungen machen die Nutzung von vielen kommerziell erhältlichen Universalklebstoffen unmöglich. Ein in der Displayherstellung verwendeter Kleber ist zum Beispiel der 2 Komponenten Epoxid-Kleber Loctite 9483 A&B. Dessen Eigenschaften eignen sich für beschriebenen Zwecke sehr gut (Tabelle 21).

Tabelle 21 Eigenschaften des Epoxid-Klebstoffs Loctite 9483 A&B

Loctite 9483 A&B	
System	2 Komponenten Epoxid-Klebstoff
Verarbeitungsdauer	30 min
Handfestigkeit	210 min
Farbe	transparent
Einsatztemperatur	bis 100 °C

Der Epoxid-Kleber wurde in flüssiger Form mittels einer Mischdüse in schmalen Streifen auf dem Trägerglas verteilt und das funktionalisierte Substratglas mit der Elektrodenfläche auf die Klebstoffschicht aufgedrückt. Mit Hilfe von Klemmen wurden beide Gläser fixiert und der überflüssige Kleber entfernt. Bei diesem Schritt ist es wichtig, darauf zu achten, dass keine Luftbläschen zwischen den Gläsern zu Inhomogenitäten führen. Damit die Elektroden kontaktiert werden können, muss ausserdem Platz (leichter Überstand des ATO beschichteten Substratglases) für die spätere Spannungsversorgung gewährleistet bleiben.

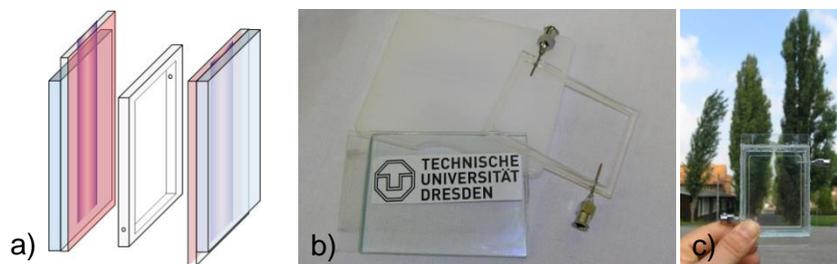


Abbildung 71 Schematische Darstellung der Gasentladungslampe (a) und deren einzelne Bauteile (b); endgültige Konstruktion und Demonstration der Transparenz (c)

Diese Bauteile werden so gegenüber plaziert, dass sich die Elektrodenkontaktierung auf der jeweils anderen Seite befindet. Auf diese Weise kann verhindert werden, dass es zu einer vorzeitigen Entladung zwischen den Elektroden kommt. Wie in Abbildung 71a zu sehen ist, befindet sich zwischen den Bauteilen ein Abstandshalter aus Polymethylmethacrylat (Plexiglas), der den Gasraum generiert. Anhand des Abstandshalters ist der Abstand der Elektroden variierbar und er garantiert die Gaszuführung bzw. -abführung durch kleine Löcher, die mit Stahlkanülen versehen werden (Abbildung 71b). Genau wie die Bauteile zuvor, wurde der Abstandshalter mit Klebstoff fixiert. Um den Gasraum noch besser abzudichten, wurde der Spalt zwischen den beiden Bauteilen mit Silikonmasse ausgefüllt (Abbildung 71c).

Zum Anlegen der hochfrequenten Spannung wurden an die ATO-Elektroden Kontaktklemmen angebracht, wie in Abbildung 72a zu sehen ist. Die Xenongaszufuhr erfolgte über die Metallkanülen. Bei Anlegen einer Spannung konnte jedoch keine Excimer-Strahlung angeregt werden. Grund hierfür ist die unzureichende Verteilung

der Spannung über die gesamte Elektrodenfläche. Abbildung 72b zeigt, dass es durch punktuelle Kontaktierung der Klemmen zur Überlastung der ATO-Schichten an diesem Punkt kommt. Folge ist die Degeneration der leitfähigen ATO-Schicht. Dies ist sehr leicht durch einen Metallstreifen zu verhindern, der zwischen der ATO-Elektrode und den Klemmen angebracht wurde Abbildung 72c. Auf diese Weise wurde die Spannung besser verteilt und die Excimer-Strahlung wurde angeregt.

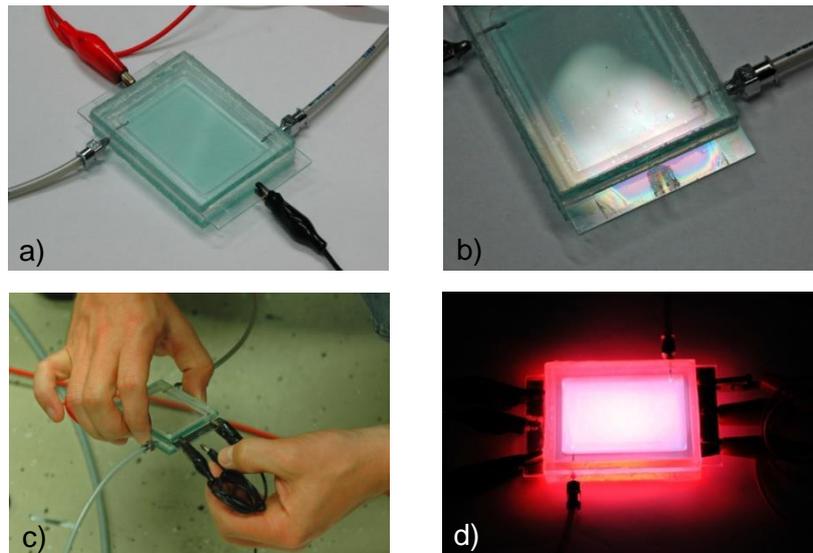


Abbildung 72 Kontaktierung und Betrieb der Serie 1; a) Gasversorgung und Spannungsversorgung, b) Einfluß punktueller Kontaktierung auf die ATO Elektrode, c) Befestigung von Metallstreifen auf der ATO-Kontaktfläche und d) sichtbare Emission der Phosphorschicht

Allerdings zeigt der hohe Weißanteil in Abbildung 72d, dass noch immer signifikante Mengen Sauerstoff vorhanden sind. Hinzu kommt, dass es trotz der Siliconmasse zur Abdichtung zu Druckverlusten innerhalb des Gasraums kommt und die Kammer somit undicht ist.

Diese Serie hat diverse Probleme offenbart, die für die folgende Serie 2 behoben werden sollten. Die größte Schwierigkeit besteht in der Abdichtung des Gasraumes. Xenon ist ein teures Edelgas und führt bei Betrieb im Xenongasdurchfluß zu einem erheblichen Kostenfaktor. Zudem verursacht die unzureichende Kontaktierung Beschädigungen an den ATO-Elektroden.

5.3.3.2 Serie 2

Wie im letzten Abschnitt beschrieben wurde, müssen für die Weiterentwicklung der Lampe einige Schwierigkeiten beseitigt werden. Die Druckverluste während des Betriebs der Serie 1 haben gezeigt, dass die Gaskammer besser abgedichtet werden muss. Daher soll der Aufbau nun so konzipiert werden, dass sich zwischen den Bauteilen kein Abstandshalter befindet, sondern diese in einen Rahmen hineingesetzt werden und die Kanten direkt an diesen angeklebt werden können. Die Abdichtung erfolgt mit Spezialkleber. Damit sollte der Gasraum gegen die Atmosphäre dichter sein. Eine weitere Schwachstelle der Abdichtung von Serie 2 ist die Gaszufuhr über Metallkanülen, welche über ein kleines Loch im Abstandshalter eingeführt wurden. Bei starkem Unterdruck ist es extrem schwierig, solche kritischen Stellen abzudichten. Daher wird in den Rahmen ein Ventil eingeschraubt, wodurch eine Zu- und Abschaltung des Gases erfolgen kann (Abbildung 73). Durch das Einlassen des Bauteils in den Rahmen müssen Trägerglas und funktionalisiertes Substratglas genau übereinanderliegen. Aus diesem Grund kann die ATO-Elektrode nicht direkt kontaktiert werden, sondern wurde mit einer Kupferfolie versehen, die am Rand der ATO-Elektrode aufgeklebt wurde. Damit ist die angelegte Spannung optimal am Kontakt verteilt.

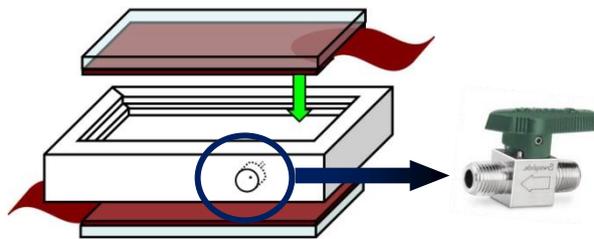


Abbildung 73 Planskizze zur Serie 2, Anschluß eines Gasventils

Bei der Herstellung der Gasentladungslampe werden wie auch bei Serie 1 Trägerglas und Substratglas zusammengeklebt. Allerdings befindet sich zur Kontaktierung direkt an der ATO-Elektrode wie beschrieben die Kupferfolie. Diese Bauteile werden im Rahmen eingelassen und direkt am Abstandshalter angeklebt. Die Fugen werden mit Kleber gefüllt. Als Gasventil diente ein Swagelok Kükenhahn (SS-2P4T2), der direkt in den Rahmen eingeschraubt wurde.

Im Rahmen dieser Serie wurden für die Funktionalisierung der Substratgläser ausschließlich 0.5 mm starkes Substratglas (Corning1737) verwendet, um dadurch den Abstand der Elektroden voneinander zu verringern und somit die Zündspannung herabzusetzen. Zudem wurde dadurch der Widerstand, welcher durch das Dielektrikum hervorgerufen wird, wirksam verkleinert. Der Abstandshalter im PMMA-Rahmen war 3 mm dick, so dass ein effektiver Elektrodenabstand von 4 mm entstand (minimale Abweichung durch die zusätzliche Kleberschicht zwischen Rahmen und Substratglas wurden nicht berücksichtigt).

Im Versuch hat sich gezeigt, dass dadurch die Zündspannung herabgesetzt werden konnte, und die Gasentladungslampe schon bei geringerer Leistung des Spannungsversorgungsgerätes aktiviert werden konnte. Um das allerdings quantitativ in Form von Spannungs-Zeit-Diagrammen darstellen zu können, müssen am Stromkreis Messgeräte angebracht werden. Dazu können jedoch keine klassischen Geräte verwendet werden, da durch die Spannung im kV-Bereich und Frequenz von 50 kHz gewisse Anforderungen gestellt sind. Dies soll nun für Serie 3 realisiert werden. Des Weiteren soll eine Druckmessung innerhalb der Gaskammer der Gasentladungslampe ermöglicht werden.

5.3.3.3 Serie 3

Um zu prüfen, wie dicht die Gasentladungslampe über ein längeren Zeitraum ist, wurde in dieser Serie nun ein Manometer angebracht (Abbildung 74). Ziel ist es, das Xenongas stationär im Gasraum zu halten und nicht wie bislang im Durchfluß. Auf diese Weise kann zudem der Xenonunterdruck definiert eingestellt werden.

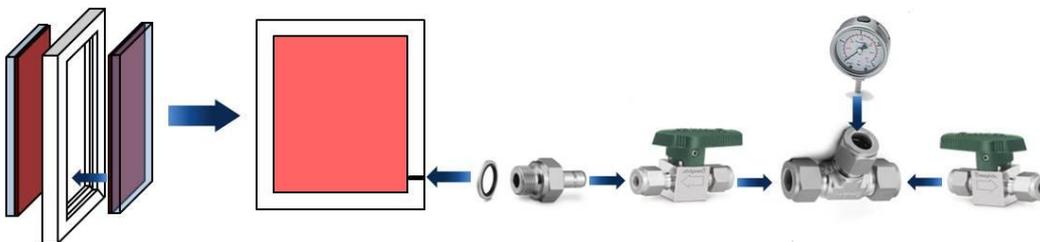


Abbildung 74 Realisierung der Druckkontrolle durch ein Manometer

Der Aufbau der Lampe erfolgte in gleicher Weise wie bei Serie 2. Der Unterschied ist hier ein Manometer, welches zwischen Rahmen und Gasventil angebracht wurde.

Mehrmaliges Evakuieren ($\leq 10^{-2}$ mbar) und Befüllen mit Schutzgas (Argon) garantiert, dass sich kein verunreinigender Sauerstoff mehr innerhalb des Gasraums befindet. Anschließend wurde die Lampe mit Xenon befüllt und ein Druck von 300 mbar eingestellt. Über einen Zeitraum von 2 Wochen wurde geprüft, ob sich infolge undichter Stellen der Druck verändert und Sauerstoff eindringt. Der Druck blieb allerdings konstant auf dem eingestellten Wert, womit davon ausgegangen werden kann, dass der Gasraum der Entladungslampe dicht ist. Das Manometer ist so angebracht worden, dass es nach dem Drucktest problemlos entfernt werden kann und der Gasraum mit einem Ventil abgesichert ist. Dieses Ventil kann entweder wie in Abbildung 74 an der Rahmenseite angebracht werden, oder aber auf einer planen Seite, wie in Abbildung 75 dargestellt. Das bietet den Vorteil, dass zu Ausstellungszwecken ein Rahmen konstruiert werden kann, so dass nur noch das leuchtende Fenster erkennbar ist.

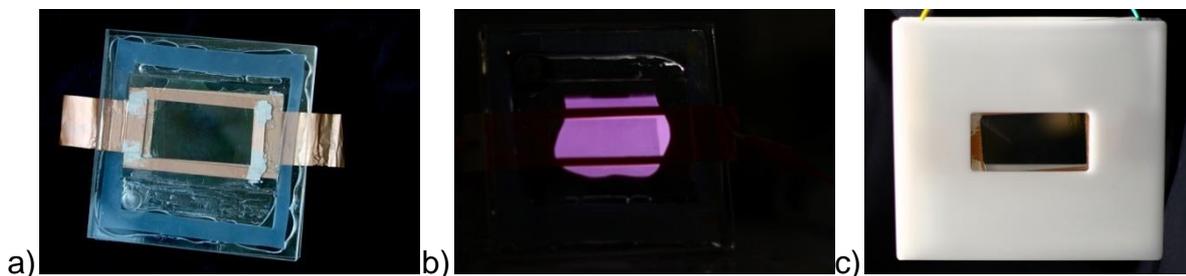


Abbildung 75 Gasentladungslampe mit a) Ventilzugang auf der Rückseite, b) nach Anlegen einer Spannung und c) als Ausstellungsstück

Alternative Spannungsversorgung

Neben speziell konstruierten Hochspannungsgeneratoren werden im Allgemeinen Inverter verwendet, um hohe Wechselspannungen im Kilohertzbereich zu erzeugen. Typischerweise werden Gleichspannungen von ca. 10 V – 300 V in höhere Wechselspannungen im Bereich von 600 V – 1000 V umgewandelt. Die angelegte Frequenz liegt dabei zwischen 30 kHz – 100 kHz. Die Verwendung dieser Inverter sind dem Hochspannungsgenerator vorzuziehen, da diese von geringerem Ausmass und weniger aufwendig in der Anschaffung sind.

Im Versuch wurde nun die Gasentladungslampe nicht an einen Hochspannungsgenerator angeschlossen, sondern an einen Inverter, welcher Spitzenspannungen von 1000 V mit einer Frequenz von 50 kHz erzeugen kann. Auf diese Weise war es allerdings nicht möglich eine dielektrische Barriereentladung zünden zu können. Inverter mit höheren Ausgabespannungen sind momentan nicht erhältlich.

5.3.3.4 Zusammenfassung

Die Vorversuche in Kapitel 5.3.2 haben gezeigt, wie eine Gasentladungslampe konstruiert werden kann. Dabei sind vor und während der Weiterentwicklung diverse Fragestellungen aufgetreten, die bei der Konstruktion zu berücksichtigen waren. Ein sehr großes Problem war dabei die Abdichtung des Gasraumes gegen die umgebende Atmosphäre. Durch einen geeigneten Rahmen war es mit Serie 3 möglich, den Unterdruck über Wochen stabil bei einem eingestellten Wert zu halten. Gleichzeitig ist es dadurch möglich, Xenon stationär in den Gasraum zu füllen, anstatt wie in Serie 1 und 2 im kontinuierlichen Fluß zu arbeiten, womit auch der Kostenaufwand erheblich gesenkt werden kann. Ein am Gasraum angeschlossenes Manometer ermöglicht dabei die Kontrolle über den angelegten Druck. Anfängliche Kontaktierungsprobleme wurden mit Hilfe von Kupferfolie behoben.

5.3.4 Charakterisierung der Serie 3

Die Charakterisierung der Gasentladungslampe erfolgt über die Bestimmung der Spannungs-Zeit-Verläufe bei geschlossenem Stromkreis. Aus diesen Diagrammen lässt sich über einen in Reihe geschalteten Messwiderstand der anliegende Strom bestimmen und damit letztlich auch die Scheinleistung des gesamten Systems. Die Schwierigkeit bei der Aufzeichnung der Diagramme ist die hochfrequente Hochspannung, die für die Messgeräte ungeeignet ist. Abgesehen von der Beschädigung der Messgeräte wären auch die Messwerte extrem fehlerbehaftet. Um das zu verhindern, wurde für die Messung ein spezieller Tastkopf verwendet, der das elektronische Signal an das Oszilloskop überträgt, damit dieses nicht überlastet wird. Die Aufzeichnung der Spannungs-Zeit-Diagramme erfolgte nach den in Abbildung 76 dargestellten Schaltbildern. Die in Abbildung 76 a) bzw. b) gezeigten Spannungs-

Zeit-Verläufe sind Testmessungen mit der Gasentladungslampe der Serie 3 mit Argon als Testgas.

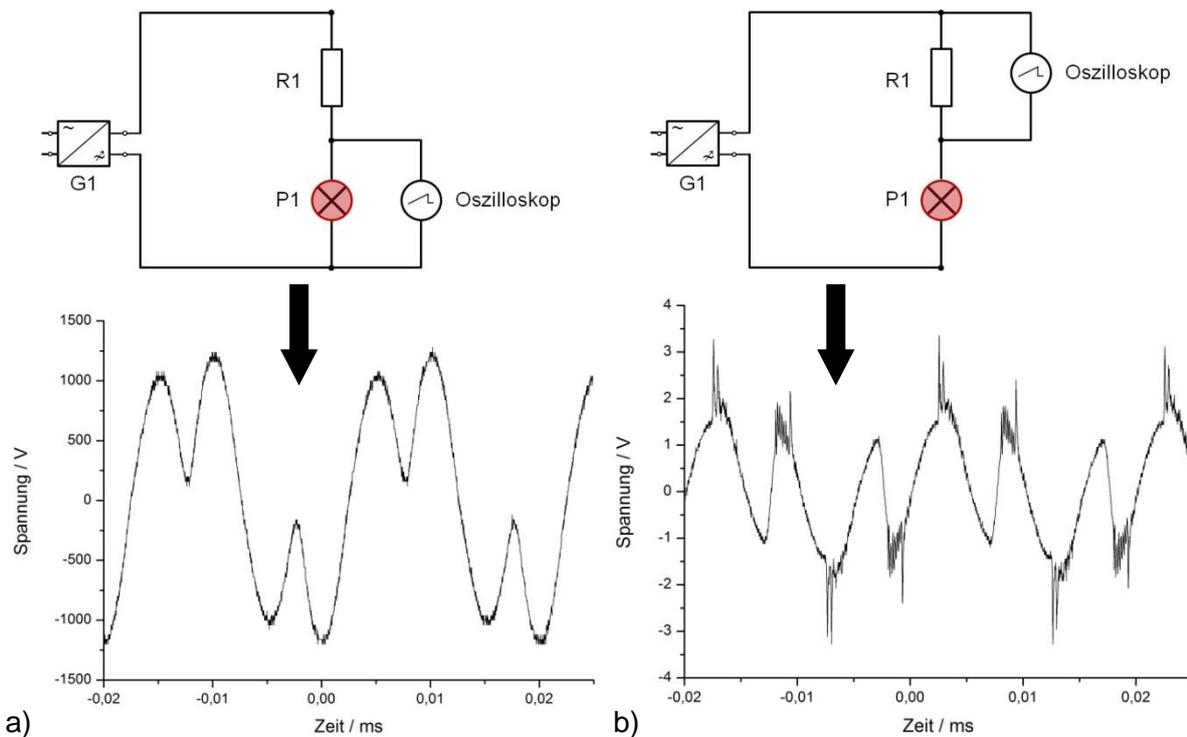


Abbildung 76 Schaltbilder für Spannungs-Zeit-Diagramme, a) gemessen über der Gasentladungslampe und b) über einem in Reihe geschaltetem Widerstand R_1 mit bekanntem Wert (mit Argon als testgas)

Für die Berechnung der Scheinleistung des Systems ist die Kenntnis der Effektivspannung U und des Effektivstroms I nötig. Die Bestimmung des Effektivstroms erfolgt dabei indirekt. Zwischen Spannungsquelle und Lampe wird ein Widerstand R_1 mit bekanntem Wert eingebaut. Anschließend wird die Spannung an zwei unterschiedlichen Punkten abgenommen. Dafür wird ein Oszillator an die Lampe P_1 angeschlossen (Abbildung 76a). Das in der Lampe befindliche Xenon wird durch Anlegen einer Spannung gezündet und für den konstanten Betrieb die Spannung aufgezeichnet. Des Weiteren wird die Spannung über den eingebauten Widerstand gemessen. Demnach werden zwei Messwerte erhalten: U_L , die Spannung, die an der Lampe anliegt, und U_R , die Spannung, die am Widerstand anliegt. Um aus dem gemessenen Wechselstrom u einen Effektivwert zu bekommen, kann folgende Gleichung verwendet werden^[93]:

$$U = \sqrt{\frac{1}{T} \cdot \int_0^T u^2 dt}. \quad (1)$$

Dabei stellt U den Effektivwert der Spannung dar und T die Periode. Mit U_L und U_R können also zwei Werte erhalten werden. Mit Hilfe von U_R kann nun die anliegende Effektivstromstärke I bestimmt werden, da der Betrag des Widerstands bekannt ist:

$$I = \frac{U_R}{R_{47\Omega}}. \quad (2)$$

Mit den Werten I und U_L sind nun die Effektivwerte des Systems bekannt, die nötig sind, um die Scheinleistung S nach

$$S = U \cdot I \quad (3)$$

zu berechnen.

Im Fall der Gasentladungslampe der Serie 3 erfolgte die Messung der Größen U_L und U_R zunächst mit Argon als Testgas. Die Zündspannung für die Excimerbildung ist bei Argon geringer als bei Xenon, daher ist auch die Belastung für die Elektroden geringer. Am Beispiel von Abbildung 76 soll nun die Berechnung der Effektivspannung, des Effektivstroms und der Scheinleistung nachvollzogen werden. Die Messungen erfolgten mit einer Gasentladungslampe befüllt mit Argon bei 300 mbar. Die Werte entsprechen dem Punkt, an der die Spannung gerade groß genug ist, Excimer zu generieren.

Betrachtet wird zunächst die Effektivspannung U_L , welche über der Lampe $P1$ anliegt (Abbildung 77). Nach Gleichung (1) muss zunächst das Quadrat der gemessenen Spannung gebildet werden, um dann das Integral der Funktion zu bestimmen:

$$\int_0^T u^2 dt = A_{0.00}^{0.02} = 6418,2 \cdot 10^{-3} \text{ V}^2 \text{ s}. \quad (4)$$

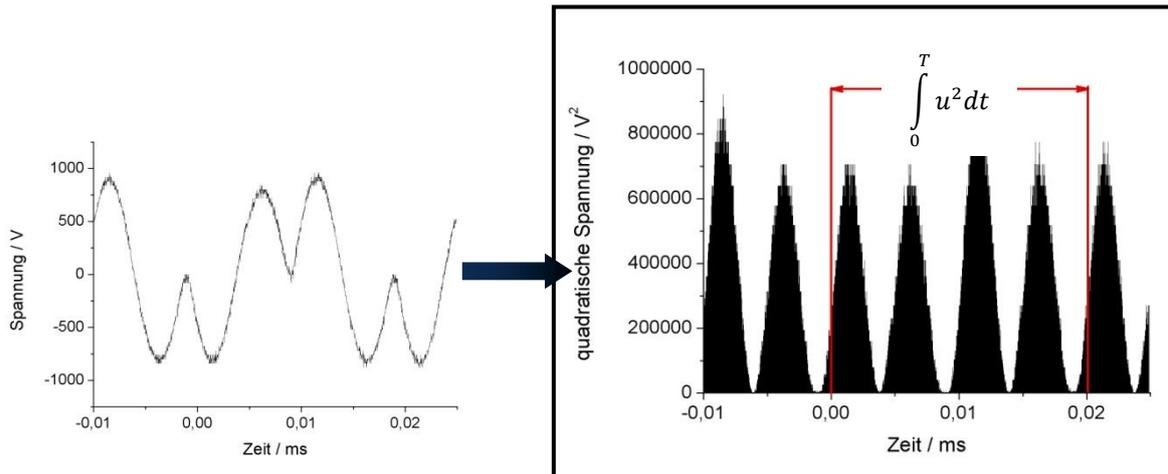


Abbildung 77 Spannungs-Zeit-Diagramm über der Lampe P1 befüllt mit Argon Lampe bei 300mbar (rechts) und Bestimmung des Integrals der Funktion $u^2 dt$

Gleichung (1) liefert dann den Wert für die Effektivspannung U_{eff}^L :

$$U_{eff}^L = \sqrt{\frac{1}{0,02 \cdot 10^{-3} s} \cdot 6418,2 V^2 \cdot 10^{-3} s} = \underline{566,5 V}. \quad (5)$$

Um damit nun die Scheinleistung S nach (3) zu bestimmen, ist die Berechnung des Effektivstroms I_{eff} aus der Effektivspannung U_{eff}^R über dem Widerstand $R1$ nötig:

$$U_{eff}^R = \sqrt{\frac{1}{0,02 \cdot 10^{-3} s} \cdot 0,0106 V^2 \cdot 10^{-3} s} = \underline{0,73 V} \quad (6)$$

$$I_{eff} = \frac{0,73 V}{47 \Omega} = 0,016 A.$$

Und demzufolge nach Gleichung (3):

$$S = U_{eff}^L \cdot I_{eff} = 566,5 V \cdot 0,016 A = \underline{9,1 VA}.^2 \quad (7)$$

Bei einem Druck von 300mbar beträgt demnach die Scheinleistung S der Gasentladungslampe 9,1 VA. Doch wie kann man diese beeinflussen?

Die zwei Elektroden in der Lampe sind vergleichbar mit zwei Plattenkondensatoren. Ziel ist es, bei möglichst geringer Zündspannung die Excimerbildung des Edelgases hervorzurufen. Dafür gibt es mehrere Möglichkeiten. Zum Ersten sollten die

² [VA]=[W] Statt Watt (W) wird für die Scheinleistung wird in der Regel die Einheit Voltampere (VA) verwendet.

Elektroden möglichst homogen über die Fläche verteilt sein, d.h. geringe Rauigkeiten aufweisen und möglichst überall dieselbe Schichtdicke aufweisen. Zu große Schichtdickenvariationen würden dazu führen, dass sich die Ladung auf die dickeren Schichten konzentriert und an diesen Stellen Durchschläge verursacht. Ausserdem lässt sich die Zündspannung durch das Dielektrikum steuern. Sowohl die Art, als auch die Stärke des Materials ist dabei entscheidend. Das hierfür gewählte Glas ist für die Nutzung als Dielektrikum geeignet. Über die Dicke des Glases lässt sich nun die Zündspannung beeinflussen. Je dünner das Glas ist, desto weniger Widerstand liegt zwischen den Elektroden vor und desto kleiner auch die Zündspannung. Allerdings muss dabei auch die Handhabung beachtet werden. Mit geringer werdender Glasstärke nimmt auch die Stabilität des Glases ab, welches für die Beschichtungsversuche von Nachteil ist. Zudem sind die Glassubstrate kommerziell nur mit einer minimalen Stärke von 0.5 mm erhältlich. Da diese für die Lampen verwendet wurden, ist eine Verringerung der Dielektrikumsstärke demnach nicht mehr möglich. Als dritte Variante zur Herabsetzung der Zündspannung ist es möglich, den Abstand der Elektroden zu verringern. Dabei muss allerdings darauf geachtet werden, dass zu geringe Elektrodenabstände nicht mehr zu einer Herabsetzung der Zündspannung führt, sondern aufgrund der geringen Gasmenge keine Excimerbildung mehr stattfinden kann. Letzlich lässt sich auch der Druck des Edelgases im Gasraum variieren, so dass die Excimerbildung bei geringeren Spannungen stattfinden kann. Ein Beispiel dafür ist mit Argon als Testgas in Abbildung 78 a) zu sehen. Die Effektivspannung bzw. der Effektivstrom nimmt mit steigendem Druck zu.

Die generierte UV-Strahlung im Gasraum ist wahrnehmbar durch die Emission von sichtbarem Licht im blauen Bereich durch das Substratglas bzw. Dielektrikum (Abbildung 78b). Die Intensität der Emission nimmt proportional mit dem Druck zu. Eine genaue Detektion mit einem Spektrometer ist in diesem Fall nicht möglich, da die Gasentladungslampe während des Betriebs nicht transportfähig ist. Die Zunahme der Intensität ist dabei abhängig von der Edelgaskonzentration in der Gaskammer. Mit steigendem Druck ist die Wahrscheinlichkeit der Stöße dritter Art erhöht und führt zu einer höheren Intensität der Excimerbildung und damit zu UV Strahlung. Allerdings ist dies gleichzeitig der Grund, warum der Druck nicht unendlich klein

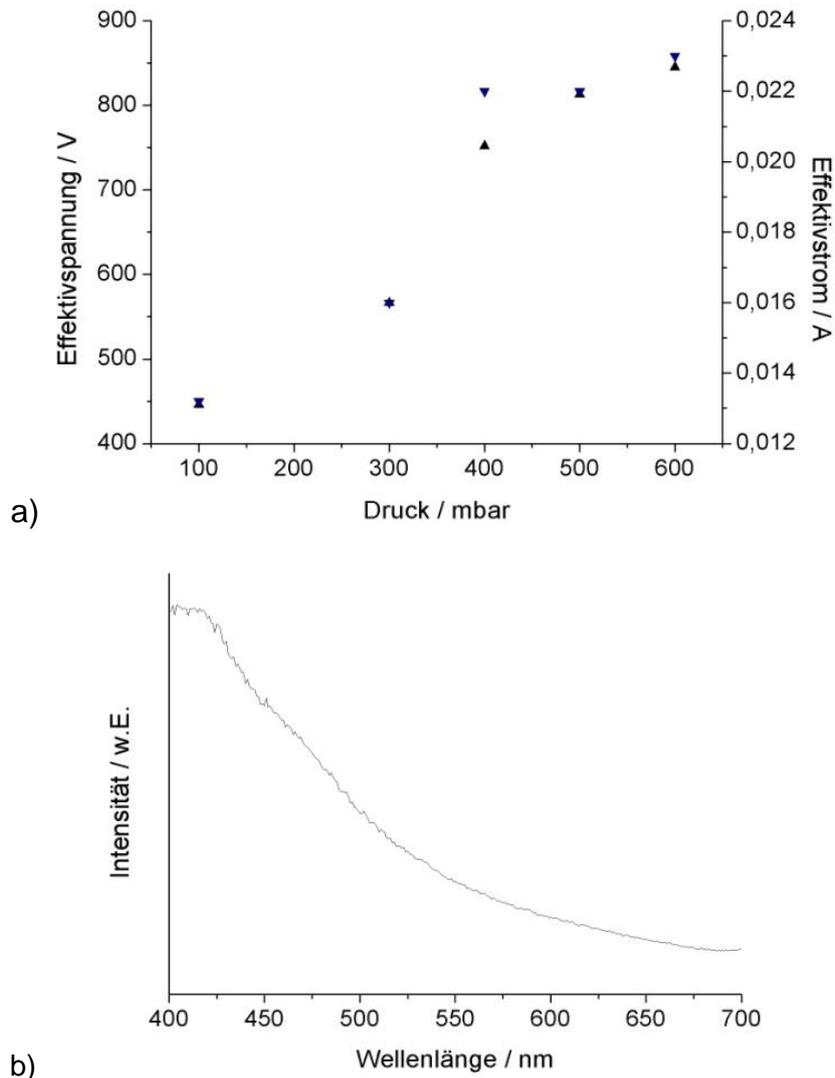


Abbildung 78 a) Abhängigkeit der Effektivspannung und des Effektivstroms vom Druck und b) Fluoreszenzspektrum: Emission von Licht des Substratglases (Corning1737) im sichtbaren Bereich nach Anregung mit $\lambda=275$ nm

eingestellt werden darf. Schon mit bloßem Auge ist eine Erhöhung der Emissionsintensität des Glases ab einem Druck von 300 mbar erkennbar. Das bedeutet unterhalb von 300 mbar sind so wenig Atome in der Gaskammer vorhanden, dass kaum Excimere gebildet werden können. Daher sollte ein Mindestdruck nicht unterschritten werden.

Das Produkt von Effektivspannung und Effektivstrom ist die Scheinleistung, dargestellt in Abbildung 79 und charakterisiert die zugeführte elektrische Leistung. Allerdings ist dieser Wert kritisch zu beachten, denn er setzt sich neben der

tatsächlich umgesetzten Wirkleistung P zusätzlich aus einer Blindleistung Q zusammen. Diese ist unerwünscht und beschreibt den Fall, dass die elektrische Energie unter anderem durch Widerstand und Wärmezeugung verloren geht.

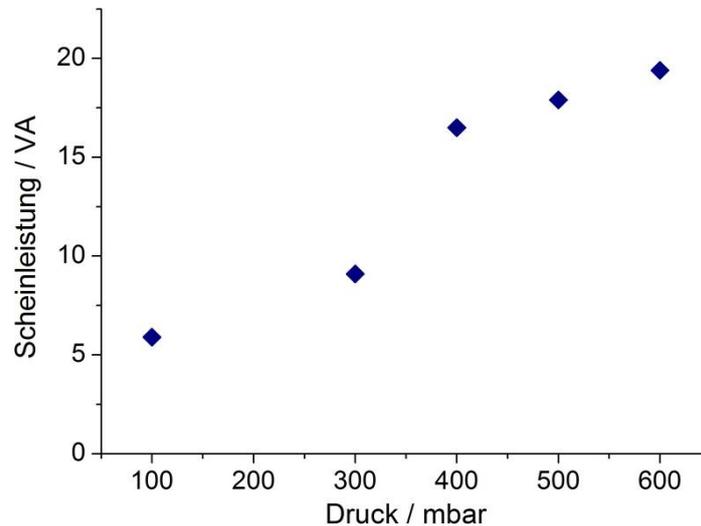


Abbildung 79 Druckabhängigkeit der Scheinleistung S einer Entladungslampe befüllt mit Argon

Im Fall der Gasentladungslampe ist der Wert der Blindleistung nicht exakt bestimmbar, aus diesem Grund kann keine Aussage zur Effektivität der Lampe getroffen werden.

Die beschriebene Bestimmung der Scheinleistung wird ebenfalls für Xenon als Gas durchgeführt. Für diesen Fall wurde die Lampe mehrmals evakuiert und wieder befüllt, um möglichen Verunreinigungen entgegen zu wirken. Der Druck innerhalb des Gasraumes wurde auf 200 mbar eingestellt, um möglichst geringe Zündspannungen zu erhalten.

Mit Hilfe der Spannungs-Zeit-Diagramme in Abbildung 80 lassen sich, wie im Beispiel mit Argon zuvor gezeigt, die Effektivspannung und der Effektivstrom bestimmen:

$$U_{eff}^L = 691,8 \text{ V} \text{ und } I_{eff} = 0,0202 \text{ A.}$$

Daraus folgt für die Scheinleistung:

$$S = U_{eff}^L \cdot I_{eff} = 691,8 \text{ V} \cdot 0,0202 \text{ A} = \underline{\underline{14,0 \text{ VA}}}.$$

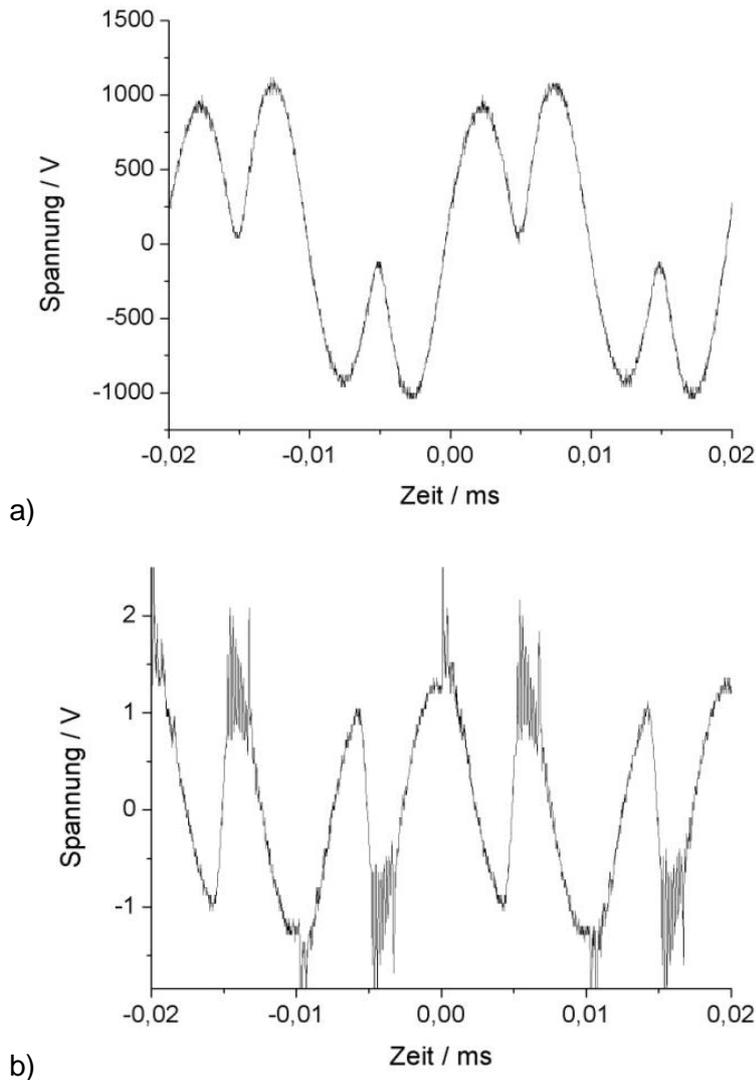


Abbildung 80 Spannungs-Zeit-Diagramme von a) über der Lampe P1 und b) über dem Widerstand R1 für die Berechnung der Scheinleistung S

Wie erwartet wurde für Xenon eine höhere Zündspannung bestimmt und damit auch eine höhere Scheinleistung. In Abbildung 81 ist der direkte Vergleich mit Argon als Excimergas zu sehen.

Die dargestellten Spannungswerte beziehen sich jeweils nur auf die Zündspannung. Bei Erhöhung der Spannung über der Lampe ist deutlich eine Zunahme der Emissionsintensität der Leuchtstoffschicht zu erkennen. Ein quantitativer Nachweis via Fluoreszenzspektroskopie war leider nicht möglich. Die effektive Spannung erhöht sich dabei von 691,8 V auf 790,9 V bei einem effektiven Strom von 23,8 mA, womit die Scheinleistung dann 18,8 VA beträgt. Dabei steigt außerdem die Belastung

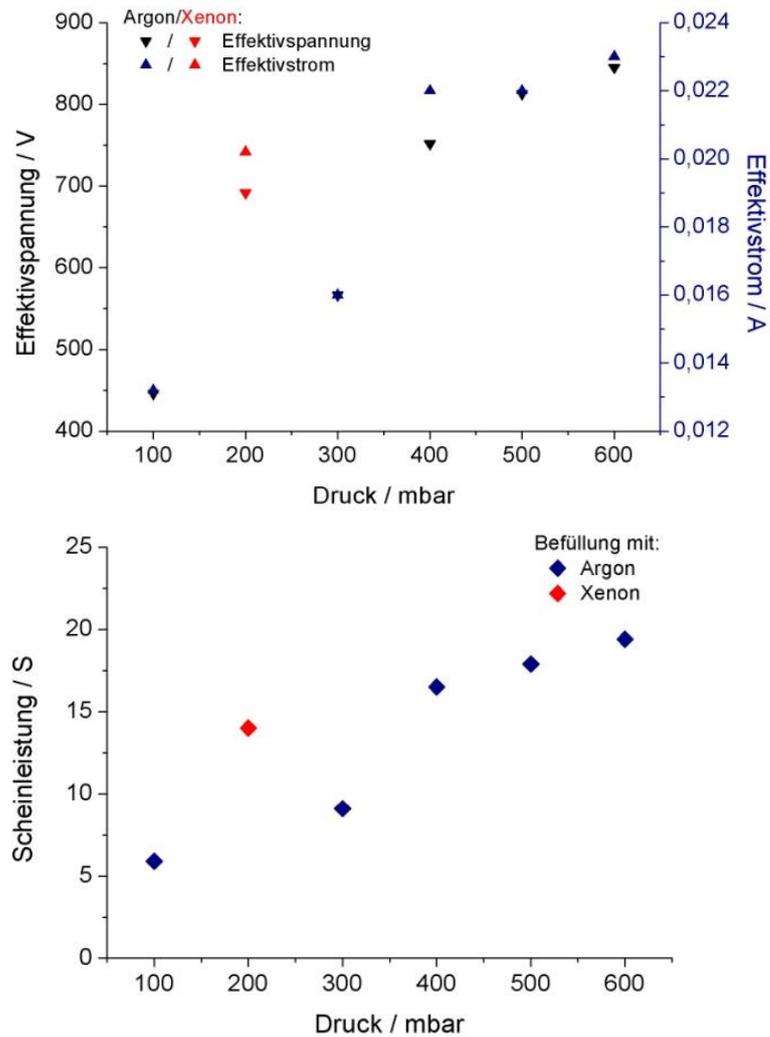


Abbildung 81 Vergleich elektrischer Eigenschaften zwischen den verschiedenen Füllgasen Argon und Xenon

an den Elektroden, welches in den meisten Fällen bei weiterer Erhöhung der Spannung bzw. bei Langzeitbelastung von mehreren Minuten zu Durchschlägen und damit zur Zerstörung der Gasentladungslampe führt (Abbildung 82).

Betrachtet man nun den Verlauf der Spannung am Beispiel einer mit Xenon befüllten Gasentladungslampe in Abbildung 80a, so fällt sofort die Unregelmäßigkeit der Sinusfunktion auf. Angelegt wurde eine Wechselspannung mit Sinusform. Allerdings knickt die Funktion bei bestimmten Spannungswerten ein, wie in Abbildung 83 anhand der schwarzen Kurve zu erkennen. Theoretisch sollte der Verlauf der in lila gezeigten Sinuskurve gleichen. Zu erklären ist dieses Phänomen mit einem durch das Hochspannungsgerät begrenzten Stromfluß. Im Zeitintervall $t_0 - t_1$ werden die

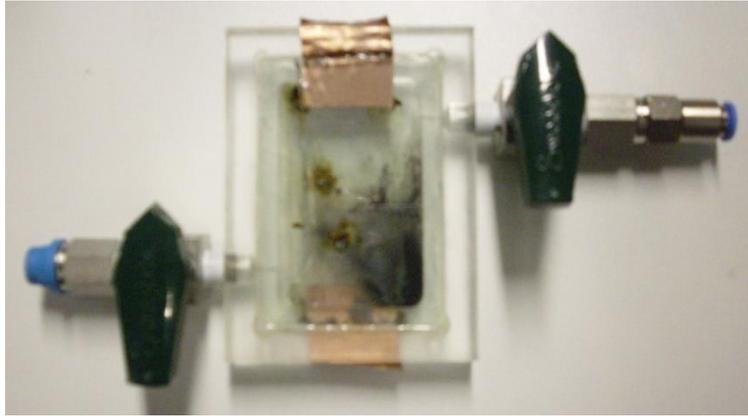


Abbildung 82 Beispiel einer durch zu hoch angelegten Spannung beschädigten Gasentladungslampe der Serie 2

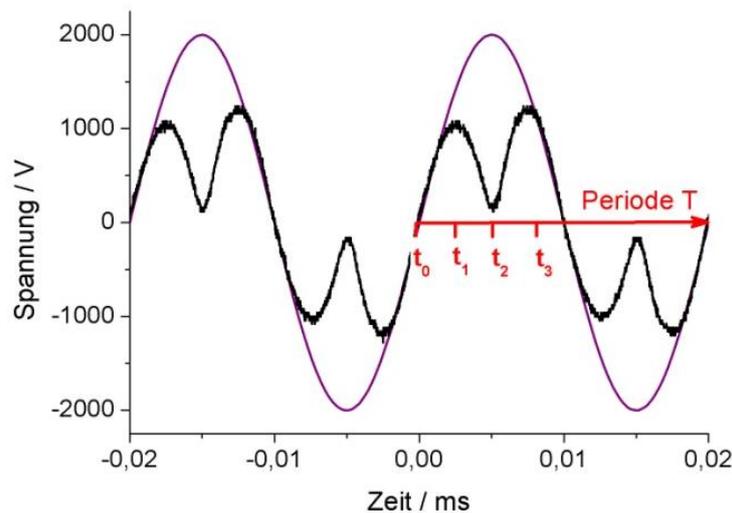


Abbildung 83 Gasentladungslampe befüllt mit Xenon bei 200mbar; gemessenes Spannungs-Zeit-Diagramm (schwarz), theoretischer sinoider Verlauf (lila)

Elektronen im elektrischen Feld beschleunigt. Zum Zeitpunkt t_1 ist die Energie der Elektronen groß genug, um eine Excimerbildung hervorrufen zu können. Der zu diesem Zeitpunkt beginnende Stromfluß verursacht einen Spannungsabfall bis t_2 , da das Hochspannungsgerät nicht genug Strom liefern kann und infolge dessen die Spannung abfällt. Sobald der Betrag des Stromflusses wieder annähernd Null ist, baut sich auch die Spannung wieder auf. Da eine Wechselspannung anliegt, kehrt sich der Zyklus bei t_3 um und beginnt ab der halben Periode mit gleichem Schema nur entgegengesetztem Vorzeichen von neuem. Diese Besonderheit ist auch der Grund, warum die Berechnung der Effektivwerte anhand der Integrale erfolgte.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Thema der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung und Konstruktion einer Gasentladungslampe unter Verwendung von transparenten, lumineszenten Dünnschichten. Zunächst wurden Leuchtstoffe in nanoskaligem Maßstab hergestellt, um daraus anschließend dünne Filme herzustellen, die für Licht im sichtbaren Wellenlängenbereich durchlässig sind. Diese Filme können nach Anregung mit UV-Strahlung sichtbares Licht emittieren und eignen sich daher für den Bau einer transparenten Gasentladungslampe.

Als Leuchtstoffe kommen Verbindungen in Frage, die auch in herkömmlichen Leuchtstoffröhren verwendet werden. Dazu zählt unter anderem $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ als viel genutzter rot emittierender Leuchtstoff und $\text{LaPO}_4:\text{Ce,Tb}$ mit charakteristischer grüner Emission. Diese beiden Verbindungen wurden zunächst als funktionalisierte Nanopartikel hergestellt. Unter Verwendung einer Mikrowelle wurden agglomeratfreie, wässrige $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ Dispersionen synthetisiert, deren Partikel einen hydrodynamischen Durchmesser im Bereich von 45,6 nm bis 51,7 nm aufwiesen. Diese Partikel kristallisieren mit tetragonalem Kristallsystem und besitzen eine Kristallitgröße zwischen 9 nm bis 10 nm. Die in wässriger Dispersion ausgelöschte Lumineszenz ist nachweisbar, nachdem die Partikel mit Aceton destabilisiert wurden. Die getrockneten Pulverproben zeigen dann nach Anregung mit UV-Licht die typische rote Emission des Eu^{3+} mit Intensitätsmaximum bei 618 nm und besitzen eine Quantenausbeute von ca. 17,3 %. Temperaturbehandlungen bei 600 °C zeigten dabei, dass diese durch Erhöhung der Kristallinität auf 37,2 % gesteigert werden kann.

Die Stabilisierung der $\text{LaPO}_4:\text{Ce,Tb}$ Partikel erfolgte im Gegensatz zu $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ aus einem Gemisch von Zitronensäure und Phosphorhexansäure. Auf diese Weise konnten stabile wässrige Dispersionen mit 39 nm (hydrodynamischer Durchmesser) großen Partikeln hergestellt werden. Allerdings konnte nicht eindeutig belegt werden, dass es sich LaPO_4 mit hexagonalem Kristallsystem handelt, da die Partikel nur sehr schlecht kristallisieren. Daher ist auch die Bestimmung der Kristallitgröße nicht möglich gewesen. Fällt man die Partikel aus wässriger Dispersion aus, so ist anschließend im Fluoreszenzspektrum die charakteristische Tb^{3+} Lumineszenz mit

Intensitätsmaximum bei $\lambda = 544$ nm nachweisbar. Die Kristallisierung dieser Partikel durch eine Temperaturbehandlung bei 600 °C führte Bildung von monoklinem LaPO_4 . Dabei kam es jedoch zu einem unerwünschten Nebeneffekt. Das im $\text{LaPO}_4:\text{Ce},\text{Tb}$ enthaltene Cer wurde von Ce^{3+} zu Ce^{4+} oxidiert und damit die komplette Tb^{3+} -Emission ausgelöscht. Dieser Vorgang ist reversibel, so dass Tempern unter reduktiven Bedingungen die Lumineszenz wieder aktivierte.

Um die Partikel in organischen Medien dispergieren zu können, wurde die Oberfläche beider Partikelsysteme mit Octylamin funktionalisiert. Die agglomeratfreien Dispersionen in THF konnten anschließend für Schleuderprozesse zur Dünnschichtherstellung genutzt werden. Dünne Schichten von $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ bzw. $\text{LaPO}_4:\text{Ce},\text{Tb}$ auf Glassubstraten besaßen auch nach Tempern bei 600 °C eine sehr hohe Transmission im sichtbaren Wellenlängenbereich und verursachten aufgrund ihrer Homogenität nur sehr geringfügige Streuungen (mittlere Rauigkeit der Oberfläche von $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ Schichten: 3,32 nm). $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ beschichtete Substrate wiesen trotz geringer Schichtdicken von ca. 350 nm hohe Quantenausbeuten in Höhe von 22,9 % auf und eignen sich hervorragend für die Verwendung in Gasentladungslampen. Dagegen sind $\text{LaPO}_4:\text{Ce},\text{Tb}$ beschichtete Substrate problematisch, da die Lumineszenz erst durch Reduktion im Wasserstoffstrom aktiviert werden muss (Reduzierung von Ce^{4+} zu Ce^{3+} ; Vgl. Kapitel 5.1.3).

Ziel war es, mit den hergestellten lumineszenten Dünnschichten eine transparente Gasentladungslampe herzustellen. Bei der Planung der Konstruktion mussten viele Punkte beachtet werden. Dazu gehörte unter anderem die Art des Füllgases, das Elektrodenmaterial, die Abdichtung der Gaskammer, Messung des Kammerdrucks, Art des Dielektrikums und vor allem Spannungsversorgung. Im Verlauf mehrerer Serien wurden die hergestellten Lampen bis zu einem Prototyp (Serie 3) laufend in Hinsicht Gasabdichtung, Gaszuführung und Druckkontrolle weiterentwickelt. Letztlich konnte eine funktionierende Gasentladungslampe (Abbildung 84) gebaut werden, die nach Anlegen von 4 kV hoher Spannung bei 50 kHz Licht in der Farbe des Leuchtstoffes der Schicht (rot – $\text{YVO}_4:\text{Eu}$) emittierte.

Die hier vorgestellten Arbeiten sind für die Entwicklung von transparenten Displays erst der Anfang. Es konnte gezeigt werden, dass es prinzipiell möglich ist, solche in Form von Gasentladungslampen zu bauen. Weiterführende Arbeiten sollten sich

zunächst mit der Herstellung von grün und blau emittierenden Dünnschichten für Gasentladungslampen beschäftigen, da die Kombination dieser Farben weißes Licht ergibt. Darüber hinaus ist es wichtig, die Spannungsversorgung der Gasentladungslampe zu vereinfachen. Zielführender wäre die Nutzung eines geeigneten Resonanzwandlers, der eine genügend hohe Spannung zu Verfügung stellt. Die Verwendung eines solchen Resonanzwandlers wäre auch einer der ersten Schritte zur Verkleinerung der Gesamtkonstruktion und somit ein erster Optimierungsschritt in Richtung Miniaturisierung.

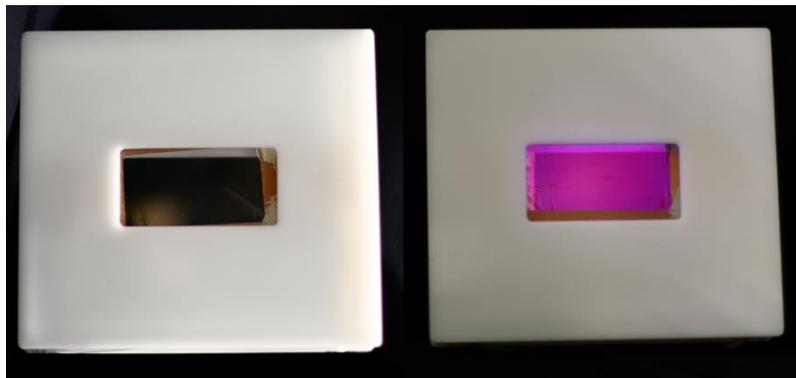


Abbildung 84 Gasentladungslampe (links) im geschlossenem Stromkreis (rechts)

7 Literatur- und Softwareverzeichnis

Literaturverzeichnis

- [1] Zissis, G.; Kitsinelis, S., State of art on the science and technology of electrical light sources: from the past to the future. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2009**, *42*, 173001/1.
- [2] Born, M.; Jüstel, T., Elektrische Lichtquellen: Chemie in Lampen. *Chem. unserer Zeit* **2006**, *40* (5), 294.
- [3] Welker, T., Recent developments on phosphors for fluorescent lamps and cathode-ray tubes. *J. Lumin.* **1991**, *48-49*, 49.
- [4] Penard, A.-L.; Gacoin, T.; Boilot, J.-P., Luminescent sol-gel coatings based on nanophosphors. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2007**, *988*, 194.
- [5] Sivakumar, S.; Veggel, F. v.; Raudsepp, M., Sensitized emission from lanthanide-doped nanoparticles embedded in a semiconductor sol-gel thin film. *Chem. Phys. Chem.* **2007**, *8*, 1677.
- [6] Althues, H.; Simon, P.; Kaskel, S., Transparent and luminescent YVO₄:Eu/polymer nanocomposites prepared by in situ polymerization. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 758.
- [7] Huignard, A.; Buissette, V.; Laurent, G.; Gacoin, T.; Boilot, J. P., Synthesis and Characterizations of YVO₄:Eu Colloids. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2264.
- [8] Huignard, A.; Gacoin, T.; Boilot, J.-P., Synthesis and Luminescence Properties of Colloidal YVO₄:Eu Phosphors. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1090.
- [9] Li, Y.; Hong, G., Synthesis and luminescence properties of nanocrystalline YVO₄:Eu³⁺. *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 645.
- [10] Riwozki, K.; Haase, M., Wet-Chemical Synthesis of Doped Colloidal Nanoparticles: YVO₄:Ln (Ln = Eu, Sm, Dy). *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 10129.
- [11] Wu, X.; Tao, Y.; Song, C.; Mao, C.; Dong, L.; Zhu, J., Morphological Control and Luminescent Properties of YVO₄:Eu Nanocrystals. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 15791.
- [12] Zhang, H.; Fu, X.; Niu, S.; Sun, G.; Xin, Q., Low temperature synthesis of nanocrystalline YVO₄:Eu via polyacrylamide gel method. *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 2649.
- [13] Buissette, V.; Moreau, M.; Gacoin, T.; Le, M. T.; Boilot, J.-P., Highly luminescent composite films from core-shell oxide nanocrystals. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2005**, *846*, 171.
- [14] Giaume, D.; Buissette, V.; Lahlil, K.; Gacoin, T.; Boilot, J. P.; Casanova, D.; Beaurepaire, E.; Sauviat, M. P.; Alexandrou, A., Emission properties and applications of nanostructured luminescent oxide nanoparticles. *Prog. Solid State Chem.* **2006**, *33*, 99.
- [15] Tanaka, S.; Fujihara, S., Luminescent Antireflective Coatings with Disordered Surface Nanostructures Fabricated by Liquid Processes. *Langmuir* **2011**, *27*, 2929.

-
- [16] Xu, H.; Wang, H.; Jin, T.; Yan, H., Rapid fabrication of luminescent Eu:YVO₄ films by microwave-assisted chemical solution deposition. *Nanotechnology* **2005**, *16*, 65.
- [17] Yu, M.; Lin, J.; Wang, S. B., Effects of x and R³⁺ on the luminescent properties of Eu³⁺ in nanocrystalline YV_xP_{1-x}O₄:Eu³⁺ and RVO₄:Eu³⁺ thin-film phosphors. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **2005**, *80* (2), 353.
- [18] Yu, M.; Lin, J.; Wang, Z.; Fu, J.; Wang, S.; Zhang, H. J.; Han, Y. C., Fabrication, Patterning, and Optical Properties of Nanocrystalline YVO₄:A (A = Eu³⁺, Dy³⁺, Sm³⁺, Er³⁺) Phosphor Films via Sol-Gel Soft Lithography. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2224.
- [19] Gu, G.; Bulovic, V.; Burrows, P. E.; Forrest, S. R., Transparent organic light emitting devices. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *68*, 2606.
- [20] Ju, S.; Li, J.; Liu, J.; Chen, P.-C.; Ha, Y.-g.; Ishikawa, F.; Chang, H.; Zhou, C.; Facchetti, A.; Janes, D. B.; Marks, T. J., Transparent Active Matrix Organic Light-Emitting Diode Displays Driven by Nanowire Transistor Circuitry. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 997.
- [21] Matsuno, H.; Igarashi, T.; Hiramoto, T.; Takemoto, F.; Hishinuma, N.; Oonishi, Y.; Kasagi, K.; Asahina, T.; Wakahata, Y. Dielectric barrier discharge lamp. EP642153A1, 1995.
- [22] Park, D.-i.; Kim, S.-m. Flat glow discharge lamp. US5592047A, 1997.
- [23] Trampert, K.; Lemmer, U.; Heering, W.; Feldmann, C.; Zharkouskaya, A. Transparent discharge light sources and methods for generating light. WO2008098675A1, 2008.
- [24] Leuchtendes Neon-Plasma. <http://en.wikipedia.org/wiki/File:NeTube.jpg> (accessed 08.10.2012).
- [25] Verschiedene Leuchtstofflampen. <http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Datei:Leuchtstofflampen-chtaube050409.jpg&filetimestamp=20060922070525> (accessed 08.10.2012).
- [26] OSRAM 35W SOX. http://en.wikipedia.org/wiki/File:LPS_Lamp_35W_running.jpg (accessed 08.10.2012).
- [27] Kapcov, N. A., *Elektrische Vorgänge in Gasen und im Vakuum*. Dt. Verl. d. Wiss.: 1955.
- [28] Goldston, R. J.; Rutherford, P. H., *Introduction to Plasma Physics*. Taylor & Francis: 1995.
- [29] Dost, H., *Plasmachemie*. Akademie Verlag Berlin: 1978; p 419.
- [30] Eliasson, B.; Kogelschatz, U., UV excimer radiation from dielectric-barrier discharges. *Appl. Phys. B* **1988**, *46* (4), 299.
- [31] Eliasson, B.; Kogelschatz, U., Nonequilibrium volume plasma chemical processing. *Plasma Sci.* **1991**, *19* (6), 1063.
- [32] Trampert, K., *Ladungstransportmodell dielektrisch behinderter Entladungen*. 1 ed.; KIT Scientific Publishing: 2009.
-

-
- [33] Kogelschatz, U., Dielectric-Barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications. *Plasma Chem. Plasma Process.* **2003**, 23 (1), 1.
- [34] Kogelschatz, U.; Esrom, H.; Zhang, J. Y.; Boyd, I. W., High-intensity sources of incoherent UV and VUV excimer radiation for low-temperature materials processing. *Appl. Surf. Sci.* **2000**, 168 (1–4), 29.
- [35] Holzer, F. Oxidation von organischen Verbindungen unter Nutzung von porösen und unporösen Feststoffen im nichtthermischen Plasma. Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2003.
- [36] Boeuf, J. P., Plasma display panels: physics, recent developments and key issues. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2003**, 36 (6), R53.
- [37] Xu, X., Dielectric barrier discharge — properties and applications. *Thin Solid Films* **2001**, 390 (1–2), 237.
- [38] Belasri, A.; Harrache, Z., Electrical and kinetical aspects of homogeneous dielectric-barrier discharge in xenon for excimer lamps. *Physics of Plasmas* **2010**, 17 (12), 123501.
- [39] Blasse, G., Luminescent materials: is there still news? *J. Alloys Compd.* **1995**, 225 (1-2), 529.
- [40] Jüstel, T.; Krupa, J. C.; Wiechert, D. U., VUV spectroscopy of luminescent materials for plasma display panels and Xe discharge lamps. *J. Lumin.* **2001**, 93, 179.
- [41] Ronda, C. R., Phosphors for lamps and displays: an applicational view. *J. Alloys Compd.* **1995**, 225, 534.
- [42] Zhang, S., Vacuum-ultraviolet/visible conversion phosphors for plasma display panels. *IEEE Trans. Plasma Sci.* **2006**, 34, 294.
- [43] Shionoya, S.; Yen, W. M., *Phosphor Handbook*. CRC Press: 1999.
- [44] Gaft, M.; Reisfeld, R.; Panczer, G., *Luminescence Spectroscopy Of Minerals And Materials*. Springer: 2005.
- [45] McNaught, A. D.; Wilkinson, A.; Pure, I. U. o.; Chemistry, A., *Compendium of Chemical Terminology: Iupac Recommendations*. Second Edition ed.; Blackwell Science: 1997.
- [46] Stokes, G. G., On the Change of Refrangibility of Light. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1852**, 142, 463.
- [47] Lakowicz, J. R., *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Springer: 2006.
- [48] Hoshina, T., Radiative transition probabilities in Tb³⁺ and fluorescence colors producible by Tb³⁺. Activated phosphors. *Jap. J. Appl. Phys.* **1967**, 6, 1203.
- [49] Buissette, V.; Giaume, D.; Gacoin, T.; Boilot, J.-P., Aqueous routes to lanthanide-doped oxide nanophosphors. *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 529.
- [50] Huignard, A.; Buissette, V.; Franville, A.-C.; Gacoin, T.; Boilot, J.-P., Emission Processes in YVO₄:Eu Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 6754.
-

-
- [51] Riwozki, K.; Haase, M., Colloidal $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ and $\text{YP}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_4\text{:Eu}$ Nanoparticles: Luminescence and Energy Transfer Processes. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 12709.
- [52] Kropp, J. L.; Windsor, M. W., Luminescence and energy transfer in solutions of rare-earth complexes. I. Enhancement of fluorescence by deuterium substitution. *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 1599.
- [53] Lis, S., Luminescence spectroscopy of lanthanide(III) ions in solution. *J. Alloys Compd.* **2002**, *341*, 45.
- [54] Schmidt, W., *Optical Spectroscopy in Chemistry and Life Sciences*. Wiley-VCH: Weinheim, 2005.
- [55] Resch-Genger, U.; Hoffmann, K.; Nietfeld, W.; Engel, A.; Neukammer, J.; Nitschke, R.; Ebert, B.; Macdonald, R., How to Improve Quality Assurance in Fluorometry: Fluorescence-Inherent Sources of Error and Suited Fluorescence Standards. *Journal of Fluorescence* **2005**, *15* (3), 337.
- [56] Grabolle, M.; Spieles, M.; Lesnyak, V.; Gaponik, N.; Eychmüller, A.; Resch-Genger, U., Determination of the Fluorescence Quantum Yield of Quantum Dots: Suitable Procedures and Achievable Uncertainties. *Analytical Chemistry* **2009**, *81* (15), 6285.
- [57] Barbieri, A.; Accorsi, G., Absolute photoluminescence quantum yield determination of solid-state samples. *EPA Newsl.* **2006**, 26.
- [58] Gaigalas, A. K.; Wang, L., Measurement of the fluorescence quantum yield using a spectrometer with an integrating sphere detector. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **2008**, *113*, 17.
- [59] Murase, N.; Li, C., Consistent determination of photoluminescence quantum efficiency for phosphors in the form of solution, plate, thin film, and powder. *J. Lumin.* **2008**, *128*, 1896.
- [60] Schüttrigkeit, T., Quantenausbeute-Bestimmung von organischen LED-Materialien. *Photonik* **2007**, *4*, 76.
- [61] Takahashi, S.; Mashiko, H.; Watanabe, T.; Bessho, N. Glass paste compositions, transfer films, and plasma display panels. JP2000053444A, 2000.
- [62] Itoh, H.; Fujisawa, M.; Ikegami, Y.; Suzuki, Y., Stability constants of rare earth citrate complex species. *Lanthanide Actinide Res.* **1985**, *1*, 79.
- [63] Todorovsky, D. S.; Getsova, M. M.; Milanova, M. M.; Kakihana, M.; Petrova, N. L.; Arnaudov, M. G.; Enchev, V. G., The chemistry of the processes involved in the production of lanthanide titanates by the polymerized-complex method. *Can. J. Chem.* **2007**, *85*, 547.
- [64] Sudarsan, V.; Sivakumar, S.; van Veggel, F. C. J. M.; Raudsepp, M., General and Convenient Method for Making Highly Luminescent Sol-Gel Derived Silica and Alumina Films by Using LaF_3 Nanoparticles Doped with Lanthanide Ions (Er^{3+} , Nd^{3+} , and Ho^{3+}). *Chem. Mater.* **2005**, *17* (18), 4736.
- [65] Pi, D.; Wang, F.; Fan, X.; Wang, M.; Zhang, Y., Luminescence behavior of Eu^{3+} doped LaF_3 nanoparticles. *Spectrochim. Acta Part A* **2005**, *61* (11–12), 2455.
-

- [66] Wang, J.; Bo, S.; Song, L.; Hu, J.; Liu, X.; Zhen, Z., One-step synthesis of highly water-soluble $\text{LaF}_3:\text{Ln}^{3+}$ nanocrystals in methanol without using any ligands. *Nanotechnology* **2007**, *18*, 465606/1.
- [67] Buissette, V.; Moreau, M.; Gacoin, T.; Boilot, J.-P., Luminescent core/shell nanoparticles with a rhabdophane $\text{LnPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ structure: stabilization of Ce^{3+} -doped compositions. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 351.
- [68] Buissette, V.; Moreau, M.; Gacoin, T.; Boilot, J.-P.; Chane-Ching, J.-Y.; Le, M. T., Colloidal Synthesis of Luminescent Rhabdophane $\text{LaPO}_4:\text{Ln}^{3+} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Tb}, \text{Eu}$; $x \approx 0.7$) Nanocrystals. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3767.
- [69] Dong, H.; Liu, Y.; Yang, P.; Wang, W.; Lin, J., Controlled synthesis and characterization of LaPO_4 , $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}$ and $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ by EDTA assisted hydrothermal method. *Solid State Sci.* **2010**, *12*, 1652.
- [70] Riwozki, K.; Meyssamy, H.; Kornowski, A.; Haase, M., Liquid-Phase Synthesis of Doped Nanoparticles: Colloids of Luminescing $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$ and $\text{CePO}_4:\text{Tb}$ Particles with a Narrow Particle Size Distribution. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 2824.
- [71] Riwozki, K.; Meyssamy, H.; Schnablegger, H.; Kornowski, A.; Haase, M., Liquid-phase synthesis of colloids and redispersible powders of strongly luminescing $\text{LaPO}_4:\text{Ce}, \text{Tb}$ nanocrystals. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 573.
- [72] Douglas, B. E.; Radanovic, D. J., Coordination chemistry of hexadentate EDTA-type ligands with M(III) ions. *Coordination Chemistry Reviews* **1993**, *128* (1-2), 139.
- [73] Shvartsburg, A. A., Gas-Phase Metal Trications in Protic Solvent Complexes. *J. Amer. Chem. Soc.* **2002**, *124* (27), 7910.
- [74] Buissette, V.; Moreau, M.; Gacoin, T.; Boilot, J. P., Luminescent Core/Shell Nanoparticles with a Rhabdophane $\text{LnPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ Structure: Stabilization of Ce^{3+} -Doped Compositions. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16* (3), 351.
- [75] Yang, M.; You, H.; Liu, K.; Zheng, Y.; Guo, N.; Zhang, H., Low-Temperature Coprecipitation Synthesis and Luminescent Properties of $\text{LaPO}_4:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$) Nanowires and $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}/\text{LaPO}_4$ Core/Shell Nanowires. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 4996.
- [76] Pankratov, V., $\text{LaPO}_4:\text{Ce}, \text{Tb}$ and $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ nanophosphors: Luminescence studies in the vacuum ultraviolet spectral range. *J. Appl. Phys.* **2011**, *110* (5), 053522.
- [77] Phaomei, G.; Ningthoujam, R. S.; Singh, W. R.; Loitongbam, R. S.; Singh, N. S.; Rath, A.; Juluri, R. R.; Vatsa, R. K., Luminescence switching behavior through redox reaction in Ce^{3+} co-doped $\text{LaPO}_4:\text{Tb}^{3+}$ nanorods: re-dispersible and polymer film. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 11571.
- [78] Zhu, H.; Zhu, E.; Yang, H.; Wang, L.; Jin, D.; Yao, K., High-brightness $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ nanophosphors: reductive hydrothermal synthesis and photoluminescent properties. *J. Am. Ceram. Soc.* **2008**, *91*, 1682.
- [79] Milev, D. R.; Atanasov, P. A.; Dikovska, A. O.; Dimitrov, I. G.; Petrov, K. P.; Avdeev, G. V., Structural and optical properties of YVO_4 thin films. *Appl. Surf. Sci.* **2007**, *253*, 8250.

- [80] Muto, T.; Takeshita, S.; Isobe, T.; Sawayama, T.; Niikura, S., Photobleaching properties of $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ nanophosphors synthesized by hydrothermal treatment. *ECS Trans.* **2009**, *16*, 135.
- [81] Takeshita, S.; Ogata, H.; Isobe, T.; Sawayama, T.; Niikura, S., Effects of Citrate Additive on Transparency and Photostability Properties of $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ Nanophosphor. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, J74.
- [82] Choi, J.-H.; Chung, J.-K.; Kim, S.-M. A transparent organic light emitting display having high transmittance. US20120080680A1, 2012.
- [83] Lee, J.-H.; Park, B.-H.; Chung, J.-K.; Choi, J.-H.; Kim, S.-M. Organic light emitting display device and method of manufacturing the same. US20120104422A1, 2012.
- [84] Lifka, H.; Hartmann, S.; Boerner, H. F.; Rickers, C. Transparent light emitting devices with controlled emission. WO2011158185A1, 2011.
- [85] Riedl, T. In *Transparent OLED displays*, John Wiley & Sons Ltd.: 2010; p 299.
- [86] Ingram, B. J.; Gonzalez, G. B.; Kammler, D. R.; Bertoni, M. I.; Mason, T. O., Chemical and Structural Factors Governing Transparent Conductivity in Oxides. *J. Electroceram.* **2004**, *13* (1), 167.
- [87] Szyszka, B., Transparente und leitfähige Oxidschichten. Transparent and Conductive Oxide Layers. *Vak. Forschg. Prax.* **2001**, *13* (1), 38.
- [88] A. E. Rakhshani; Y. Makdisi; Ramazaniyan, H. A., Electronic and optical properties of fluorine-doped tin oxide films. *J. Appl. Phys.* **1998**, *83* (2), 1049.
- [89] Wedepohl, H., The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1995**, *59* (7), 1217.
- [90] Abendroth, T., Fraunhofer IWS Jahresbericht 2008. p 69.
- [91] Puetz, J.; Aegerter, M. A.; Guzman, G., Sol-Gel Coating of Thin Display Glasses - Problems and Remedy. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2004**, *32* (1), 125.
- [92] Scholze, H., *Glas - Natur, Struktur und Eigenschaften*. Friedr. Vieweg & Sohn Braunschweig: 1965.
- [93] Hagmann, G., *Grundlagen der Elektrotechnik*. 12., korr. Aufl. ed.; Aula: 2006.

Softwareverzeichnis

- [S1] STOE Win XPOW Version 1.06
- [S2] Malvern Dispersion Technology Software Version 4.0
- [S3] Cary Eclipse Scan Application Software Version 1.1(132)
- [S4] NanoScope Version 6.11r1
-

Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Erklärung

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie I der Technischen Universität Dresden in dem Zeitraum vom Juli 2007 bis Juni 2011 unter wissenschaftlicher Betreuung von Herrn Prof. Dr. S. Kaskel angefertigt.

Es haben bisher keine früheren erfolglosen Promotionsverfahren stattgefunden.

Hiermit erkenne ich die Promotionsordnung der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der technischen Universität Dresden vom 23.02.2011 an.

Dresden, den

Andrea Stoeck
