

Prof.Dr.M.Bredol, FB Chemieingenieurwesen, FH Münster

## **Schlussbericht**

Vorhaben:

# Lumineszierende nanoskalige Halbleiterpartikel

Zuwendungsempfänger: Fachhochschule Münster

Förderkennzeichen: 17 051 03

Laufzeit des Vorhabens: 1.10.2003 - 30.6.2005

Berichtszeitraum: 1.10.2003 - 30.6.2005

## **Aufgabenstellung**

Halbleitende Partikel und daraus hergestellte Werkstoffe werden für optische Materialien in Displays oder als Pigmente bereits seit langem eingesetzt. So sind zum Beispiel ZnS-basierte Leuchtstoffe in Kathodenstrahlröhren die Standardmaterialien für die Erzeugung der blauen und grünen Primärfarbe. Neu dagegen sind Versuche, diese und ähnliche Materialien in Form von Nanoteilchen herzustellen und einzusetzen, z.B. als Ersatz für konventionelle Fluoreszenzfarbstoffe. Markierungen organischer und biochemischer Strukturen mit konjugierten lumineszierenden Einheiten auf der Basis von Nanoteilchen erfordern Materialien mit hinreichender Lichtausbeute (Quantenausbeute größer 10%), möglichst einstellbarer, schmalbandiger Emission (zwischen 400 nm und 1500 nm), hoher chemischer und photochemischer Stabilität, angepasster Anregbarkeit (zwischen 300 nm und 500 nm), angepasster Teilchengröße (Durchmesser zwischen 5 und 20 nm) und vor allem anpassbarer Oberflächenchemie zur spezifischen Funktionalisierung (terminale Gruppen wie Amine, Carbonsäuren oder auch Epoxide).

Sowohl für den Einsatz vor bioanalytischem Hintergrund als auch für Anwendungen in der Elektronik gilt, dass die Materialien als solche nicht toxisch sein sollten, so dass sich die bereits weit entwickelten Cd-haltigen Verbindungen wie CdSe für breiten oder gar klinischen Einsatz von selbst verbieten. Allerdings zeigen CdSe und CdTe auf Grund

ihrer kleinen Bandlücke bereits undotiert intensive Lumineszenz im sichtbaren Bereich, während die nicht toxischen Alternativen so große Bandlücken aufweisen, dass Dotierungen zwingend erforderlich sein werden, um Absorption und Emission in nutzbare Bereiche zu verlegen.

Unter den kolloidchemisch weit entwickelten, schon undotiert lumineszierenden und andererseits vielfältig dotierbaren Materialien treten ZnS und ZnO als technisch bereits in großem Umfang eingesetzte optische Funktionsträger hervor. Sie sind einfach zusammengesetzt und praktisch unbegrenzt verfügbar, werfen keine toxikologischen Probleme auf und sind oberflächenchemisch vielfältig modifizierbar.

Das Projekt verfolgte daher das Ziel, ZnS und ZnO als lumineszierende Nanoteilchen zu präparieren, Dotierungen vorzugsweise mit Übergangsmetallen Lanthanoiden und vorzunehmen und so einstellbare, schmalbandig emittierende Nanopulver bereitzustellen. Die Stabilisierung und Funktionalisierung der Oberfläche soll sowohl basische als auch sauer reagierende Partikel bereitstellen, die sich in Folgeschritten in organischen und anorganischen Matrizen einarbeiten lassen sollten. Alternativ sollen auch hydrophobisierte Partikel bereitgestellt werden. Entsprechende Verträglichkeit ist an den erhaltenen Nanopulvern zu demonstrieren. Um technisch verwertbare Synthesewege aufzufinden, sollen leicht skalierbare Techniken, vor allem Präzipitationsmethoden, eingesetzt werden.

## **Voraussetzungen zu Projektbeginn**

Der Projektleiter hat sich in verschiedenen Projekten in der Industrie sowie in der Hochschule bereits ausführlich mit (lumineszierenden) optischen Materialien beschäftigt [1, 2, 3, 4]. Der vorläufige Stand der Entwicklung lanthanoid-dotierter lumineszierender Sol-Gel-Materialien in der Arbeitsgruppe hat zu Lanthanoid-dotierten Massivmaterialien hoher Lumineszenzausbeute geführt [5]. Daneben besitzt der Projektleiter langjährige Erfahrungen in der elektrotechnischen Industrie, die sich vor allem auf die technisch eingesetzten lumineszierenden Materialien erstrecken [6, 7]. Daraus resultierten auch umfangreiche Kontakte zu potenziellen industriellen und akademischen Kooperationspartnern.

In der Arbeitsgruppe des Projektleiters im *Labor für Materialwissenschaft* der FH Münster waren während der Projektlaufzeit neben dem aus den Projektmitteln finanzierten Mitarbeiter ein Laboringenieur in Dauerstellung, ein Doktorand im Assistentenprogramm

des Landes NRW, eine wissenschaftliche Mitarbeiterin (BMBF-finanziert), ein Diplomand sowie durchschnittlich zwei Studentische Hilfskräfte tätig, die sich aktuell mit Sol-Gel-Chemie, optischen Gläsern und Schichten sowie ihrer Kolloidchemie beschäftigten. Ein angemessener Arbeitsplatz sowie eine wissenschaftlich orientierte Arbeitsumgebung konnten so für die Projektdurchführung in diesem Bereich bereitgestellt werden.

## Planung und Ablauf

Das Projekt wurde inhaltlich weitgehend dem der Antragstellung zugrundeliegenden Projektplan durchgeführt. Insbesondere die Präparation und Modifikation der ZnS-Partikel konnte unverzüglich nach Projektbeginn in Angriff genommen werden und bildete die Grundlage für alle weiteren Arbeitsschritte. Daher war auch nach etwa der Hälfte der Laufzeit sichergestellt, dass die auf diesem Teil beruhenden wesentlichen Meilenstein erreicht werden konnten. Auch die Einbettung der erzeugten Materialien in anorganische und organische Matrices konnte wie geplant durchgeführt werden.

Nicht planmäßig verlief dagegen die Kooperation mit den externen Partnern, da der primäre Partner in wirtschaftliche Schwierigkeiten geriet und in der letzten Projektphase *de facto* nicht mehr zur Verfügung stand. Glücklicherweise konnten jedoch auf der Grundlage der zu diesem Zeitpunkt bereits erzielten Ergebnisse neue akademische und industrielle Partner gewonnen werden, um die Verwertung der Projektergebnisse zu sichern (siehe dazu die detaillierten Angaben in den Abschnitten über Kooperationen und Verwertung).

Durch den notwendig gewordenen Austausch der Kooperationspartner verschob sich auch der Schwerpunkt in der Verwertung von Bio-Marker-Anwendungen weh hin zu lichterzeugenden Anwendungen; rückblickend ist das ein eher glücklicher Verlauf, da der sich hier eröffnende Markt viel größer und dynamischer ist als der ursprünglich ins Auge gefasste.

Für den Projektablauf ergab sich allerdings als Konsequenz eine geringfügige zeitliche Verschiebung in der zweiten Hälfte der Laufzeit, die eine kostenneutrale Verlängerung der Laufzeit erforderlich machte. Unter Inanspruchnahme dieser Phase konnten dann jedoch alle wesentlichen Projektziele bezüglich der Nanopartikel und ihrer Eigenschaften erreicht werden.

## Stand von Wissenschaft und Technik

ZnS wird seit langem makrokristallin als effizientes, lumineszierendes Material in Kathodenstrahlröhren genutzt [8]. Daher sind sowohl optische als auch kolloidchemische Daten in erheblicher Breite verfügbar.

Die ersten Arbeiten zu nanokristallinen Leuchtstoffen mit ZnS als Basismaterial (Teilchendurchmesser etwa 10 nm) konzentrierten sich auf ZnS:Mn (Emission im orange–gelben Spektralbereich), das in Abhängigkeit von der Oberflächenchemie mit recht hoher Quantenausbeute hergestellt werden konnte [9]. Gleichzeitig wurde eine Beschleunigung des Abklingens der Lumineszenz auch bei Erhöhung der Ausbeute beobachtet. Erste Interpretationen dieser Ergebnisse bezogen sich auf Effekte der Lokalisation von Elektron und Loch im  $Mn^{2+}$ -Ion-dotierten Nanoteilchen [10].

Einflüsse der Oberfläche auf die Lumineszenz wurden ebenfalls bereits vielfältig untersucht, z.B. durch Polymere [11], oberflächenaktive Stoffe [12] oder auch stabilisierende Adsorbat–Schichten [13]. Außerdem wurde bereits demonstriert, dass nanoskaliges ZnS auch in Wasser dispergierbar ist [14]. Partikel mit weiteren Schalen auf der Oberfläche wurden ebenfalls demonstriert, vorzugsweise um Oberflächenverluste der Elektron / Loch–Paare zu verhindern [15].

An den klassischen Cu– und Ag–dotierten ZnS–dotierten Leuchtstoffen ist in nanopartikulärer Form vergleichsweise wenig gearbeitet worden. Entsprechend sind zwar ebenfalls Einflüsse auf das Abklingverhalten der Lumineszenz untersucht worden (z.B. in ZnS:Cu [16]), die Lumineszenzausbeuten sind allerdings nach wie vor unbefriedigend. Das gilt auch für die durchaus interessanten Tb–dotierten Materialien, die als Dünnschicht–Elektrolumineszenz–Leuchtstoff eine gewisse Bedeutung erlangt haben. Eine umfassende Darstellung zur Lanthanoid–Dotierung von Nanoteilchen findet sich in [17].

Die Oberflächen sulfidischer Partikel, insbesondere ZnS, sind wegen ihrer technischen Bedeutung ausgiebig charakterisiert worden. In Wasser werden je nach pH drei typische Gruppen präsentiert, nämlich  $H_2S$ ,  $\text{HS}^-$  und  $\text{S}^{2-}$  [18]. IR- und Raman-Spektroskopie an kolloidalem ZnS hat diese Ansicht unterstützt [19].

Adsorptionsprozesse insbesondere mit Ionen an diesen Oberflächengruppen sind ebenfalls bereits studiert worden, und zwar sowohl mit elektroakustischen Methoden [20] als

auch mit klassischen Kontaktwinkelmessungen und Untersuchungen zum Eindringverhalten von Flüssigkeiten in dünne ZnS-Pulverschichten [21].

Interessanterweise werden für manche Anwendungen ZnS-Oberflächen zunächst in ZnO-Oberflächen umgewandelt [22, 23]. ZnO wird technisch in nanokristalliner Form z.B. als Filtermaterial in Sonnenschutzmitteln genutzt. Optisch ist die intensive Lumineszenz des Zn-reichen Materials bemerkenswert. Der Mechanismus der ZnO-Lumineszenz ist erstaunlicherweise erst in jüngerer Vergangenheit aufgeklärt worden [24, 25]. Dotiert mit Eu ergibt sich ein roter Leuchtstoff, mit Er wird ein IR-Emitter erhalten. ZnO lässt sich in alkoholischen oder wässrigen Medien nanokristallin in konzentrierter Suspension herstellen und weiterverarbeiten ([26] und Referenzen darin). Oberflächenchemisch ist ZnO durch Hydroxyl-Gruppen geprägt, so dass Ankoppelung z.B. mit funktionalisierten Silanen erfolgen kann.

CdSe-basierte Nanoteilchen werden meist durch metallorganische Fällungsverfahren in hochsiedenden Lösungsmitteln hergestellt und können auf der Oberfläche mit unterschiedlichen Liganden stabilisiert werden [15]. Kommerzielle Varianten nutzen jedoch oft keine niedermolekularen Liganden, sondern statt dessen polymere Polyelektrolyte. Dadurch werden allerdings die effektiven Durchmesser der Nanoteilchen erheblich vergrößert, so dass einige der typischen Eigenschaften der Nanoteilchen wieder verschwinden.

## **Zusammenarbeit mit anderen Stellen**

In der ursprünglichen Konzeption sollte intensive Kooperation vor allem mit dem *Institut für Chemo- und Biosensorik Münster (ICB)* erfolgen, das zum Zeitpunkt des Projektbeginns über sehr gute Kontakte auch zur gerätetechnischen Industrie verfügte. Schwerpunkt der geplanten Kooperation waren daher bioanalytische Marker-Anwendungen. Während der Projektlaufzeit geriet das ICB allerdings zunehmend in wirtschaftliche Schwierigkeiten, die mit der Insolvenz und der Wiederaufnahme der Geschäftstätigkeit unter einem neuen Eigner und völlig anderer inhaltlicher Ausrichtung endeten. Die für die Projektdurchführung erforderliche enge Zusammenarbeit war so nicht mehr möglich, so dass neue Partner angesprochen und geworben werden mussten.

Es kristallisierten sich dabei als neue Partner im Wesentlichen die Degussa AG, das Institut für angewandte Polymerforschung in Potsdam sowie die TU Dresden heraus. Mit

einigen dieser Partner konnte schließlich auch ein größeres Folgeprojekt zur weiteren Verwertung angestoßen werden, über das im Abschnitt *Verwertung* berichtet wird.

Die für das Projekt erforderlichen Arbeiten sind im *Labor für Materialwissenschaft* im Rahmen des Forschungs- und Entwicklungsschwerpunktes *Angewandte Materialwissenschaft* der Fachhochschule Münster durchgeführt worden. Daher stand eine Reihe von Charakterisierungsmethoden zur Verfügung, die direkt in das Projekt einfließen konnten, vor allem Oberflächenmesstechnik und Elektronenmikroskopie incl. Elementaranalyse. Die Konstruktion des Schwerpunktes erlaubte vollen Zugriff auf diese Ressourcen.

Darüber hinaus war der angegebene Schwerpunkt in die Kompetenzplattform *Neue Werkstoffe: nanoskalige Materialien und funktionale Schichten* eingebunden, in der drei Fachhochschulen des Landes Nordrhein–Westfalen zusammengeschlossen sind (neben der FH Münster die FH Gelsenkirchen sowie die FH Südwestfalen). Auch hier bestand Zugriff auf spezielle Charakterisierungsmethoden, die informell in Anspruch genommen werden konnten.

## **Wissenschaftlich-technische Ergebnisse**

Im ersten Teil des Projektes wurde vor allem an der Herstellung nanoteiliger ZnS–Partikel mit reproduzierbarer Dotierung, reproduzierbarer Oberflächenchemie und reproduzierbarer Teilchengröße gearbeitet, wobei das Ziel die Bereitstellung nanoteiliger Pulver war, die ohne weitere Maßnahme vorzugsweise in Wasser redispergierbar sind. Um die Halbleiterpartikel nicht durch voluminöse Polymerhüllen im Medium zu verdünnen, wurden ausschließlich kleine Moleküle zur Einstellung der Oberflächenchemie eingesetzt. Dabei wurden jedoch ausschließlich solche Liganden gewählt, die zur weiteren Funktionalisierung geeignete Gruppen tragen, um die Konjugation zu sauren, basischen oder hydrophoben Matrices sicherzustellen. Da die Dotierung mit  $Mn^{2+}$  in der Literatur bereits beschrieben wird, wurde das ZnS:Mn-System zu Projektbeginn herangezogen. Die intensive, leicht mit einer Labor-UV-Lampe anzuregende orange-rote Photolumineszenz dieses Materials ist zudem besonders gut geeignet, um Präparate routinemäßig zu charakterisieren.

Als erfolgreiche Präparationsmethode unter den gegebenen Randbedingungen stellte sich in erster Linie die Fällung in Anwesenheit von terminierenden Oberflächengruppen heraus (*arrested precipitation*). Die allgemeine Arbeitsweise zur Herstellung von ZnS:Mn-

Nanopartikeln geht von simultaner Fällung von Zinkacetat und Manganacetat (bzw. Kupferacetat für ZnS:Cu) mit Natriumsulfid aus wässriger Lösung aus. Als Stabilisatoren wurden Mercaptoethanol (Thioglykol), 1-Mercaptpropantriol (Thioglycerin), Thioglyzerinsäure, Mercaptoethylamin-HCl (Cysteaminiumchlorid), 3-Mercaptopropionsäure (MPA) und Octanthiol verwendet (siehe auch Abbildung 1).

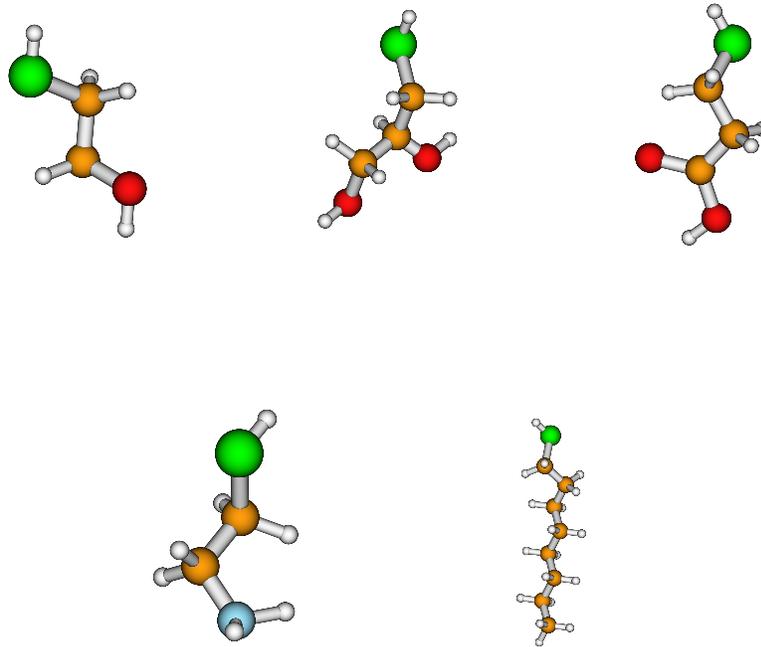


Abbildung 1: Eingesetzte Liganden, von links nach rechts: Thioglykol, Thioglycerin, Mercaptopropionsäure, Cysteamin, Octanthiol; orange: C; grün: S; rot: O; blau: N

Die Fällung wurde unter Rückfluss durchgeführt und die entstehende Suspension anschließend für 3 Stunden refluxiert. Auf das zunächst durchgeführte Spülen der Apparatur mit Stickstoff während der Synthese wurde später nach entsprechenden Test verzichtet, da dieser Aufwand keinen zusätzlichen Nutzen (in Emissionsintensität oder Partikelgrößen) brachte. Im Folgenden sind die Rezepturen und Prozeduren für die Erzeugung der Partikel in zwei typischen Prozessen tabellarisch dargestellt. Die aufgelisteten Rezepturen lassen sich jenach gewünschter Eigenschaft noch optimieren, so dass es sich bei den Stoffmengenangaben um Richtwerte handelt, die einen brauchbaren Kompromiss in Bezug auf optische Eigenschaften, Partikelgröße, Redispergierbarkeit usw. darstellen.

Tabelle 1: Synthesebedingungen für Mercaptoethanol-stabilisierte ZnS:Mn-Nanopartikel

Verwendete Lösungen	10 mmol Zinkacetat, 2 mmol Manganacetat, 30 mmol Mercaptoethanol in 250 ml H <sub>2</sub> O; 10 mmol Natriumsulfid in 75 ml H <sub>2</sub> O
Stabilisierung	Die Zinkacetat-Lsg. mit dem Mercaptoethanol wird mindestens 15 min verrührt
Fällung	Die Natriumsulfid-Lsg. wird innerhalb von 30 min. in die heiße (95°C) Zinkacetat-Lsg. getropft
Wachstum	Die Suspension wird 3 Std. unter Rückfluss gekocht
Aufkonzentrieren	Die Suspension wird auf 50-60 ml eingeeengt
Isolierung	Die Partikel werden mit Ethanol ausgefällt und abzentrifugiert
Trocknung	Der Niederschlag wird bei RT im Vakuum 10-15 h getrocknet

Die Tabelle 1 fasst ein exemplarisches Rezept für die Stabilisierung von ZnS:Mn-Partikeln mit Mercaptoethanol zusammen.

Es stellte sich heraus, dass sich Thioglykol, Thioglycerin, Cysteamin und Mercaptopropionsäure für die angestrebten Zwecke eignen. Die Abbildung 2 zeigt für 5 nm große ZnS-Partikel, die mit Thioglycerin modifiziert worden sind, dass auch nach dem Redispersieren in Wasser eine für frisch präpariertes, sulfidreiches ZnS typisches negatives  $\zeta$ -Potenzial über einen sehr großen pH-Bereich erhalten wird (mit oxidischen Gruppen oberflächlich verunreinigtes ZnS würde im Bereich des Neutralpunktes positive Ladung aufweisen).

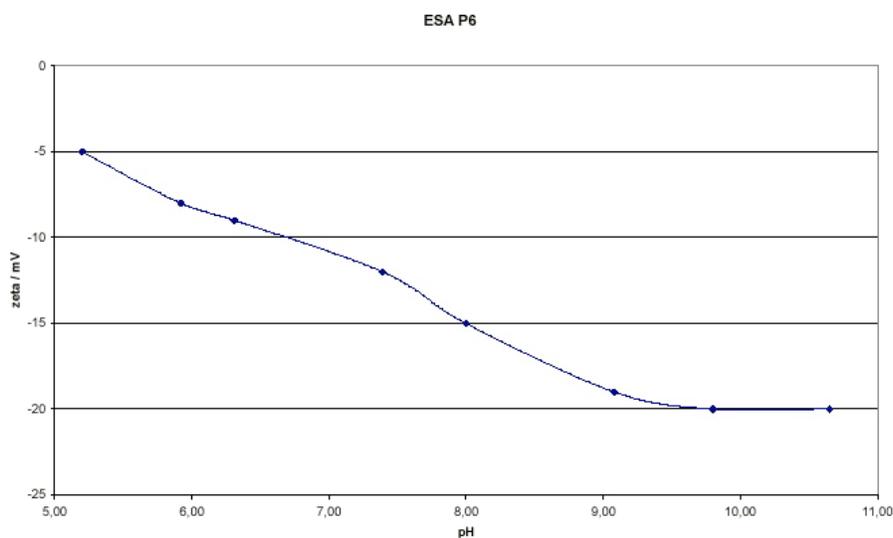


Abbildung 2: Oberflächenladung als Funktion des pH im Produkt P6, gemessen mit der ESA-Methode

Versuche, unter den Bedingungen der Tabelle 1 lumineszierendes kupferdotiertes ZnS

Tabelle 2: Synthesebedingungen für Mercaptopropionsäure-stabilisierte ZnS:Cu-Nanopartikel

Verwendete Lösungen	6 mmol Zinkacetat, 0.0095 mmol Kupferacetat, 18 mmol Mercaptopropionsäure in 30 ml H <sub>2</sub> O, mit 2m NaOH auf pH=7.9 eingestellt; 0.02 mol Thioharnstoff in 120 ml H <sub>2</sub> O und Merck-Puffer pH 8
Stabilisierung	Die Zinkacetat-Lsg. mit der Mercaptopropionsäure und dem Kupferacetat wird mindestens 15 min gerührt
Fällung	Die Zinkacetat-Lsg. mit der Mercaptopropionsäure und dem Kupferacetat wird innerhalb von 20 min. in die heiße (95°C) Thioharnstoff-Lsg. getropft
Wachstum	Die Suspension wird 3 Std. unter Rückfluss gekocht
Aufkonzentrieren	Die Suspension wird auf 20-30 ml eingeengt
Isolierung	Die Partikel werden mit Ethanol ausgefällt und abzentrifugiert
Trocknung	Der Niederschlag wird bei RT im Vakuum 10-15 h getrocknet

herzustellen, schlugen fehl. Vermutlich wird durch das Vorhandensein großer freier Sulfidmengen während der Fällung unter Berücksichtigung der sehr ungleichen Löslichkeitsprodukte für ZnS und CuS das Material nicht kopräzipitiert, sondern in uneinheitlichen Phasen niedergeschlagen, so dass es keine Lumineszenz zeigen kann. Daher ist es erforderlich, die Komponenten in geeigneter Weise zu komplexieren und so gleichzeitige Fällung hervorzurufen. Glücklicherweise verhalten sich eine Reihe potenzieller S-Quellen in Lösung als Ligand für Zn und Cu, insbesondere auch die aus analytischen Anwendungen wohlbekannten Prekursoren Thioacetamid und Thioharnstoff. Für die Dotierung mit Cu erwies sich Thioharnstoff als besonders geeignet. Tabelle 2 gibt die geeigneten Bedingungen bei Stabilisierung mit Mercaptopropionsäure tabellarisch an.

Bei Verwendung anderer, schlecht wasserlöslicher Liganden wie etwa Octanthiol kann im ersten Schritt das Wasser ganz oder teilweise durch DMF ersetzt werden.

Die Emissionsintensität der hergestellten Materialien konnte im Fall der ZnS:Mn-Partikel schnell auf das in der Literatur auch für andere Synthesewege beschriebene Niveau gebracht werden. Neu ist, dass auch für das ZnS:Cu-System synthetische Wege gefunden werden konnten, die eine vergleichbare Emissionsintensität hervorbringen. Hier ist wichtig zu erwähnen, dass für ZnS:Cu nur Ausgangschemikalien höchster Reinheit zur Anwendung kommen dürfen, da bereits geringe Spuren von Fe, Co, Ni und ähnlichen Schwermetallen die sichtbare Lumineszenz löschen.

Dagegen konnten nach Dotierung mit Lanthanoiden (z.B. Tb) unter allen erprobten Syn-

thesewegen nur geringe Emissionsintensitäten erzielt werden, die deutlich unter denen der Mn- und Cu- dotierten Systeme liegen. Die Abbildung 3 zeigt wässrige Dispersionen aus diesen Materialien auf einer UV-Lichtquelle (366 nm); die visuelle Helligkeit der Emission spiegelt in etwa die Lumineszenzeffizienz wieder.



Abbildung 3: Emission von wässrigen Nanodispersionen aus ZnS:Mn (links), ZnS:Tb (mitte) und ZnS:Cu (rechts)

Die Dotierungskonzentrationen für die ZnS:Mn-Partikel sind nicht kritisch und können nominell (d.h. in der Syntheselösung) zwischen 1 und 25 mol% variiert werden, da es sich um Zentrenlumineszenz handelt, die kein besonders ausgeprägtes *concentration quenching* zeigt. ZnS:Cu dagegen emittiert durch einen Donor/Akzeptor-Mechanismus, der nur geringere Dotierungskonzentrationen erlaubt [8]. Andererseits müssen pro Partikel für diesen Mechanismus hinreichend viele Dotier-Ionen vorhanden sein, so dass Mindest-Dotierkonzentrationen einzuhalten sind (abhängig von der Partikelgröße, mindestens ein Donor- und ein Akzeptor-Niveau!). Es stellte sich heraus, dass Konzentrationen zwischen etwa 0.05 und 0.25 mol% Cu am besten geeignet sind, wenn die Teilchen kleiner als 10 nm sind. Die Abbildung 4 zeigt das für ZnS:Cu-Leuchtstoffe typische Lumineszenzverhalten in einer exemplarischen Probe eines Nanopulvers, während Abbildung 5 die festgestellte Variation der Photolumineszenzintensität im untersuchten Konzentrationsbereich zeigt. Bei größeren Kupferkonzentrationen setzt merkliches *concentration quenching* ein; außerdem werden die Produkte dann leicht bräunlich, da nicht eingebautes Kupfersulfid dann die Oberfläche belegt und emittiertes Licht reabsorbiert.

Die Teilchengrößen einer großen Zahl von Nanopartikel-Proben wurden unabhängig von-

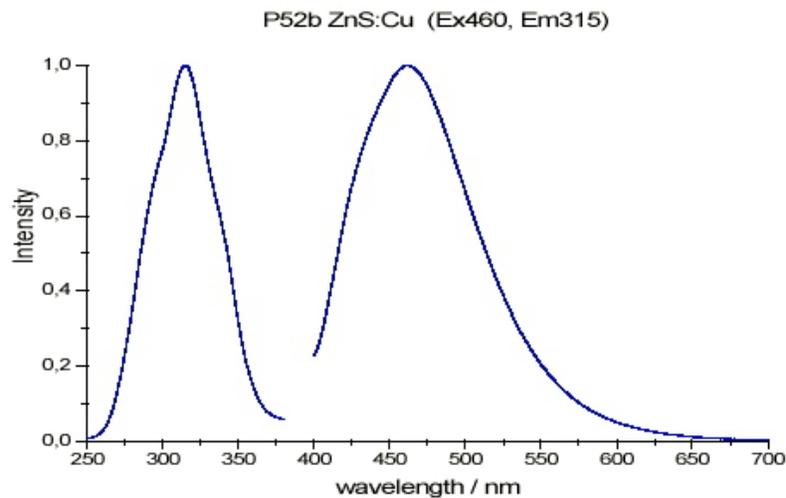


Abbildung 4: Anregungs- (linker Teil) und Emissionsspektren (rechter Teil) von Nanopartikeln aus ZnS:Cu

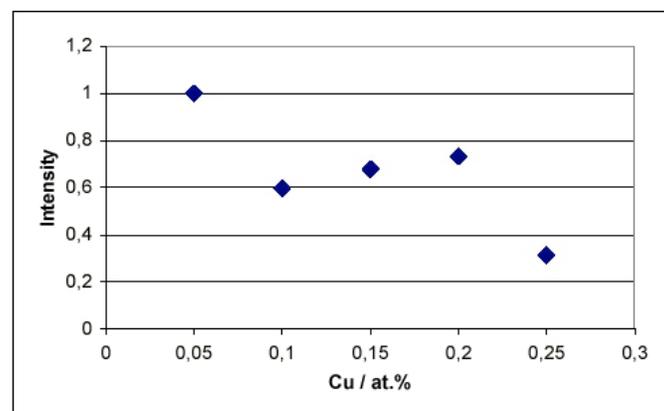


Abbildung 5: Emission von Nanopartikeln aus ZnS:Cu mit variiertem Dotierkonzentration

einander durch Röntgenbeugung, dynamische Lichtstreuung und Bestimmung der Absorptionskante ermittelt. Da die hergestellten Partikel Abmessungen aufweisen, in denen durch *quantum confinement*-Effekte die Bandlücke größenabhängig wird, macht sich die Teilchengröße unmittelbar in den optischen Eigenschaften (Absorptions- und Anregungsspektren) bemerkbar. Aus theoretischen Modellen heraus lässt sich eine einfache Korrelation zwischen Partikelgröße und Maximum der Anregungs / Absorptionsbande aufstellen (Abbildung 6).

Die Anregungsspektren repräsentativer ZnS:Mn-Proben mit unterschiedlicher Teilchengröße sind zur Illustration in Abbildung 7 dargestellt; die Unterschiede sind ohne größeren

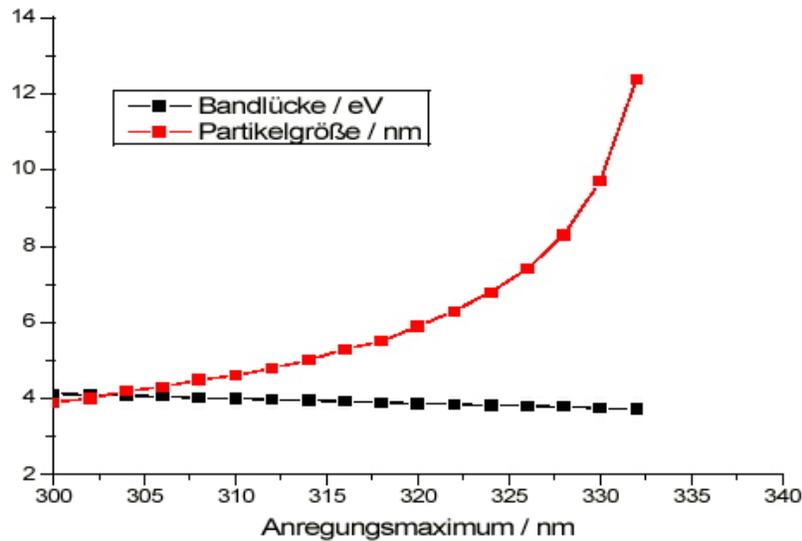


Abbildung 6: Zusammenhang zwischen Teilchengröße, Bandlücke und Maximum der Anregungsbande

apparativen Aufwand aus den Spektren abzulesen.

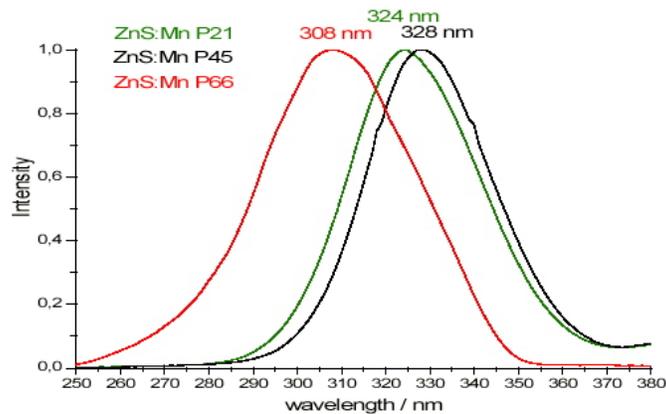


Abbildung 7: Anregungsspektren von ZnS:Mn-Proben unterschiedlicher Teilchengröße im Bereich unterhalb von 10 nm, angegeben sind Peak-Wellenlängen

Es stellte sich heraus, dass reproduzierbare Partikelgrößen unterhalb von 10 nm erreicht werden konnten. Die Abbildungen 8 und 9 listen die entsprechenden Daten auf.

Nach Redispergierung in Wasser bleiben die Partikelgrößen stabil, zumindest innerhalb einiger Tage, in denen diese Dispersionen dann weiterverwendbar sind. In Pulverform liegt die Lagerfähigkeit unter trockenem Schutzgas bei mehr als 6 Monaten.

Die Titration redispergierter Partikel erwies sich als geeignete Methode, um die Ober-

Probe Nr.	Dotierung	Ligand	Fällungsmittel	Partikeldurchmesser / nm		Bandgap
				XRD	DLA	
P1	Mn2+	Mercaptoethanol	Natriumsulfid	-	-	3,6
P2	Mn2+	Thioglycerin	Natriumsulfid	-	-	5,6
P5b	Mn2+	Thioglycerin	Natriumsulfid	-	-	6,3
P6	Mn2+	Thioglycerin	Natriumsulfid	4,1	-	5,3
P6b	Mn2+	Cysteamin	Natriumsulfid	5,1	-	5,9
P10	Mn2+	Cysteamin	Natriumsulfid	-	-	7,1
P11	Mn2+	Cysteamin	Natriumsulfid	-	-	6,5
P12	Mn2+	Cysteamin	Natriumsulfid	5,1	-	8,3
P14	Mn2+	Cysteamin	Natriumsulfid	3,0	-	-
P15 UF	Mn2+	Cysteamin	Natriumsulfid	4,1	-	9,7
P16	Mn2+	Cysteamin	Natriumsulfid	3,7	2,8	7,4
P17	Mn2+	Cysteamin	Natriumsulfid	3,9	-	7,8
P20a	Mn2+	Mercaptopropionsäure	Natriumsulfid	5,9	-	-
P20b	Mn2+	Mercaptopropionsäure	Natriumsulfid	-	8	9,7
P21	Mn2+	Cysteamin	Natriumsulfid	3,7	9	5,1
P22	Mn2+	Mercaptopropionsäure	Natriumsulfid	-	8,5	-
P23	Mn2+	Cysteamin	Natriumsulfid	4,8	8,5	6,3
P24	Mn2+	Cysteamin	Thioacetamid	-	-	5,1
P26	Mn2+	Cysteamin	Natriumsulfid	-	3,4	-
P27	Mn2+	Cysteamin	Natriumsulfid	-	4,4	-
P28	Mn2+	Cysteamin	Natriumsulfid	-	4,2	-
P29	Mn2+	Mercaptopropionsäure	Natriumsulfid	5,9	6,2	6,8
P30	Mn2+	Mercaptopropionsäure	Natriumsulfid	-	6,1	-
P31	Mn2+	Cysteamin	Natriumsulfid	-	-	-
P32	Mn2+	Cysteamin	Natriumsulfid	-	-	-
P33	Cu2+	Thioglycerin	Thioacetamid	-	-	-
P34	Cu2+	Thioglycerin	Natriumsulfid	-	-	7,1
P35	Eu2+	Thioglycerin	Natriumsulfid	-	-	6,5
P36	Cu2+	Thioglycerin	Natriumsulfid	-	-	5,9
P37	Mn2+	Dithionit	Natriumsulfid	-	-	-
P38	Cu2+	Thioglycerin	Natriumsulfid	3,4	4,8	4,2
P39	Cu2+	Thioglycerin	Thioacetamid	-	3,8	5,7
P40	Mn2+	Dithionit	Natriumsulfid	-	-	-
P41	Mn2+	Cysteamin	Natriumsulfid	-	-	-
P42	Mn2+	Dioctadecylthio-phosphat	Natriumsulfid	-	-	-
P43	Cu2+	Thioglycerin	Natriumsulfid	-	-	10,3
P44a	Cu2+, AB+	Thioglycerin	Natriumsulfid	-	-	9,7
P44b	Cu2+, AB+	Thioglycerin	Natriumsulfid	-	-	-
P45	Mn2+	Cysteamin	Natriumsulfid	-	-	6,3
P46	Cu2+	Thioglycerin	Thioacetamid	-	-	-
P47	Cu2+	Thioglycerin	Thioacetamid	-	-	7,1
P48	Cu2+	Thioglycerin	Natriumsulfid	-	-	-
P49	Cu2+	Mercaptopropionsäure	Thioacetamid	-	-	4,9
P50a	Cu2+	Mercaptopropionsäure	Thioacetamid	-	-	5,4
P50b	-	-	-	-	-	5,9
P51	Mn2+	Cysteamin	Natriumsulfid	-	-	-
P52	Cu2+	Mercaptopropionsäure	Thioacetamid	-	-	5,1
P53b	Mn2+	Cysteamin	Natriumsulfid	-	-	-
P53a	Cu2+	Mercaptopropionsäure	Thioacetamid	-	-	-
P54	Mn2+	Cysteamin	Natriumsulfid	-	-	-
P55	Cu2+	Mercaptopropionsäure	Thioacetamid	-	-	-
P56	Cu2+	Mercaptopropionsäure	Thioacetamid	-	-	-
P57	Cu2+, AB+	Mercaptopropionsäure	Thioacetamid	-	-	-
P58	Tb3+	Cysteamin	Natriumsulfid	-	7,8	6,5

Abbildung 8: Zusammenstellung hergestellter Nanopulver incl. Oberflächenmodifikator und Partikelgröße, soweit bekannt (Teil 1)

flächen der Partikel mit ionischen Stabilisatoren zu analysieren. Die Abbildung 10 zeigt die Titrationskurve der Cysteamin-stabilisierten Probe P 12. Mit so gewonnenen Daten lassen sich Aussagen über den Bedeckungsgrad der Partikel machen. Im vorangegangenen Beispiel der Probe P 12 beträgt dieser ca. 90%.

Probe Nr.	Dotierung	Ligand	Fällungsmittel	Partikelgrößen / nm		
				XRD	DLS	Gasphas
IP60b	-	Octan-1-ol	Thioharnstoff	4,8	4,8	4,9
IP60a	-	Octan-1-ol	Thioharnstoff	-	-	4,2
IP60b	Mn <sup>2+</sup>	Octan-1-ol	Thioharnstoff	3,7	4,8	4,2
IP61	Mn <sup>2+</sup>	Octan-1-ol	Thioharnstoff	-	3,4	4,8
IP62	Mn <sup>2+</sup>	Cysteamin	Thioharnstoff	-	-	-
IP63	Mn <sup>2+</sup>	Octan-1-ol	Thioharnstoff	-	-	-
IP64	Mn <sup>2+</sup>	Octan-1-ol	Thioharnstoff	-	-	5,4
IP65	Cu <sup>2+</sup>	Mercaptopropionsäure	Thioharnstoff	-	15	-
IP66	Mn <sup>2+</sup>	Octan-1-ol	H <sub>2</sub> S	-	25	4,5
IP67	Mn <sup>2+</sup>	Thioglycerin	Natriumsulfid	-	5,3	-
IP68	Mn <sup>2+</sup>	Cysteamin	Natriumsulfid	-	-	-
IP69	Mn <sup>2+</sup>	Cysteamin	Natriumsulfid	-	-	-
IP70	Tb <sup>3+</sup>	Cysteamin	Natriumsulfid	-	-	-
IP71	Mn <sup>2+</sup>	Cysteamin	Natriumsulfid	-	-	-
IP72	Mn <sup>2+</sup>	Cysteamin	Natriumsulfid	-	-	-
IP73	Mn <sup>2+</sup>	Cysteamin	Natriumsulfid	-	-	-
IP74	Mn <sup>2+</sup>	Cysteamin	Natriumsulfid	-	-	-
IP75	Mn <sup>2+</sup>	Cysteamin	Natriumsulfid	-	100	-
IP76	Mn <sup>2+</sup>	Octan-1-ol	H <sub>2</sub> S	-	98	-
IP77	Mn <sup>2+</sup>	Mercaptopropionsäure	Natriumsulfid	-	-	-

Abbildung 9: Zusammenstellung hergestellter Nanopulver incl. Oberflächenmodifikator und Partikelgröße, soweit bekannt (Teil 2)

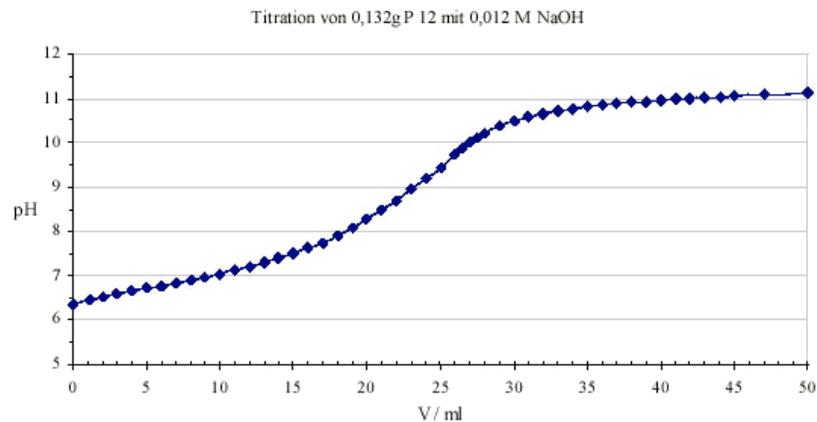


Abbildung 10: Titrationskurve Cysteamin–stabilisierter ZnS–Nanopartikel

Mit Mercaptopropionsäure abgesättigte Partikel können entsprechend aus dem basischen Bereich heraus mit HCl titriert werden, um die Menge des oberflächlich vorhandenen Liganden zu bestimmen. Abbildung 11 zeigt ein entsprechendes Beispiel.

Unterstützt wurden diese charakterisierenden Messungen durch Kohlenstoff / Schwefelanalyse an den isolierten Pulvern. Abbildung 12 zeigt exemplarisch das Resultat an drei unterschiedlichen Proben, ausgedrückt in Differenzen zwischen gemessenen und erwarteten C- und S- Gehalten. Diese Ergebnisse stützen die Resultate aus den Titrationsversuchen und damit insgesamt die Einschätzung, dass die eingesetzten Liganden in den

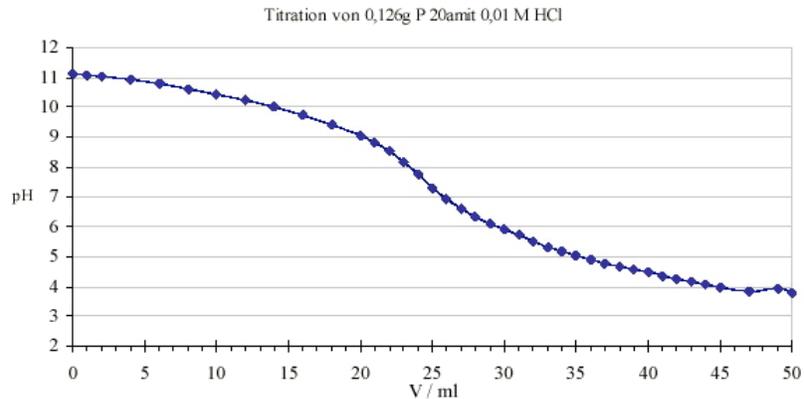


Abbildung 11: Titrationskurve Mercaptopropionsäure–stabilisierter ZnS–Nanopartikel

erfolgreichen Versuchen sich zum größten Teil auf den Partikeloberflächen wiederfinden, wie es auch im Verfahren der *arrested precipitation* zu erwarten ist.

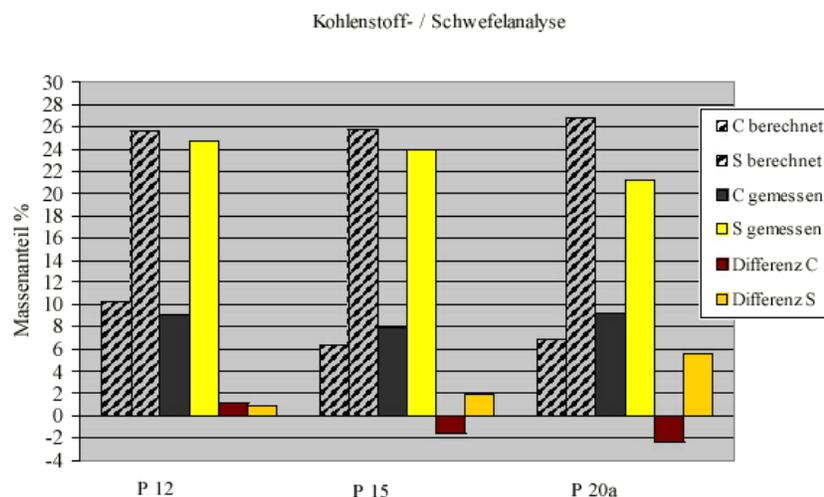


Abbildung 12: Kohlenstoff- und Schwefelanalysen an ZnS–Nanopulvern

Zusammenfassend kann zu diesem Projektteil gesagt werden, dass es gelang, reproduzierbar lumineszierende ZnS:Mn und ZnS:Cu - Nanoteilchen mit chemisch unterschiedlich funktionalisierten Liganden in Pulverform herzustellen; diese Pulver sind zur weiteren Verwendung redispergierbar. Die Präparationsmethoden verzichten auf schwer beherrschbare Chemikalien oder Verfahrensweisen und sind daher im technischen Sinne skalierbar.

Weniger Erfolg war dagegen den Versuchen beschieden, Lanthanoid-Ionen in ZnS einzubauen. Zwar ist die Beherrschung der ZnS-Nanopartikelmatrix und -oberfläche nicht

anders als für Mn- und Cu-Dotierung, jedoch lassen sich die dreiwertigen Lanthanoid-Ionen nur schwer in die Nanopartikel einbauen und lagern sich offenbar überwiegend an den Oberflächen an. Entsprechend ist die Lumineszenzausbeute solcher Proben nur sehr gering und eignet sich nicht für weitere Anwendungen. Verbesserungen dieser Situation sind nur unter Nutzung erheblich aufwändigerer Syntheseverfahren denkbar (z.B. metallorganische Prozesse, Ultrahochvakuumprozesse usw.), die dem in diesem Projekt verfolgten Ansatz der Auffindung leicht skalierbarer Herstellungsverfahren zunächst widersprechen.

Für ZnO-Partikel stellte sich heraus, dass die Partikel selbst nicht größenstabil in Wasser oder Alkohol gehalten werden können. In jedem Fall findet kontinuierlich Teilchenwachstum statt, so dass in wässrigem Medium nur sehr schwer eine für potenzielle Markeranwendungen nötige einheitliche Größe bereitgestellt werden kann. Die nötige Einkapselung in voluminöse Polymerkapseln würde zudem den Anforderungen der angestrebten Anwendungen widersprechen. Für die weiteren Versuche wurde daher sowohl auf den Einsatz Lanthanoid-dotierter Teilchen als auch solcher auf der Basis von ZnO verzichtet. Statt dessen wurden die erfolgreich hergestellten und charakterisierten ZnS:Mn- und ZnS:Cu-Teilchen eingesetzt.

Im weiteren Projektverlauf wurde versucht, die erzeugten Nanopartikel in organische und anorganische Matrices einzubringen. Dazu wurden technische Acrylatdispersionen sowie Sol-Gel-Systeme auf der Basis von  $\text{SiO}_2$  eingesetzt. Es stellte sich heraus, dass die Einbettung in den Acrylat-Kunststoff ohne Verlust der Lumineszenzaktivität wesentlich einfacher möglich war als in die anorganische Matrix. Die Abbildung 13 zeigt einen freistehenden Film aus ZnS:Mn-Nanoteilchen in technischem Polyacrylat (PLEXTOL) unter Beleuchtung mit 366 nm UV-Licht. Zur Präparation wurden OH-terminierte ZnS:Mn-Nanoteilchen zunächst als trockenes Pulver präpariert und dann in das Präpolymer eingerührt (etwa ein Massen-%).

Allerdings ist das entstehende Polymer nicht transparent, so dass nicht ohne Weiteres entschieden werden kann, ob die Nanoteilchen vollständig dispergiert eingebaut worden sind, oder ganz oder teilweise während der Aushärtung agglomeriert worden sind. Die technischen Polymere, die in Kooperation mit einem externen Partner untersucht werden (siehe Abschnitt zur Verwertbarkeit), sind dagegen transparente Acrylate; die Chemie der

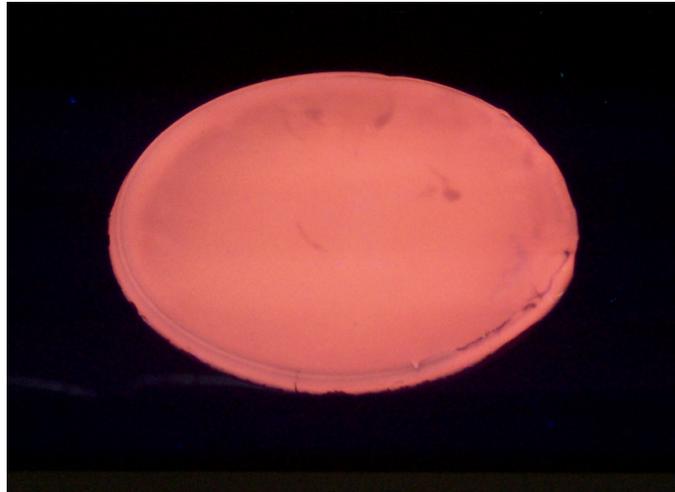


Abbildung 13: Emission eines freistehenden Acrylat-Films, dotiert mit ZnS:Mn, angeregt mit 366 nm UV-Strahlung

Nanoteilchen und ihrer Oberflächen sollte nach den im Projekt gesammelten Erfahrungen in diese Systeme übertragbar sein. Allerdings ist zu erwarten, dass die Liganden auf der Oberfläche den genutzten Polymeren jeweils angepasst werden müssen; die Voraussetzungen dazu sind aber aus den bereitgestellten Varianten heraus durch das Projekt geschaffen worden.

Für die Einbettung in Sol-Gel-Systeme wurde ein Rezept verwendet, das auf Arbeiten von Nogami [27] aufbaut und auch für andere Zwecke bereits in der Arbeitsgruppe genutzt worden ist [28]. Es zeigte sich, dass ZnS-Nanoteilchen in Dispersion in Konzentrationen von einigen mol% in transparente Monolithe eingebaut werden können (siehe Abbildung 14). Die glasartigen Produkte können dabei Trocknungstemperaturen bis zu etwa 180 °C unterworfen werden.

Aus den flüssigen Vorstufen des Sol-Gel-Verfahrens lassen sich Schichten zum Beispiel durch *dip-coating* erzeugen, die weiterhin die typische Lumineszenz der ZnS-Nanopartikel zeigen (Abbildung 15).

Damit stehen die präparierten Nanoteilchen sowohl in Substanz, in Dispersion, in Polymerschichten als auch in anorganischen Sol-Gel-basierten Matrizen zur Verfügung. Auf dieser Basis ist breite Anwendbarkeit und Verwertbarkeit der erzielten Ergebnisse zu erwarten.

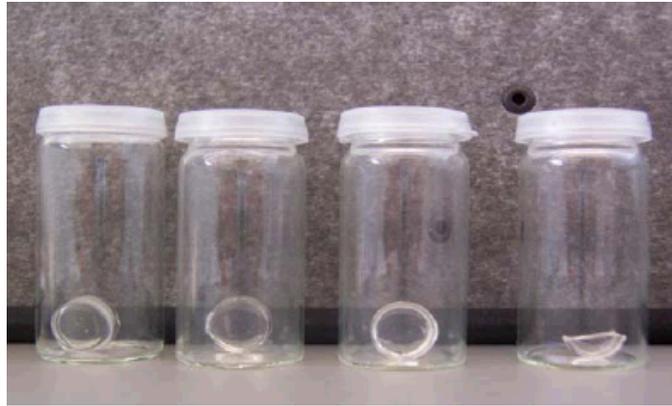


Abbildung 14: Monolithisches  $\text{SiO}_2$ -Gel mit eingebauten ZnS:Mn-Nanoteilchen

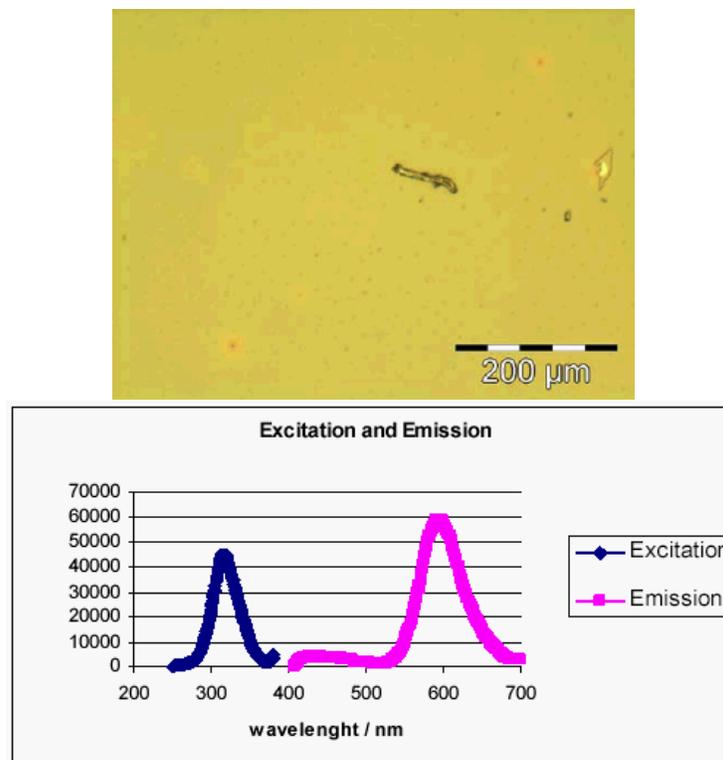


Abbildung 15: Schicht aus  $\text{SiO}_2$ -Gel mit eingebauten ZnS:Mn-Nanoteilchen (links), Lumineszenzspektren dazu (rechts)

## Verwertbarkeit

Die ursprüngliche Absicht, die erzeugten nanopartikulären lumineszierenden Systeme in Zusammenarbeit mit dem *ICB* als biomedizinische Lumineszenzmarker zu verwerten, musste nach Eintritt der bereits erwähnten wirtschaftlichen Schwierigkeiten beim Partner aufgegeben werden, zumal sich während der Projektlaufzeit neue Möglichkeiten eröff-

neten, die eine erheblich breitere Verwertung ermöglichen werden. Im Wesentlichen sind hier drei Entwicklungen zu nennen.

1. Die wässrig dispergierten ZnS–Nanopartikel haben Potenzial als Marker in chromatographischen Prozessen, da sie (je nach Oberflächenausgestaltung) klassische chromatographische Säulen passieren können. Die Verwertbarkeit in dieser Richtung wurde in Kooperation mit einer analytischen Arbeitsgruppe an der TU Twente (Niederlande) geprüft, die zu diesem Zweck mit Proben der Dispersionen sowie der Nanopulver beliefert wurde. Die Tests sind derzeit unterbrochen, da der Arbeitsgruppenleiter an die Universität Münster gewechselt ist und dort zunächst eine neue Gruppe aufbauen muss.

2. ZnS–Nanoteilchen weisen einen hohen Brechungsindex auf und zeigen daher Potenzial, optisch strukturierte Polymere zu erzeugen. Entsprechende Arbeiten werden von einer Gruppe am *Fraunhofer-Institut für angewandte Polymerforschung* in Potsdam (IAP) durchgeführt. Auch diese Gruppe wurde mit Proben der Nanopulver beliefert; zusätzlich fanden im Labor für Materialwissenschaft der FH Münster Experimente statt, die die Dispergierbarkeit der Nanoteilchen in Präpolymeren untersuchen. Diese Arbeiten sind noch nicht abgeschlossen und werden in einem gemeinsamen Folgeprojekt fortgesetzt.

3. Makrokristallines ZnS wird als Wechselfeld-Elektrolumineszenz-(AC-EL)–Leuchtstoff industriell genutzt. ZnS–Nanopartikel bieten sich hier als Ersatz an, da sie bessere Verarbeitbarkeit erwarten lassen und eventuell transparente Leuchtstrukturen versprechen. Diese Projektideen werden in einem mit der Degussa AG (Creavis) in Marl verabredeten Folgeprojekt untersucht; an diesem Projekt sind außerdem weitere akademische Partner (FH Gelsenkirchen, TU Dresden) und industrielle Unternehmen (Schreiner variolight, Oberschleißheim) beteiligt.

## **Fortschritte bei anderen Stellen**

Während der Projektlaufzeit fanden international umfangreiche Untersuchungen zur Nutzbarmachung von halbleitenden lumineszierenden Nanoteilchen statt, die sich aber nach wie vor auf Grund der Verfügbarkeit häufig mit CdSe–Nanoteilchen befassten.

Einige Autoren studierten so auch bereits die Ausbildung komplexerer Strukturen durch Selbstorganisation, auch in Heterostrukturen mit anderen Nanoteilchen, z.B. Kohlenstoff-

Nanoröhrchen [29].

Das Problem der Dotierung (bei Substanzen mit größeren Bandlücken zwingend) hat sich auch in diesem Projekt (vor allem mit Lanthanoiden) als hartnäckig erwiesen, insbesondere wenn keine isoelektronische Dotierung erfolgt. Neuere Arbeiten weisen darauf hin, dass womöglich ausschließlich kinetische Kontrolle möglich ist, um beliebige Dotierungen einbringen zu können [30]; vor allem die Adsorption möglicher Dotanden auf unterschiedlichen Kristallfacetten ist hier als entscheidend identifiziert worden.

Mittlerweile liegen auch erste Abschätzungen zur Toxikologie und allgemeinen Risiken bei Produktion und Einsatz von Nanoteilchen vor, die die Einschätzung bei Projektbeginn unterstützen, dass Cd-haltige Nanoteilchen im industriellen Einsatz keine Zukunft haben dürften. So stellte eine Untersuchung heraus, dass zellgängige CdSe-Partikel zytotoxisch wirken, wenn sie nicht absolut dicht verkapselt werden [31]. Versicherungstechnisch bewertete Risiken im Vergleich zu existierenden Chemikalien wurden ebenfalls erarbeitet und vorgestellt [32] und führten zu dem Ergebnis, dass Nanoteilchen *per se* kein erhöhtes Risiko nach sich ziehen, so dass allgemein toxikologische Bewertungen wie bei anderen Chemikalien auch die wichtigsten Beurteilungsquellen sind.

In jüngster Zeit werden auch anspruchsvollere Morphologien nanopartikulären Zinksulfids untersucht und diskutiert, insbesondere sogenannte *nanobelts*, die als 2D-Systeme sehr interessante optoelektronische Eigenschaften erwarten lassen [33].

Als mögliche Alternativen zu chalcogenidischen Nanoteilchen werden auch immer wieder Materialien auf Vanadat- [34], Phosphat- [35] und Fluoridbasis [36] diskutiert, die allerdings überwiegend mit Lanthanoid-Ionen dotiert werden müssen, die ihrerseits Anregbarkeit meist nur mit relativ harter UV-Strahlung ermöglichen. Solche Materialien sind daher weder ohne Weiteres als Marker in bioanalytischen Anwendungen einsetzbar, noch eignen sie sich als Wirt für EL-Anwendungen, so dass keine Konkurrenz zu den hier angestrebten Verwertungen vorliegt.

Angesichts der zur Verwertung vorgesehenen Pfade sind somit keine Entwicklungen zu sehen, die die Originalität der hier erzielten Ergebnisse in Frage stellen würden. Zur Sicherung dieser Situation dient auch die Publikation der Ergebnisse (im folgenden Abschnitt dargestellt).

## Publikationen

Die Projektergebnisse wurden bisher innerhalb von vier Tagungsbeiträgen [37, 38, 39, 40], in zwei Zeitschriftenbeiträgen [41, 42] sowie drei Transferworkshops bzw. *summer schools* [43, 44, 45] dargestellt. Die Ausbeute an Publikationen aus dem Projekt, die letztlich auch der Sichtbarkeit der Forschungsanstrengungen an der FH Münster dienen, ist daher als sehr gut zu bezeichnen - sicher auch vor dem Hintergrund, dass das Thema international starke Beachtung findet. Im Frühjahr 2006 werden Teile der Projektergebnisse auf dem *Global Phosphor Summit 2006* in San Diego / USA im Rahmen eines eingeladenen Vortrages vorgestellt werden. Teile der Projektergebnisse werden weiterhin in eine kooperative Promotion mit der *Schlesischen Technischen Universität (Gleiwitz / Kattowitz)* einfließen.

## Kooperation mit Unternehmen und Instituten

Zusammenstellung der Kooperationspartner mit Rolle während der Projektlaufzeit und in der nachfolgenden Verwertungsphase:

Partner	Rolle im Projekt	Rolle nach Projektende
Institut für Chemo- und Biosensorik Münster GmbH (35 km Entfernung)	Primärer Verwertungspartner	-keine-
Technische Universität Twente, Enschede, Niederlande (50 km Entfernung)	Tests für Anwendungen als analytische Marker	-keine-
Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerchemie, Potsdam (500 km Entfernung)	Tests für Anwendungen in optischen Polymeren	Informelle Kooperation, Materialaustausch
FH Gelsenkirchen, Abt. Gelsenkirchen (100 km Entfernung)	Charakterisierung von Nanomaterialien	Verbundprojekt zur AC-EL
TU Dresden, Institut für Anorganische Chemie (600 km Entfernung)	-keine-	Verbundprojekt zur AC-EL
Degussa AG, Creavis, Marl (100 km Entfernung)	-keine-	Verbundprojekt zur AC-EL
Schreiner variolight, Oberschleißheim (800 km Entfernung)	-keine-	Verbundprojekt zur AC-EL

## **Umfang der eingeflossenen Drittmittel**

Die Projektmittel des aFuE–Programms wurden in vollem Umfang verausgabt. Zusätzlich unterstützte die FH Münster aus Haushaltsmitteln das Projekt mit etwa 6000 Euro. Zusätzliche Geräteanschaffungen konnten aus Mitteln der NRW–Kompetenzplattform *Neue Werkstoffe: nanoskalige Materialien und funktionale Schichten* realisiert werden und kamen ebenfalls dem Projekt zugute (Umfang etwa 15.000 Euro). Das (vertrauliche) Anschlussprojekt zur Verwertung umfasst fünf Partner und ist finanziell eheblich umfangreicher als das ursprüngliche aFuE–Projekt.

## **Verbesserung der Drittmittelfähigkeit**

Der Umstand, dass dem aFuE–Projekt ein erheblich umfangreicheres Nachfolgeprojekt unter industrieller Führung folgt, zeigt eindrücklich, dass die Drittmittelfähigkeit der Fachhochschule Münster nachhaltig gestärkt werden konnte. Zusätzlich zeigen der Umfang der Publikationstätigkeit und die Einladungen auf Konferenzen und *workshops*, dass die Arbeiten das Profil der Fachhochschule erheblich stärken konnten. Das wird auch mittelfristig der Hochschule helfen, interessante Projekte auf dem Bereich der Nanotechnologie zu aquirieren. Erster Erfolg in dieser Richtung ist die Teilnahme an der neuen Kompetenzplattform *Optische Technologien*, die an der Fachhochschule Münster unter Leitung von Prof. Wittrock (Fachbereich Physikalische Technologie) und Förderung durch das Land NRW 2005 eingerichtet wurde.

## **Abschließende Bewertung**

Die vergleichsweise bescheidene Projektunterstützung im Rahmen des aFuE–Programms hat es der Fachhochschule Münster ermöglicht, auf einem wissenschaftlich und technisch hoch aktuellen Forschungsgebiet tätig zu werden, sich wissenschaftlich zu profilieren und interessante Nachfolgeprojekte zu initiieren. Dabei fand und findet Kooperation mit akademischen Partnern sowie großen und kleinen Unternehmen statt. Die Ziele des aFuE–Programms sind damit in vollem Umfang erreicht worden.

## Literatur

- [1] M. Bredol, D. Leers, L. Bosselaar, M. Hutjens, Improved model for OH-absorption in optical fibers, *J. Lightwave Technology* 8 (1990) 1536–1540.
- [2] M. Bredol, U. Kynast, C. Ronda, Designing luminescent materials, *Adv. Mater.* 3 (1991) 361–367.
- [3] M. Bredol, U. Kynast, C. Ronda, T. Welker, Lumineszenzfähiger Stoff, DE 4 122 009 A1, EP 522 627 B1 (1991).
- [4] M. Bredol, M. Boldhaus, U. Kynast, C. Lau, Inorganic luminescent networks, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 102 (1998) 1557–1560.
- [5] M. Bredol, T. Jüstel, S. Gutzov, Luminescence of sol-gel-derived silica doped with terbium-benzoate complex, *Opt. Mater.* 18 (2001) 337–341.
- [6] M. Bredol, U. Kynast, C. Ronda, Leuchtstoffe für Kathodenstrahlröhren, *Chem. unserer Zeit* 28 (1) (1994) 36–43.
- [7] M. Bredol, Phosphore: Wertstoffe und Begleitmaterial in der Bildrörenglasaufbereitung (invited), in: 1.SCHOTT-Symposium: Recycling von *End-of-life*-Bildröhrengläsern: Aufgaben und Lösungen, SCHOTT, Mainz, 2000.
- [8] M. Bredol, Handbook of Luminescence, Display Materials and Devices, vol. 2, eds.: H.S. Nalwa, L.S. Rohwer, American Scientific Publishers, 2003, Ch. Chemistry and Physics of Cathodoluminescent Materials, pp. 457–492, ISBN 1-58883-010-1.
- [9] R. Bhargava, D. Gallagher, T. Welker, *J. Lumin.* 60 & 61 (1994) 275–280.
- [10] R. Bhargava, D. Gallagher, X. Hong, A. Nurmikko, *Phys. Rev. Lett.* 72 (1994) 416–419.
- [11] M. Konishi, T. Isobe, M. Senna, Enhancement of photoluminescence of ZnS:Mn nanocrystals by hybridizing with polymerized acrylic acid, *J. Lumin.* 93 (2001) 1–8.
- [12] X. Pingbo, Z. Weiping, Y. Min, C. Houtong, Z. Weiwei, L. Liren, X. Shangda, Photoluminescent Properties of Surface-Modified Nanocrystalline ZnS:Mn, *J. Colloid Interface Sci.* 229 (2000) 534–539.
- [13] S. W. Lu, B. I. Lee, Z. L. Wang, W. Tong, B. K. Wagner, W. Park, C. J. Summers, Synthesis and photoluminescence enhancement of  $Mn^{2+}$ -doped ZnS crystals, *J. Lumin.* 92 (2001) 73–78.
- [14] R. Kho, C. L. Torres-Martínez, R. K. Mehra, A simple colloidal synthesis for gram-quantity production of water-soluble ZnS nanocrystal powders, *J. Colloid Interface Sci.* 227 (2000) 561–566.
- [15] M. A. Hines, P. Guyot-Sionnest, Synthesis and characterization of strongly luminescing ZnS-capped CdSe nanocrystals, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 468–471.
- [16] A. A. Khosravi, M. Kundu, L. Jatwa, S. Deshpande, U. Bhagwat, M. Sastry, S. Kulkarni, Green luminescence from copper doped zinc sulphide quantum particles, *Appl. Phys. Lett.* 67 (1995) 2702–2704.

- [17] B. M. Tissue, Synthesis and luminescence of lanthanide ions in nanoscale insulating hosts, *Chem. Mater.* 10 (1998) 2837–2845.
- [18] L. Rönngren, S. Sjöberg, Z.-X. Sun, W. Forsling, Surface Reactions in Aqueous Metal Sulfide Systems. 5. The Complexation of Sulfide Ions at the  $ZnS - H_2O$  and  $PbS - H_2O$  Interfaces, *J. Colloid Interface Sci.* 162 (1994) 227–235.
- [19] R. Gärd, Z.-X. Sun, W. Forsling, FT-IR and FT-Raman studies of colloidal ZnS. 1. acidic and alkaline sites at the ZnS/Water interface, *J. Colloid Interface Sci.* 169 (1995) 393–399.
- [20] Y. Nicolau, J. Menard, An Electrokinetic Study of ZnS and CdS Surface Chemistry, *J. Colloid Interface Sci.* 148 (1992) 551–570.
- [21] J. Durán, A. Delgado, F. González-Caballero, E. Chibowski, Surface free energy components of monodisperse zinc sulfide, *Mater. Chem. Phys.* 38 (1994) 42–49.
- [22] J. Merikhi, C. Feldmann, Adhesion of Colloidal  $SiO_2$  Particles on  $ZnS$ -Type Phosphor Surfaces, *J. Colloid Interface Sci.* 228 (2000) 121–126.
- [23] F. Picht, M. Bredol, J. Opitz, F. Vollebregt, Leuchtstoffzubereitung mit  $SiO_2$ -Partikel-Beschichtung, DE 196 26 219 A1, EP 816 470 A3, JP 1006 7985 AA, US 6 013 979 A (1996).
- [24] A. van Dijken, E. Meulenkamp, D. Vanmaekelbergh, A. Meijerink, Identification of the transition responsible for the visible emission in  $ZnO$  using quantum size effects, *J. Lumin.* 90 (2000) 123–128.
- [25] A. van Dijken, J. Makkinje, A. Meijerink, The influence of particle size on the luminescence quantum efficiency of nanocrystalline  $zno$  particles, *J. Lumin.* 92 (2001) 323–328.
- [26] V. Noack, A. Eychmüller, Annealing of nanometer-sized zinc oxide particles, *Chem. Mater.* 14 (2002) 1411–1417.
- [27] M. Nogami, Sol-Gel preparation of  $SiO_2$  glasses containing  $Al_2O_3$  or  $ZrO_2$ , *J. Non-Cryst. Solids* 178 (1994) 320–326.
- [28] M. Schem, M. Bredol, Lanthanide-doped silica layers via the sol-gel process: luminescence and process parameters, *Thin Solid Films* 474 (1–2) (2005) 31–35.
- [29] Q. Li, B. Sun, I. A. Kinloch, D. Zhi, H. Siringhaus, A. H. Windle, Enhanced Self-Assembly of Pyridine-Capped CdSe Nanocrystals on Individual Single-Walled Carbon Nanotubes, *Chem. Mater.* 18 (2006) 164–168.
- [30] S. C. Erwin, L. Zu, M. I. Haftel, A. L. Efros, T. A. Kennedy, D. J. Norris, Doping semiconductor nanocrystals, *Nature* 436 (2005) 91–94.
- [31] A. M. Derfus, W. C. Chan, S. N. Bhatia, Probing the Cytotoxicity of Semiconductor Quantum Dots, *Nano Lett.* 4 (2004) 11–18.
- [32] C. O. Robichaud, D. Tanzil, U. Weilenmann, M. R. Wiesner, Relative Risk Analysis of Several Manufactured Nanomaterials: An Insurance Industry Context, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 8985–8994.

- [33] Z. Wang, L. L. Daemen, Y. Zhao, C. Zha, R. T. Downs, X. Wang, Z. L. Wang, R. J. Hemley, Morphology-tuned wurtzite-type ZnS nanobelts, *nature materials* 4 (2005) 922.
- [34] M. Haase, K. Riwozki, H. Meysamy, A. Kornowski, Synthesis and properties of colloidal lanthanide-doped nanocrystals, *J. Alloys Compd.* 303–304 (2000) 191–197.
- [35] P. Schuetz, F. Caruso, Electrostatically assembled fluorescent thin films of rare-earth-doped lanthanum phosphate nanoparticles, *Chem. Mater.* 14 (2002) 4509–4516.
- [36] J. W. Stouwdam, G. A. Hebbink, J. Huskens, F. C. van Veggel, Lanthanide-Doped Nanoparticles with Excellent Luminescent Properties in Organic Media, *Chem. Mater.* 15 (2003) 4604–4616.
- [37] M. Bredol, H. Althues, Luminescent nano-sized ZnS and ZnO particles, in: EMRS 2003 Fall Meeting, Warsaw, Poland, 2003.
- [38] M. Bredol, Neue optische Funktionen mit Polymeren: Lichtquellen, Mikrooptik, Displays, in: Vortrag (invited), Fortschritte in der Kunststofftechnik, FH Osnabrück, 2004.
- [39] M. Bredol, H. Hartmann, H. Althues, Nanosized Mn- and Cu-doped Luminescent ZnS Particles, in: VIth Conference of Polish Supramolecular Chemistry Network, 7-10 October 2004, Krutyń, Poland, 2004.
- [40] M. Bredol, M. Schem, Luminescent materials: glasses as substrate, matrix and active medium, in: DGG Symposium Novel Optical Technologies, Würzburg, Germany, 2005.
- [41] M. Bredol, H. Althues, Luminescent nano-sized ZnS and ZnO particles, *Solid State Phenomena* 99–100 (2004) 19–24.
- [42] M. Bredol, M. Schem, Luminescent materials: glasses as substrate, matrix and active medium, *Glass Sci. Technol.* 78C (2005) 48–53.
- [43] M. Bredol, Nanopartikel für Beleuchtungs- und Displayanwendungen, in: Nanotechnologie: Anwendungen, Perspektiven und Chancen, 25. und 26. November 2004, Fachhochschule Gelsenkirchen, 2004.
- [44] M. Bredol, M. Schem, Structured sol-gel films doped with lanthanides, in: OLLA Summer School on Advanced Luminescent Materials Based on Lanthanide Organic/Inorganic Complexes, 16.-26.9., Krutyń, Poland, 2005.
- [45] M. Bredol, P. Yang, Komposite aus lumineszierenden Halbleiterpartikeln und anorganischen Matrizen, in: Nanokomposite, Transferworkshop der TU Dresden, 26.9., Dresden, Deutschland, 2005.