

Kapitel 1

Einleitung

Während die konventionelle Glühlampe als Leuchtmittel kaum mehr weiterentwickelt wird, besteht an der Optimierung von Leuchtstofflampen und LEDs starkes Interesse. 70 % des künstlichen Lichts wird heute durch Leuchtstofflampen erzeugt, wobei nur 50 % der für die Beleuchtung aufgewendeten Energie verbraucht werden [Osr05]. Diesen großen Anteil eroberten sich die Leuchtstofflampen durch ihre hohe Wirtschaftlichkeit, welche bei den Weiterentwicklungen dieses Leuchtmittels zusammen mit der Lichtqualität weiterhin im Vordergrund steht.

Neben der Lampengeometrie (schlankere Röhren) und der Elektronik (Weiterentwicklung des elektronischen Vorschaltgerätes) bieten die Leuchtstoffe Spielraum zur Optimierung der Lampen. Speziell Verbesserungen bezüglich Farbwiedergabe und Effizienz sind auf dem Leuchtstoffsektor möglich.

Die konventionelle Leuchtstoffherstellungsmethode über Festkörperreaktion bedient sich der Diffusion bei hohen Temperaturen. Diese Produktionsroute bietet unter anderem die Vorteile einer hohen Effizienz der Leuchtstoffe und einer einfachen Prozessführung. Als nachteilhaft erweisen sich die Agglomeration der Leuchtstoffpartikel, eine inhomogene Aktivatorkonzentration im Wirtsgitter und eine ungesteuerte Partikelform [Hon01].

Für die Leuchtmittelindustrie stellt $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ aufgrund seiner hohen Effizienz und Stabilität einen sehr wichtigen Leuchtstoff dar. Die Emissionswellenlänge $\lambda_M = 611 \text{ nm}$ gewährleistet die Eignung dieses Materials als Rotkonverter in Leuchtstofflampen. Konrad et al. untersuchten die Eigenschaften von nanokristallinem kubischem $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ [Kon00]. Dabei zeigte sich eine deutlich verringerte Quanteneffizienz im Vergleich zu dem industriell eingesetzten mikrokristallinen Pulver. Um näheren Aufschluss über die möglichen Mechanismen des Effizienzverlustes zu erhalten, soll in dieser Arbeit neben einer spektralen Analyse der Lumineszenz eine detaillierte Untersuchung der Lebensdauerabhängigkeit von Eu-Gehalt, Kristallgröße und Temperatur in den Leuchtstoffpulvern erfolgen.

In SCW- (Single Chip White) LEDs kommen blau emittierende InGaN-Chips in

Kombination mit $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$, welches im gelben Spektralbereich leuchtet, zum Einsatz [Bor03]. Dabei wird der Leuchtstoff in Epoxid-, Silikon- oder Acrylat-Gießharz eingearbeitet [Deb04] und auf den Chip aufgebracht. Schlotter et al. stellten dieses Prinzip zur Erzeugung von weißem Licht mittels einer LED erstmals 1997 vor [Sch97]. Aufgrund von Streuung und Mehrfachreflexionen durch die eingebetteten Leuchtstoffpartikel wird die Effizienz der weißen LED verringert. Für nanoskalige Leuchtstoffe unterhalb von 20 nm wird ein hoher Absorptionsquerschnitt bei gleichzeitig niedrigem Streuquerschnitt [Zac04b] erwartet, wodurch sich die Effizienz von SCW-LEDs deutlich steigern ließe. Aus diesem Grund soll in dieser Arbeit die Phasenbildung des undotierten Wirtsgittersystems $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ bei der CVR-Synthese sowie die Eigenschaften des nanokristallinen Ce-dotierten Materials charakterisiert werden.

Eine weitere interessante Anwendungsmöglichkeit für nanokristalline Leuchtstoffe stellt die Thermometrie dar. Häufig beobachtet man eine Temperaturabhängigkeit der Lebensdauer in Leuchtstoffen. Diese ist – sofern im jeweiligen Temperaturbereich bekannt – als Maß für die Temperatur geeignet. Nanokristalle können aufgrund ihrer geringen Abmessungen auf diese Weise Temperaturmessungen ermöglichen, die mit herkömmlichen Methoden nur schwer zugänglich wären. Außerdem ermöglicht die Thermometrie über Leuchtstofflebensdauern eine kontaktfreie Messmethode, bei der lediglich die Nanoleuchtstoffe dem System, dessen Temperatur untersucht werden soll, beizufügen sind. In nanokristallinem $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ variiert die Lebensdauer im Temperaturbereich von 7 K bis 77 K von 27 ns bis 18 ns. Somit stellt YAG:Ce einen potentiellen Kandidaten für nanoskalige Thermometrie im Bereich niedriger Temperaturen dar [All03]. $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ dagegen ist oberhalb der Raumtemperatur als Thermometrieleuchtstoff geeignet, da sich seine Lebensdauer im Bereich von 400 °C bis 1400 °C um mehr als vier Größenordnungen verringert [All97].

Nanokristalline Leuchtstoffe besitzen außerdem Potential als Biomarker, da sie stabiler sind als entsprechende organische Ausführungen. Mit einer geeigneten Verbindung, die den Leuchtstoff an den gewünschten biologischen Systemen fixiert, ließe sich so beispielsweise die Diffusion durch Membranen hindurch mittels Bestrahlung der nanokristallinen Leuchtstoffe im UV-Bereich in einem Fluoreszenzmikroskop verfolgen.

Um die optischen Charakteristika lumineszenter Materialien verstehen und erklären zu können, werden zunächst in Kapitel 2 theoretische Modelle für Spektren und Lebensdauern lumineszenter Materialien präsentiert.

Die gewählte Herstellungsmethode der CVR-Synthese wird in Kapitel 3 näher beschrieben. Typische Merkmale der Synthesemethode werden behandelt, die verwendeten Precursoren vorgestellt und der Aufbau der CVR-Anlage erläutert.

Die Charakterisierung der mittels dieser Synthesemethode produzierten Nanopartikel erfolgt mit den in Kapitel 4 beschriebenen Methoden der Röntgendiffraktometrie, der UV-Fluoreszenzspektroskopie, der Hochtemperaturkalorimetrie sowie der

Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie.

In Kapitel 5 werden bekannte Eigenschaften der untersuchten Leuchtstoffe und deren Wirtsgitter Y_2O_3 und $Y_3Al_5O_{12}$ vorgestellt.

Die Ergebnisse an den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten nanokristallinen Leuchtstoffen sind in den Kapiteln 6 und 7 zusammengefasst. Kapitel 6 beschreibt für das Leuchtstoffsystem YAG : Ce die beobachtete Phasenbildung im binären oxidischen System $Y_2O_3 - Al_2O_3$ direkt aus dem CVR-Verfahren und bei thermischer Nachbehandlung, sowie die Lumineszenzerscheinungen in diesen Proben. Der Leuchtstoff $Y_2O_3 : Eu$ – der zweite, der Gegenstand der Untersuchungen war – wird in Kapitel 7 behandelt: Die hergestellten Proben werden auf ihre Kristallinität und die Ausbildung der kubischen Phase überprüft. Die Lumineszenz der $Y_2O_3 : Eu$ -Nanopartikel wird mit mikrokristallinem Material anhand von Spektren und Lebensdauerverhalten verglichen. Insbesondere die Lebensdauern der Emissionslinien werden in Abhängigkeit von Eu-Konzentration und Kristallitgröße betrachtet.

Kapitel 8 beinhaltet die Diskussion der Messergebnisse. Abschnitt 8.1 widmet sich der Analyse der Emissions- und Anregungsspektren aus den UV-Lumineszenzuntersuchungen an $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ und diskutiert die Beobachtungen unter Einbeziehen der Literatur. In Abschnitt 8.2 werden die Lebensdauern der $Y_2O_3 : Eu$ -Proben anhand eines auf den Theorien von Dexter und Förster aufbauenden Modells zum Energietransfer in Leuchtstoffen erklärt.

Die Arbeit schließt in Kapitel 9 mit einer Zusammenfassung, in der auch ein Ausblick auf mögliche weitere interessante Aspekte der beiden Leuchtstoffsysteme gegeben wird.

