

Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben: MELuQuanPhosphor
Standardisierung und Normung von Messmethoden zur
Ermittlung der PhotoLumineszenzQuantenausbeute von nanoskaligen und mikrometergroßen
Phosphoren in verschiedenen Matrices
mittels optischer Spektroskopie

Zuwendungsempfänger: BAM

Förderkennzeichen: 03TN0015A

Vorhabenbezeichnung: MeLuQuanPhosphor

Laufzeit des Vorhabens: ursprünglich 01.01.2021-31.12.2022,

jetzt 01.01.2021-31.12.2023

(nach kostenneutraler Laufzeitverlängerung)

Projektziel:

Wegen der immer größeren wissenschaftlichen, wirtschaftlichen und sozioökonomischen Bedeutung (photo)lumineszenter Nano- und Mikropartikel (NP, MP) und darauf basierender Kompositmaterialien und den damit einhergehenden Qualitätsanforderungen werden zuverlässige und robuste Methoden zur Bestimmung von Quantenausbeuten (QY) solcher Materialien benötigt, die auch für streuende Systeme geeignet sind. Diese Methoden sollten sowohl für industrielle Hersteller als auch für Anwender dieser Materialien anwendbar sein und für die Qualitätssicherung und Produktionskontrolle der Materialien selbst aber auch für daraus hergestellte Kompositmaterialien und opto-elektronische Bauteile bzw. Baugruppen genutzt werden können.

Das bisherige Fehlen von normativen Mess- und Charakterisierungsvorschriften für QY von in feste Matrices eingebaute Luminophore und streuende Luminophor-Systeme in Kombination mit der fehlenden Verfügbarkeit von auf diese Eigenschaften angepassten Referenzmaterialien bekannter QY zur Methodenetablierung und -validierung stellt eine große wirtschaftliche Herausforderung für Hersteller und Anwender solcher leuchtenden Funktionsmaterialien dar. Dies gilt gerade vor dem Hintergrund steigender Kundenanforderungen, eines hohen Kostendrucks und der in diesem Bereich immer noch sehr widersprüchlichen Fachliteratur. Dies bedingt einen sehr hohen Aufwand für Methodenentwicklung und besonders für die Methodvalidierung für die industrielle Qualitätssicherung und Produktcharakterisierung, der selbst für große Unternehmen wie Schott und erst recht für ein KMU schwer zu leisten ist. Geeignete Methoden zur Ermittlung von QY von in feste Matrices eingebauten Luminophoren und streuenden Luminophor-Systemen müssen zudem nicht nur validiert und idealerweise möglichst breit einsetzbar sein, also für möglichst viele verschiedene leuchtende NP und MP und darauf basierende Funktionsmaterialien geeignet sein, sondern sie müssen auch standardisierbar bzw. normungsfähig sein und sollten zeitnah in die internationale Normung über die entsprechenden IEC- und ISO-Gremien überführt werden können. So kann die internationale Marktposition deutscher Unternehmen wie Schott insbesondere im Bereich der industriellen Qualitätssicherung gestärkt und gegenüber starken internationalen Wettbewerbern aus Asien oder den USA ein strategischer Vorteil geschaffen werden. Das zumindest partielle Schließen dieser Lücken ist das Ziel dieses Projektes bzw. Konsortiums, das in 10 Arbeitspaketen (APs) adressiert wurde, siehe Projektübersicht und Zielstellung der einzelnen, im Folgenden dargestellten APs.

AP-Nr. 1	Ermittlung und Quantifizierung von Methoden- und Materialeitigen Einflüssen auf die Bestimmung der QY von streuenden und leuchtenden Proben	M1-M10
AP-Nr. 2	Optimierung der Robustheit der Messmethoden für die Bestimmung von QY mittels Ulbrichtkugelspektroskopie	M10-M14
Meilenstein MS1:	Erste Protokolle für Messmethoden zur Ermittlung der QY und der Lumineszenzabklingzeit sind entwickelt. Eine auf experimentellen Daten basierenden Korrelation beider Größen liegt in Form eines Modelles oder einer Formel vor	
AP-Nr. 3	Optimierung der Bestimmung der Abklingzeit von nano- und mikroskaligen Festkörpern (PiS, Optokeramiken, NC-dotierte Gläser) auf Basis von YAG:Ce und YAG:Ce:Gd und Korrelation von QY und Lumineszenzabklingverhalten	M1-M6
AP-Nr. 4	Weiterentwicklung der projektrelevanten optisch-spektroskopischen Charakterisierungsmethoden aus AP1-AP3	M15-M18
Meilenstein MS2:	Protokolle für optimierte Charakterisierungsmethoden zur Ermittlung der QY und der Lumineszenzabklingzeit liegen vor	
AP-Nr. 5	Erforschung/Entwicklung und Bereitstellung von Referenzmaterialien	M6-M24
AP-Nr. 6	Unsicherheitsbilanzen der optimierten Methoden	M15-M19
AP-Nr. 7	StAA für die Bestimmung der QY von streuenden und lumineszierenden Proben	M18-M22
AP-Nr. 8	StAA für die Bestimmung der Lumineszenzabklingzeit von Leuchtstoffen	M6-M12; M21-M22
Meilenstein MS3	Standardarbeitsanweisung für die optimierten Messmethoden zur Ermittlung von QY und der Lumineszenzabklingzeit für verschiedene Luminophore und Konvertermaterialien mit Unsicherheitsangaben als Vorbereitung für entsprechende Normentwürfe	
AP-Nr. 9	Normentwurf für die Bestimmung der QY von streuenden und lumineszierenden Proben	M9-M24
AP-Nr. 10	Normentwurf für Empfehlungen zu Referenzmaterialien für die Funktionsprüfung von Ulbrichtkugelmessplätzen mit Kalibrierempfehlungen	M9-M24
Meilenstein MS4:	Präsentation der Projektergebnisse und Einbringung der erarbeiteten Norm-entwürfe in die nationale und/oder internationale Normung mit Unterstützung von ISC, DKE und DIN	

AP 1 Ermittlung und Quantifizierung von Methoden- und Material-seitigen Einflüssen auf die Bestimmung der QY von streuenden und leuchtenden Proben

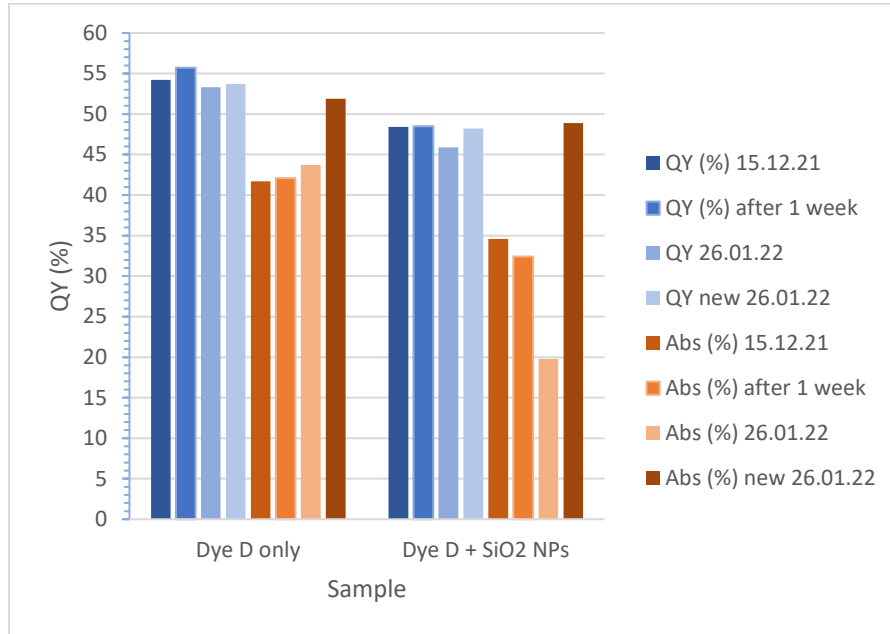
Dafür wurden von Schott YAG:Ce Optokeramiken zur Verfügung gestellt, die teilweise verschiedene Dicken und auch unterschiedliche Dotierungsgrade aufwiesen. Zusätzlich wurden an der BAM eigene Polymerfilme hergestellt, in die verschiedene YAG:Ce Pulver eingebettet wurden. Hierbei wurden sowohl Pulver verschiedener Hersteller verwendet als auch Konzentrations- und Dickenreihen hergestellt. Der Fokus bei den anschließenden QY-Messungen lag bisher auf der „direkten“ Beleuchtungsgeometrie. Des Weiteren wurden Farbstofflösungen mit und ohne zusätzliche Streupartikel hergestellt und vermessen, um den Effekt der Streuer auf die resultierende QY systematisch zu untersuchen.

Farbstofflösungen mit Streupartikeln

Die absolute Bestimmung von QY ist bei Proben, die nicht transparent sind, also auch lichtstreuende Elemente bzw. Komponenten beinhalten, nicht trivial. Hierbei ist vor allem eine geeignete Referenz bzw. ein Blank von großer Wichtigkeit zu Ermittlung der Zahl der von der streuenden Probe absorbierten Anregungslichtphotonen. Dabei sollte der Blank den Probeneigenschaften möglichst ähneln. Um dies im einfachsten Fall für ursprünglich transparente Farbstofflösungen zu untersuchen, denen unterschiedlichen Mengen an nicht-lumineszenten lichtstreuenden Silica- bzw. Siliciumdioxid-Partikeln zugesetzt wurden, wurde eine bekannte Farbstofflösung (spektraler Standard aus dem BAM KIT, Farbstoff D, gelöst in Ethanol, optische Dichte OD 0,1 im Absorptionsmaximum) mit und ohne zusätzliche Streupartikel (SiO₂Partikel mit einem Durchmesser von ca. 1 µm) untersucht. Die Lösungen wurden so hergestellt, dass die optische Dichte für die Lösung des transparenten Farbstoffes als auch für den Farbstoff mit Streuern bei ungefähr OD 0,1 lag. Mithilfe eines Vortex-Mischers wurde jeweils direkt vor der Messung sichergestellt, dass die SiO₂ Partikel nicht im Rahmen der Messzeit sedimentierten. Zur Vermeidung eines Einflusses der Streupartikel auf QY (Löschwirkung) wurden die Fluoreszenzlebensdauern der verschiedenen Farbstofflösungen experimentell ermittelt, wobei Werte von $\tau_{\text{dye}} \sim 4$ ns und $\tau_{\text{dye+SiO}_2} \sim 3$ ns erhalten wurden. Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, dass keine nennenswerte Veränderung, wie z.B. Löschung, durch die Zugabe der SiO₂ Partikel zu der Farbstofflösung stattfindet.

Die QY-Messungen wurden über einen Zeitraum von einigen Wochen mehrmals durchgeführt, um potenzielle Alterungseffekte zu ermitteln (Abb. 1). Außerdem wurden die Messungen mit frisch angesetzten Lösungen wiederholt. In Abb. 1 sind die QY (blau) und Absorption (orange) aller im Projekt erfolgten Messungen dargestellt. Dabei diente in allen Fällen das Lösungsmittel Ethanol als Blank.

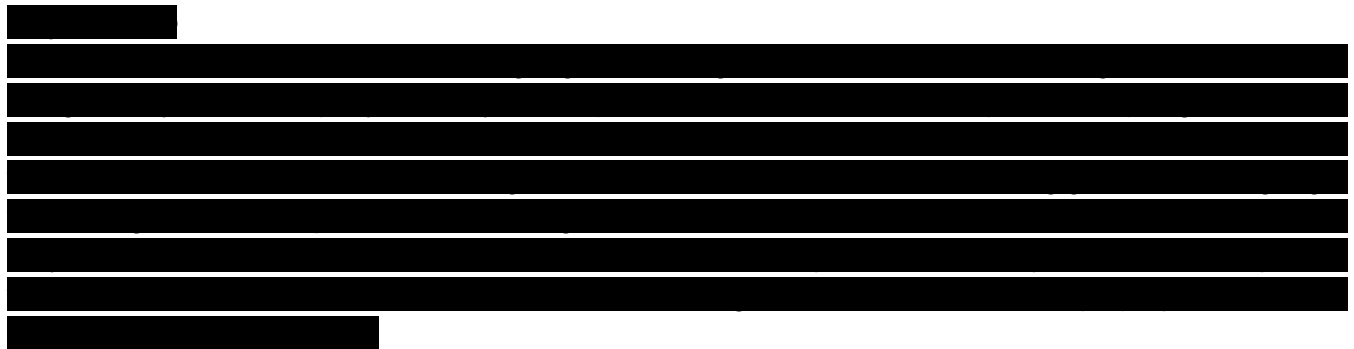
Abbildung 1 Übersicht der QY und Absorption von Farbstoff (KIT Farbstoff D) mit/ohne Streupartikel (SiO_2 , $d = 1 \mu\text{m}$). Die Messungen wurden mehrfach über einem Zeitraum von ca. 6 Wochen wiederholt, um Alterungsprozesse einzubeziehen. Als Blank wurde das Lösungsmittel Ethanol verwendet.

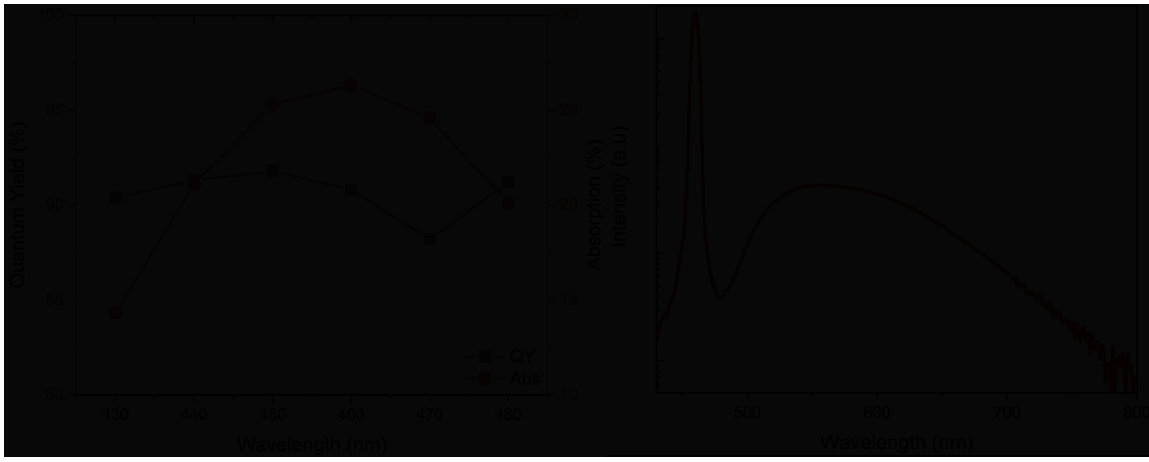


Es ist auffällig, dass die Absorption der Farbstofflösung sich über den angegebenen Zeitraum kaum veränderte, während sie für die Farbstoff+Streuer-Lösung erheblich abnahm. Dies lässt eine Adsorption der Farbstoffmoleküle an den Silika-Partikeln vermuten. Betrachtet man hingegen die QY der beiden Proben, sind diese jeweils relativ stabil. Ein systematischer Unterschied ist allerdings sichtbar: die QY des Farbstoffs ohne Streuer liegt bei ungefähr 54%, die QY der Farbstoff+Streuer-Lösung hingegen bei ca. 49%.

Tauscht man nun den Blank Ethanol (transparent) für die Messungen der QY der Farbstoff+Streuer-Lösung aus gegen einen Blank, bestehend aus Ethanol mit gleicher Konzentration an streuenden SiO_2 Partikeln wie in der Farbstoff+Streuer-Lösung, so ergeben sich folgende QY- und Absorptionswerte: QY ~ 54% und Abs ~ 16% (Lösung vom 15.12.21; siehe Abb. 1). Dies stimmt mit der QY des Farbstoffes in Ethanol übereinstimmt. Für die anderen Lösungen (26.01.22 und diese eine Woche später vermessen; siehe Abb. 1), sind die Werte etwas niedriger und liegen bei QY ~ 51% und Abs ~ 51%.

Daraus lässt sich schließen, dass ein passender Blank, der ein ähnliches Streuverhalten wie die Probe zeigt, zu zuverlässigeren QY führt.

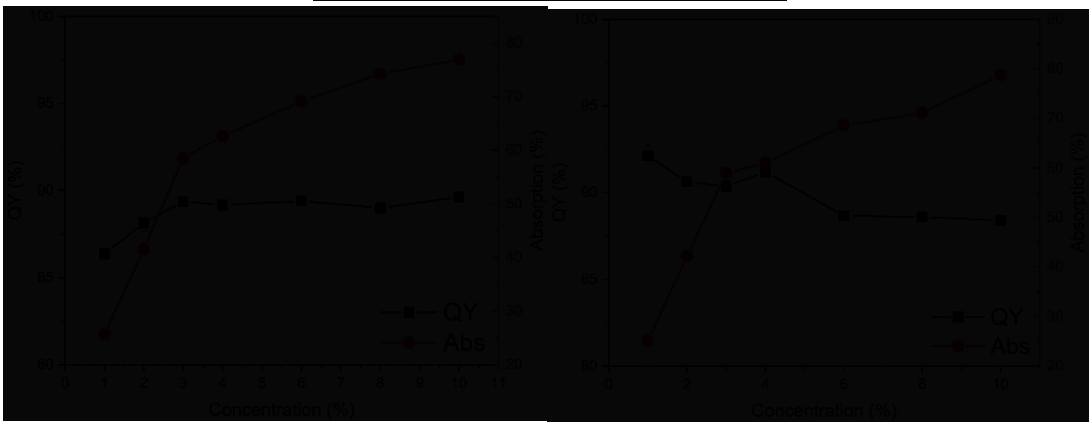




[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]



[REDACTED]

Optokeramiken

Wie bei den im vorigen Abschnitt diskutierten Polymerproben ist auch bei den von Schott bereitgestellten Optokeramiken die QY, innerhalb des gewählten Spektralbereiches (mit Absorptionsmaximums bei 455 nm) unabhängig von der Anregungswellenlänge (vgl. Abb. 3 links). Auf der rechten Seite der Abb. 5 ist ein PL-Spektrum derselben Probe, angeregt bei 455 nm, zu sehen. Die Messungen wurden am kommerziellen Ulbrichtkugel (IS)-Messplatz *Quantaurus* der BAM durchgeführt.

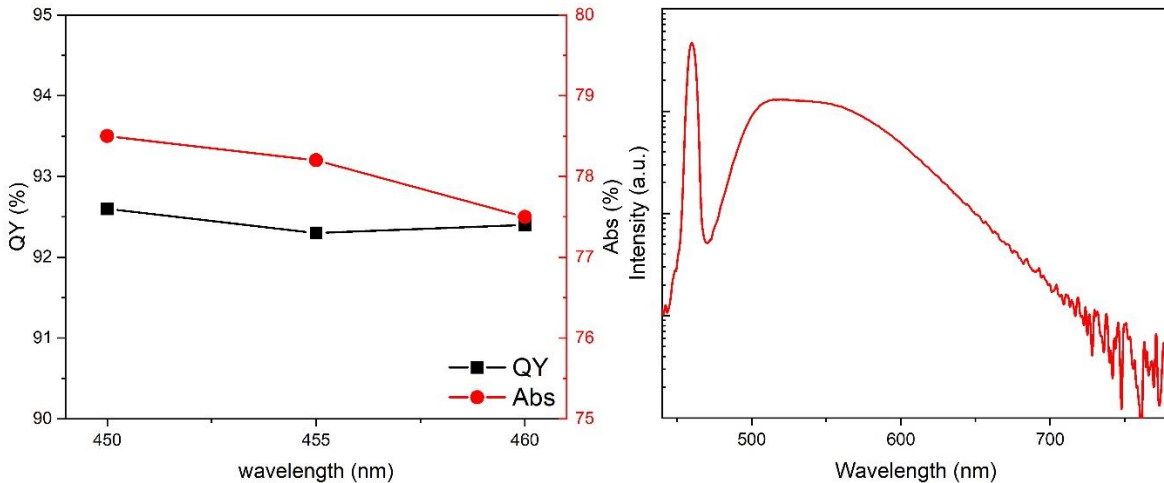


Abbildung 3 Links QY- und Absorptionsmessungen der Optokeramik „OC 22982“ mit variierender Anregungswellenlänge von 450 bis 460 nm. Als Blank wurde eine dünne BaSO₄-Folie benutzt. **Rechts** PL Spektrum der Optokeramik „OC 22982“, angeregt bei 455 nm.

Insgesamt wurden sechs neue Optokeramiken von Schott am *Quantaurus* vermessen, die alle eine Dicke von 220 µm hatten. Die Ergebnisse der QY-Messungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Hierbei ist anzumerken, dass Schott die Proben nur gegen Luft (Blank) gemessen hat und daher die Durchführung der Messungen an der BAM dementsprechend angepasst wurde. Der Einfluss verschiedener nicht-lumineszenter Blanks auf die QY-Ergebnisse wird im Anschluss betrachtet.

Tabelle 1 Vergleich von QY-Messungen an von Schott zur Verfügung gestellten Optokeramiken zwischen BAM und Schott, jeweils am *Quantaurus*.

Probenname	Material	Ce-Gehalt [at% auf Y bzw. auf Lu]	Gd-Gehalt [at% auf Y bzw. auf Lu]	Institut	λ_{exc} (nm)	QY (%)	Abs (%)
OC1	YAG:Ce	0,12		Schott	460	95,5	81,2
OC1	YAG:Ce	0,12		BAM	455	93,5	76,9
OC2	YAG:Ce	0,36		Schott	460	95,5	85,9
OC2	YAG:Ce	0,36		BAM	455	92,9	82,0
OC3	YAG:Ce	0,8		Schott	460	90,2	90,9
OC3	YAG:Ce	0,8		BAM	455	88,3	85,7
OC4	LuAG:Ce	0,5		Schott	460	93,3	91,3
OC4	LuAG:Ce	0,5		BAM	455	90,7	84,9
OC5	YAG:Ce	0,36		Schott	460	96,4	82,9
OC5	YAG:Ce	0,36		BAM	455	92,9	82,2
OC6	YAG:Ce:Gd	0,36	10	Schott	460	95,6	78,5
OC6	YAG:Ce:Gd	0,36	10	BAM	455	92,1	75,6

Dabei ist beim Vergleich der absolut von Schott und der BAM mit verschiedenen Ulbrichtkugel (IS)-Messplätzen ermittelten QY-Werte ein systematischer Unterschied im Bereich weniger Prozente auffällig. Alle QY-Werte liegen aber trotzdem innerhalb der geschätzten Unsicherheit von $\pm 5\%$.

AP-Nr. 2 Optimierung der Robustheit der Messmethoden für die Bestimmung von QY mittels Ulbrichtkugelspektroskopie

Mit dem Ziel, die Unsicherheitsquellen von Φ_f -Messungen streuender Proben zu bestimmen und gleichzeitig die Norm IEC 62607-3-1 zu aktualisieren, wurde im Projekt ein erster Ringversuch (ILC) zu absoluten QY-Messungen mit kommerziellen „stand-alone“ IS-Aufbauten durch. An diesem ILC waren drei Labore aus Wissenschaft und Industrie beteiligt, nämlich die BAM als ausgewiesenes Metrologieinstitut und Hersteller von Referenzmaterialien wie Fluoreszenzstandards, die SCHOTT AG (Schott), welche optische Materialien für Anwendungen in der Automobil-, Beleuchtungs-, Gesundheits-, Optik- und Halbleitertechnologie produziert, und das Fraunhofer-Anwendungszentrum für Anorganische Leuchtstoffe am Campus Soest der Fachhochschule Südwestfalen (FH SWF). Das FH-SWF ist der Unterauftragnehmer von Schott in diesem Projekt und verfügt über langjährige Expertise in der Entwicklung und spektroskopischen Charakterisierung funktioneller Leuchtstoffe. Um typische Unsicherheitsquellen zu identifizieren und erreichbare Messunsicherheiten zu quantifizieren, umfasste dieser ILC die folgenden Schritte: (i) Bewertung der Zuverlässigkeit der vom Gerätehersteller bereitgestellten spektralen Emissionskorrekturkurven mit validierten und BAM-zertifizierten spektralen Fluoreszenzstandards (ii) absolute QY-Messungen von transparenten Farbstofflösungen und Farbstofflösungen, die definierte Mengen an streuenden Siliciumdioxidpartikeln (SiO_2) enthalten, und (iii) absolute QY-Messungen von industrierelevanten streuenden Optokeramiken unterschiedlicher Oberflächenrauheit. Alle Messungen wurden nach denselben Messprotokollen und mit denselben von BAM und Schott bereitgestellten Proben durchgeführt. Besonderes Augenmerk wurde auf den Einfluss der Beleuchtungs- und Detektionsgeometrien der IS-Aufbauten, der probenspezifischen Oberflächenrauheit und der Streu- und Reflexionseigenschaften des gewählten nichtlumineszierenden Rohlings auf die resultierenden QY-Werte gelegt.

Vergleich der Instrumentierung. Bzw. Ulbrichtkugel (IS)-Messplätze

In diesem ILC wurden Quantaurus IS-Aufbauten der 1. (C9920-02G, „Q1“) und 2. Generation (C11347-11, „Q2“) von Hamamatsu für absolute QY-Messungen verwendet, die in Abb. 4 schematisch dargestellt sind.

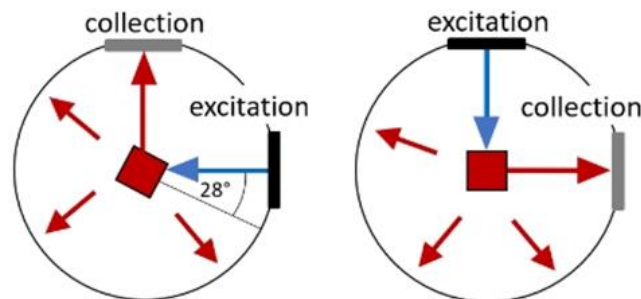


Abbildung 4: Draufsicht über Anregungs- und Sammelpfade der IS-Aufbauten Q1 (C9920-02G; Schott & FH SWF) und Q2 (C11347-11; BAM).

Wesentliche Unterschiede zwischen Q1 und Q2, die in Abb. 4 dargestellt sind, sind (i) die Probenausrichtung innerhalb des IS-Aufbaues und (ii) die Beleuchtungsgeometrie, insbesondere der Einfallswinkel des Anregungslichts auf der Probenoberfläche und die entsprechenden Reflexionen. Letzteres hängt von der gemessenen Probe ab. Für Lösungen wird die Probe bei beiden Aufbauten in der Mitte des IS-Aufbaues positioniert. In Q1 ist die Probe senkrecht zum Anregungsstrahl ausgerichtet und in Q2 in einem Winkel von 28° zur Anregung (Abbildung 4). Pulver und feste Proben werden am Boden des IS mit einer Neigung von 8° zum Anregungspfad in Q1 platziert (Abb. 4, rechts). Für Q2 werden solche Proben flach auf der Unterseite des IS positioniert, was einen Winkel von 53° zum Anregungsstrahl ergibt (Abb. 4, unten rechts). Diese und andere weniger relevante Unterschiede sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Vergleich zwischen den Ulbrichtkugel-Aufbauten (IS) Quantaurus 1 (Q1): C9920-02G (FH SWF und Schott) und Quantaurus 2 (Q2): C11347-11 (BAM).

Parameter/quantity	Quantaurus 1 (C9920-02G) IS-Setup Q1	Quantaurus 2 (C11347-11) IS-Setup Q2
Participant	FH SWF / Schott	BAM
Light coupling	Fiber	Free space
Sphere diameter	8.38 cm	
Sphere coating	Spectralon	
Detector unit	CCD (300 – 950 nm)	
Light source bandwidth	about. 2 - 5 nm	10 nm or less (FWHM)
Excitation-detection angle	90-degree angle	28-degree angle
Long-neck cuvette position used for solutions	Center mounted, 90-degree to exc. and collection	Center mounted, 90-degree to exc., 28-degree to collection
Laboratory dish position for solids	Bottom, 8 degrees tilted to exc., 45 degrees to collection	Bottom, perpendicular to exc., 53-degrees to collection
Reab. Cor.	No	Yes

Alle Laborvergleichsmessungen (ILC) wurden mit denselben Messprotokollen an denselben Proben durchgeführt. Die Datenanalyse des separat ermittelten Blank-/Blind-/Referenz- und Probenspektrums wurde von jedem Instrument automatisch durchgeführt. Flüssige Proben: Alle transparenten Farbstofflösungen und alle Farbstoff-Partikel-Dispersionen wurden in eine Langhalsküvette gegeben und zweimal in derselben Position gemessen, gefolgt von einer Drehung um 90 Grad für die nächsten Messungen, wobei schrittweise alle vier Seiten der Küvette abgedeckt wurden. Dieses Verfahren wurde zusammen mit einer erneuten Blindmessung von reinem Ethanol (je nach Probe mit und ohne Streuer) dreimal wiederholt (N = 4x2x3). Feststoffproben: Für die Messungen der Feststoffproben wurde die OC auf dem Probenhalter in einer Quarz-Petrischale (ohne Deckel) platziert. Die Daten wurden zweimal an derselben Probenposition gesammelt, bevor die Petrischale zur erneuten Messung um etwa 90 Grad gedreht wurde. Dies wurde dreimal wiederholt, um eine vollständige Drehung um 360 Grad (N = 4x2x4) zu ermöglichen. Anschließend wurde dieser Vorgang für eine neue Blindmessung wiederholt. Um Unsicherheiten durch transportbedingte Veränderungen der Proben auszuschließen, wurden alle ILC-Proben nach dem ILC an den jeweiligen Hersteller, also BAM und Schott, zurückgesandt und kontrolliert.

Als repräsentative Proben wurden für den ILC transparente und streuende Farbstofflösungen ausgewählt, die auch als potenzielle Referenzmaterialien bereits von der BAM verfügbar sind bzw. mögliche Kandidaten für Referenzmaterialien darstellen, sowie feste Leuchtstoffe, hier YAG:Ce-Optokeramik (YAG:Ce OC). Letztere werden häufig als Konvertermaterialien für blaue LEDs eingesetzt. Nach sorgfältig entwickelten Messprotokollen für den ILC wurden folgende Parameter bzw. Einflußgrößen auf die mittels IS-Spektroskopie absolut ermittelten QY-Werte systematisch untersucht: (i) den Einfluss der Beleuchtungs- und Detektionsgeometrie, (ii) die optischen Eigenschaften des Blanks, der zur Bestimmung der Anzahl der absorbierten Photonen erforderlich ist, und (iii) den Einfluss der probenspezifischen Oberflächenrauheit, repräsentativ variiert für YAG:Ce OC-Proben. Als Voraussetzung für den ILC wurde zunächst die Zuverlässigkeit der vom Gerätehersteller implementierten spektralen Emissionskorrekturkurven anhand der BAM-zertifizierten spektralen Fluoreszenzstandards F003-F005 beurteilt. Die gute Übereinstimmung der gemessenen korrigierten Emissionsspektren, zertifizierten Spektren mit Farbstoffspektren, die in einem früheren ILC zur spektralen Korrektur von Emissionsspektren erhalten wurden, bestätigte die Zuverlässigkeit der Setup-Kalibrierungen.

Eines der wichtigsten Ergebnisse dieses ILC ist, dass die Unterschiede in der Beleuchtungs- und Detektionsgeometrie der beiden IS-Aufbauten gering erscheinen und für flüssige transparente Lumineszenzproben sogar vernachlässigbar sind. Diese Unterschiede scheinen auch für streuende Lumineszenzlösungen unbedeutend zu sein, Voraussetzung ist jedoch ein Blank bzw. eine Blind- oder Referenzprobe, dessen bzw. deren Streueigenschaften denen der Probe weitgehend entsprechen. Dies wurde in diesem ILC dadurch erreicht, dass die Konzentrationen der Siliciumdioxidpartikel in den Farbstofflösungen und der Blindprobe, einer Ethanol-Lösung, aufeinander abgestimmt wurden. Für eine allgemeinere Aussage und allgemeine Empfehlungen zur absoluten Bestimmung von QY streuender Lumineszenzdispersionen sind in Zukunft noch umfassendere Experimente mit Lumineszenzpartikel-dispersionen erforderlich, die einen noch größeren Bereich von Streuquerschnitten und Streuerkonzentrationen abdecken. Dies ist auch relevant für das geplante Einbringen dieser Ergebnisse in die internationale Normung über IEC/TC 113.

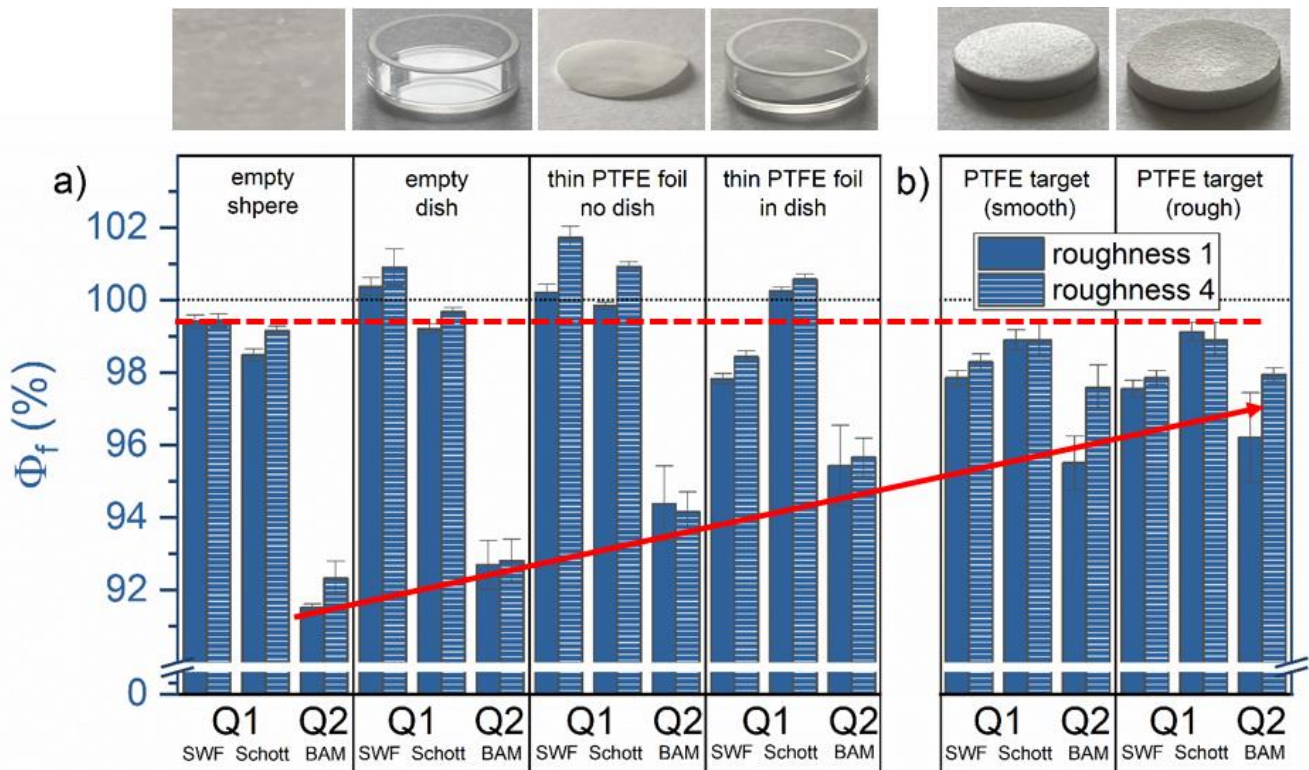


Abbildung 5: a) QY (Φ_f)-Werte von YAG:Ce OC-Proben ohne (durchgehend blau) und mit dem höchsten Grad an Oberflächenrauheit (gestreift), bestimmt mit den IS-Setups Q1 und Q2 unter Verwendung von vier verschiedenen Rohlingen: (i) leere IS, (ii) leere Petrischale, (iii) dünne PTFE-Folie ohne Petrischale und (iv) dünne PTFE-Folie in der Petrischale. (b) QY (Φ_f)-Messungen unter Verwendung eines 2 mm dicken PTFE-Targets mit glatter und rauer Oberflächenrauheit als Rohling. $\lambda_{exc} = 450 \text{ nm}$.

Bei absoluten QY-Messungen fester Lumineszenz- und Streumaterialien wie beispielsweise breit eingesetzter OCs ist besondere Sorgfalt erforderlich, um Messunsicherheiten zu vermeiden, die durch Verunreinigungen und/oder Änderungen in der Lichtverteilung verursacht werden, die durch unterschiedliche Streu- und Reflexionseigenschaften des Rohlings und der Probe verursacht werden. Zuverlässige absolute QY-Messungen solcher Proben erfordern die sorgfältige Abwägung der Beleuchtungs- und Detektionsgeometrie des IS-Aufbaus und die Auswahl eines geeigneten Blanks. Kriterien für die Auswahl des Blanks sind (i) eine gute Übereinstimmung mit den Streueigenschaften der Proben – spiegelnd oder diffus – und (ii) die einfache Handhabung und reproduzierbare Positionierung innerhalb der Ulbrichtkugel. Die Verwendung des Probenhalters als Blindprobe wird aufgrund der möglichen Alterung seines Materials und der leichten Einführung absorbierender und/oder emittierender Verunreinigungen aus zuvor gemessenen Proben nicht empfohlen. Auch BaSO_4 -Pulver und dünne PTFE-Folien können nicht als Blanks für solche OCs oder andere feste Proben mit ähnlichen Streueigenschaften empfohlen werden. Einige der in diesem ILC verwendeten BaSO_4 -Pulver führten zu einer Überschätzung des resultierenden QY um etwa 20 %, was auf Variationen von Charge zu Charge bei kommerziellen BaSO_4 -Pulvern hindeutet. Darüber hinaus können BaSO_4 -Pulver größere Unsicherheiten bei der Handhabung

mit sich bringen, da ihre Oberflächenrauheit nicht gut kontrolliert und reproduziert werden kann. Außerdem kann die Verwendung dünner und flexibler PTFE-Folienzuschnitte zu erheblichen Abweichungen zwischen den QY-Daten führen, die mit verschiedenen IS-Aufbauten ermittelt wurden. Letztendlich empfehlen wir, nicht absorbierende Blanks bzw. Blindproben mit einem hohen Reflexionsvermögen (>95 %) wie das hier verwendete 2 mm dicke PTFE-Target auf dem Probenhalter zu platzieren, was in diesem ILC physikalisch sinnvolle und vergleichbare QY-Werte für beide verwendeten IS-Aufbauten ILC lieferte. Wir führen diesen Befund auf das nahezu Lambertsche Lichtstreuverhalten dieses Materials zurück, das zu einer homogenen Lichtverteilung innerhalb der Ulbrichtkugel führt.

Die Ergebnisse dieses ILCs führten zu einer gemeinsamen Publikation der Projektpartner in 2024: Fiedler, Saskia; Frenzel, Florian; Würth, Christian; Tavernaro, Isabella; Grüne, Michelle; Schweizer, Stefan; Engel, Axel; Resch-Genger, Ute*, Interlaboratory Comparison on Absolute Photoluminescence Quantum Yield Measurements of Solid Light Converting Phosphors with Three Commercial Integrating Sphere Setups. *Anal. Chem.* **2024**, 96, 6730–6737.

<https://doi.org/10.1021/acs.analchem.4c00372>

Weitere Details können dieser Veröffentlichung: <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.4c00372> entnommen werden. (siehe auch Anhang zum Bericht)

MS1 : Erste Protokolle für Messmethoden zur Ermittlung der QY und der Lumineszenzabklingzeit sind entwickelt. Eine auf experimentellen Daten basierenden Korrelation beider Größen liegt in Form eines Modelles oder einer Formel vor

Protokolle für die Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute QY bzw. Φ_f folgen aus den Methodenbeschreibungen in AP2. Die Fluoreszenzquantenausbeute QY bzw. Φ_f einer Substanz ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, dass ein von dieser Substanz absorbiertes Photon als Lichtquant (wenn auch unterschiedlicher Energie) von ihr emittiert wird und damit ein Maß für die Fluoreszenzeffizienz dieser Substanz. Die Fluorophor- und Matrix-abhängige Fluoreszenzquantenausbeute eines organischen Farbstoffes wird bestimmt durch das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Fluoreszenz k_f zu den Geschwindigkeitskonstanten anderer strahlender (k_p : Phosphoreszenz) und nichtstrahlender (k_{nr}) Konkurrenzprozesse, die zu einer Deaktivierung des ersten angeregten Zustandes führen:

$$\Phi_F = k_f / (k_f + k_p + k_{nr})$$

Bei anderen Emitterklassen wie Halbleiterquantenpunkten ist sie analog unter Berücksichtigung der jeweiligen Populations- und Depopulationsprozesse des emissiven Zustandes definiert. Gemessen werden kann die Fluoreszenzquantenausbeute sowohl relativ zu einem Quantenausbeutestandard bekannter Fluoreszenzquantenausbeute QY, als auch absolut mittels eines Ulbrichtkugel-Messaufbaus.

Weitere Details zur Messmethode von Lumineszenzabklingzeiten dieser Phosphore und ein Protokoll zur Ermittlung der Lumineszenzabklingzeiten folgen aus dem Bericht des Unterauftragnehmers von Schott, dem Fraunhofer Institut bzw. aus dem Bericht von Schott.

Ein Beispiel folgt in AP3.

AP-Nr. 3 Optimierung der Bestimmung der Abklingzeit von nano- und mikroskaligen Festkörpern (PiS, Optokeramiken, NC-dotierte Gläser) auf Basis von YAG:Ce und YAG:Ce:Gd und Korrelation von QY und Lumineszenzabklingverhalten

Lebensdauermessungen wurden mit einem FSP980 von Edinburgh Instruments Ltd. durchgeführt. Alle Proben wurden mit einer 485-nm-Laserdiode bei einer Wiederholungsrate von 1Mhz angeregt. Die emittierte Photolumineszenz wurde bei 570 nm detektiert. Festkörperproben und Pulver werden i.a. in sogenannter 90°- Frontfacegeometrie gemessen. Pulver werden in speziellen Dünnschicht Küvetten präpariert. Für Gläser wurde eine spezielle Halterung entwickelt und mittels 3D-Drucks hergestellt. Der Probenhalter ist dabei auf einem Translationstisch gelagert, um eine optimale Probenpositionierung zu ermöglichen. Alle Proben werden unter einem Winkel zur Anregungsstrahlung gehalten, um Reflexionen zu vermeiden (Abb 6, links).

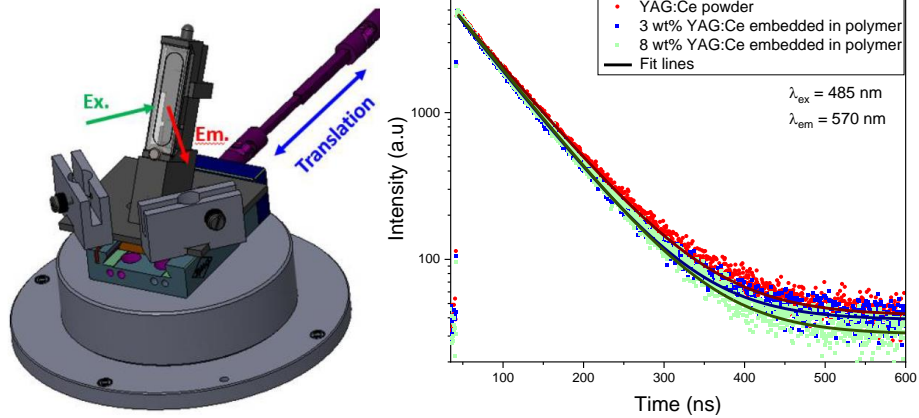


Figure 6: links: Probenhalter für festkörperproben, rechts: Zeitaufgelöste PL-Messungen von YAG:Ce-Pulver (rot), 3 Gew.-% und 8 Gew.-% YAG:Ce eingebettet in ein Polymer, dargestellt in Blau bzw. Grün. Die schwarzen Linien stellen die Anpassung für alle drei Messungen dar. $T_{\text{YAG:Ce-Pulver}} = (67,4 \pm 1,0)$ ns, $T_{\text{YAG:Ce 3 Gew.-%}} = (63,5 \pm 0,8)$ ns und $T_{\text{YAG:Ce 8 Gew.-%}} = (63,9 \pm 0,8)$ ns.

Zunächst präparierten wir 500 μm dünne Polyurethanfilme mit unterschiedlichen Konzentrationen (1 bis 10 Gew.-%, siehe Experimentelles) eines typischen Leuchtstoffs, nämlich YAG:Ce, der üblicherweise als Konvertermaterial für blaue LEDs verwendet wird. Das kommerzielle YAG:Ce-Pulver, das für die Herstellung dieser Serie verwendet wurde, weist einen QY-Wert von 90 % auf, der mit einem BaSO_4 -Pulver als Blindwert/Referenz bestimmt wurde. Der QY-Wert dieses stark streuenden lumineszierenden Pulvers wurde aus Φ_f -Messungen IS-Systemen abgeleitet. Eine weitere Bestätigung findet sich in einem zuvor durchgeführten Ringversuch zu absoluten QY-Messungen von stark streuenden Festkörperproben (siehe auch AP2). Vor den Φ_f -Messungen der YAG:Ce-Konzentrationsreihe wurde die Homogenität der hergestellten Proben durch Fluoreszenzmessungen unter 455 nm LED-Anregung bestätigt. Dabei wiesen alle Proben eine hohe Homogenität ihrer Lumineszenz ohne Anzeichen für Lumineszenz-Hotspots auf.

Zur Korrelation der Quantenausbeute erfolgten für Meilenstein MS1 Lebensdauermessungen (Abb. 6 rechts), um zu bestätigen, dass die Einbettung der YAG:Ce-Partikel in Polyurethan keinen signifikanten Einfluss auf die Lumineszenzlebensdauer des Leuchtstoffs hat. Die Lebensdauer des YAG:Ce-Pulvers wurde durch Anpassung der aufgezeichneten zeitaufgelösten Photolumineszenzdaten auf $(67,4 \pm 1,0)$ ns bestimmt (vgl. Experimentelles). Sehr ähnliche Lebensdauern von $(63,5 \pm 0,8)$ ns und $(63,9 \pm 0,8)$ ns wurden für die Polyurethanfilme mit geringen (3 Gew.-%) und hohen (8 Gew.-%) YAG:Ce-Anteilen gefunden. Somit beeinflusst die Polymermatrix die Lumineszenz-Abklingkinetik des Leuchtstoffs nur minimal, indem sie die Lebensdauer um etwa 3 ns verringert. Die Menge an YAG:Ce in einem solchen Polymerfilm hat jedoch keinen Einfluss auf die Lebensdauer (Abbildung 6 rechts). Aufgrund der bekannten Korrelation zwischen Lumineszenz-Lebensdauer und QY deuten diese Ergebnisse stark darauf hin, dass die QY des in die Polymerfilme eingebetteten YAG:Ce-Pulvers (i) unabhängig von der YAG:Ce-Konzentration sein sollte und (ii) durch die Einbettung in die Polymermatrix nahezu unbeeinflusst bleibt. Letzteres war für diesen Leuchtstoff zu erwarten und die Beobachtung einer Konzentrationsabhängigkeit von Φ_f wäre ein Hinweis auf innere Filtereffekte und Reabsorption gewesen, die zu einer Unterschätzung von Φ_f führen können.

Die Ergebnisse dieser Messungen zusammen mit den Ergebnissen der QY-Messungen an selbst hergestellten, mit unterschiedlichen Mengen an streuenden lumineszenten YAG:Ce-Partikeln beladenen Polyurethan-Filmen an der BAM, die auch potenzielle Referenzmaterialien-Kandidaten darstellen und schwerpunktmäßig in AP4 beschrieben sind, führten inzwischen zu einer weiteren Publikation: Frenzel, F.; Fiedler, S.; Bardan, A.; Güttler, A.; Würth, C.; Resch-Genger, U. *, "Influence of Measurement Geometry and Blank on Absolute Measurements of Photoluminescence Quantum Yields of Scattering, Luminescent Films", Anal. Chem. 2024, accepted in August 2024

Weitere Details können dieser Veröffentlichung: entnommen werden. (siehe auch Anhang zum Bericht)

AP-Nr. 4 Weiterentwicklung der projektrelevanten optisch-spektroskopischen Charakterisierungsmethoden aus AP1-AP3

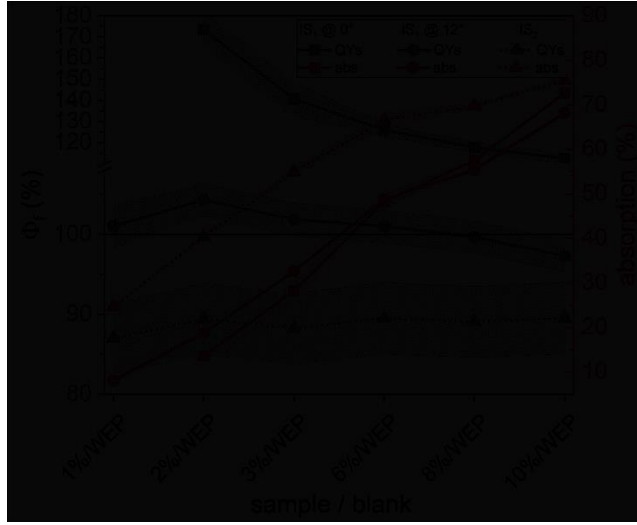
[Redacted text block]

[Redacted text block]

[Redacted text block]

[Redacted text block]

[Redacted text block]



[REDACTED]

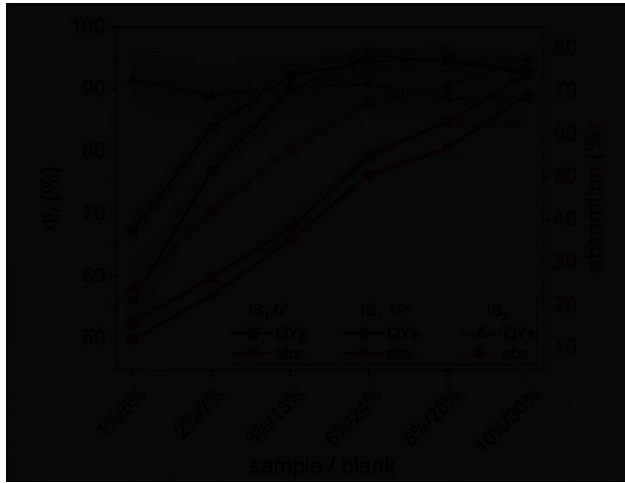
[REDACTED]

[REDACTED]



[REDACTED]

[REDACTED]



[Redacted text block]

[Redacted text block]

Weitere Details können dieser Veröffentlichung: entnommen werden. (siehe auch Anhang zum Bericht).

MS2 Protokolle für optimierte Charakterisierungsmethoden zur Ermittlung der QY und der Lumineszenzabklingzeit liegen vor

Basierend auf den Ergebnissen dieser Studie empfehlen wir als Voraussetzung für genaue und zuverlässige QY- bzw. Φ_f -Messungen (i) eine Probenausrichtung, die verhindert, dass rückgestreutes und rückreflektiertes Anregungslicht den IS verlässt, insbesondere für eine Konfiguration mit einer im Zentrum der Kugel platzierten Probe (vgl. $\theta = 12^\circ$ -Konfiguration von IS1) und (ii) ein Blindwert mit Streueigenschaften, die denen der Probe sehr ähnlich sind. Es ist jedoch keine exakte Übereinstimmung erforderlich, wie die Streuer-unabhängigen Φ_f -Werte zeigen, die für BaSO₄-Konzentrationen über 5 Gew.-% ermittelt wurden. Dies kann bei Proben mit höheren oder wesentlich geringeren Streu- und Absorptionseigenschaften unterschiedlich sein. Außerdem muss (iii) die Absorption der streuenden Lumineszenzproben ausreichend hoch sein. Beispielsweise muss für IS1 ein kritischer Wert von 30 % überschritten werden. Dieser Grenzwert kann für andere IS-Aufbauten unterschiedlich sein, da er von Parametern wie der IS-Größe und dem wellenlängenabhängigen Reflexionsvermögen der IS-Beschichtung abhängt. (iv) Bei IS-Aufbauten, bei denen der Probenhalter wie bei IS2 Teil der IS-Oberfläche ist, kann die Kontamination mit absorbierenden und/oder lumineszierenden Verunreinigungen, die z. B. durch zuvor gemessene Proben eingebracht wurden, eine große Unsicherheitsquelle darstellen. Um solche Effekte zu identifizieren, wird empfohlen, den IS regelmäßig auf Anzeichen von Kontamination oder Alterung zu überwachen, indem die spektrale Reaktion des leeren IS bei typischerweise verwendeten Anregungswellenlängen gemessen wird.

Für Protokolle zur Messung von Lumineszenzabklingzeiten siehe Bericht von Schott

AP5 Erforschung/Entwicklung und Bereitstellung von Referenzmaterialien

Alle Laborvergleichsmessungen (ILC) wurden mit denselben Messprotokollen an genau denselben Proben durchgeführt. Die Datenanalyse des separat gesammelten Blind-/Referenz- und Probenspektrums wurde von jedem Instrument automatisch durchgeführt; Allgemeine Einzelheiten zur Analyse finden Sie an anderer Stelle Seite 3-7. Flüssige Proben: Alle transparenten Farbstofflösungen und alle Farbstoff-Partikel-Dispersionen wurden in eine Langhalsküvette gegeben und zweimal in derselben Position gemessen, gefolgt von einer Drehung um 90 Grad für die nächsten Messungen, wobei schrittweise alle vier Seiten der Küvette abgedeckt wurden. Dieses Verfahren wurde zusammen mit einer erneuten Blindmessung von reinem Ethanol (je nach Probe mit und ohne Streuer) dreimal wiederholt (N = 4x2x3).

Validierung der vom Gerätehersteller durchgeführten Setup-Kalibrierung.

Der erste Schritt zu genauen und vergleichbaren Φ_f -Messungen ist eine zuverlässige Gerätekalibrierung. Daher wurde die Zuverlässigkeit der wellenlängenabhängigen (relativen) spektralen Empfindlichkeit (Emissionskorrektur) der verschiedenen IS-Setups im ILC-relevanten Wellenlängenbereich von 400 nm bis 750 nm unter Verwendung der BAM KIT-Farbstoffe F003-F005, einem BAM-zertifizierten und kommerziellen verfügbarem Satz spektraler Fluoreszenzstandards, bewertet und validiert. Abb. 10 zeigt die gemessenen korrigierten Emissionsspektren von F003-F005 einschließlich der relativen Standardabweichungen, die aus den gemittelten Messwiederholungen bei Extinktionen von 0,1 berechnet wurden (angezeigt durch schattierte Bereiche). Die Daten aller ILC-Partner und die entsprechenden zertifizierten Spektren von F003-F005 stimmen gut überein und stimmen auch gut mit den zuvor in einem ILC zur Spektralkorrektur ermittelten Emissionsspektren der Farbstoffe überein. Die geringen Abweichungen von den zertifizierten Werten, erhalten durch Division der gemessenen Spektren durch die zertifizierten Spektren jedes Farbstoffs, sind bei kürzeren Wellenlängen stärker ausgeprägt. Innerhalb der spektralen Breite der Emissionsbande jedes Farbstoffs liegen die relativen Abweichungen innerhalb von +/- 0,1, was die Zuverlässigkeit und Vergleichbarkeit der Kalibrierung der IS-Aufbauten bestätigt.

Aus den bisherigen Erfahrungen der BAM mit verschiedenen flüssigen und festen Emittoren unterschiedlicher Transparenz sind flüssige QY-Standards vorteilhafter als feste QY-Standards, siehe auch AP2; daher wurden hier für den Vergleich der verschiedenen Messplätze flüssige Standards verwendet. Bei festen Standards kann es je nach genutzter Fluoreszenzeigenschaft und Fluoreszenz-messsystem Problem mit Polarisierungseffekten geben und Festkörpermessungen sind oftmals sehr geometrieabhängig.

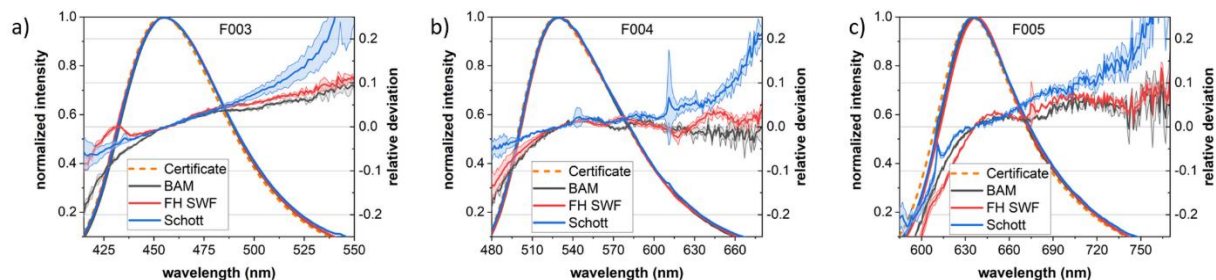


Abbildung 10. Validierung der spektralen Empfindlichkeit von Q1 und Q2 bei FH SWF (rot), Schott (blau) und BAM (schwarz) durch Vergleich der gemittelten (N = 4x2x3) F003 (a), F004 (b) und F005 (c) Emissionsspektren gemessen für eine Absorption von 0,1 (OD 0,1) bei den empfohlenen Anregungswellenlängen von 377 nm, 423 nm und 553 nm mit den entsprechenden zertifizierten Emissionsspektren (orange).

Vergleichbarkeit der QY-bzw. Φ_f -Messungen transparenter Farbstofflösungen.

Φ_f -Messungen von vier transparenten Farbstofflösungen wurden unter Verwendung der zertifizierten Φ_f -Standards F015, F016, F017 und F01937 durchgeführt, die sich in der spektralen Überlappung zwischen Absorptions- und Emissionsbande und damit ihrer Empfindlichkeit gegenüber Reabsorptionseffekten bei 2 Farbstoffkonzentrationen (OD) unterscheiden (0,05 und OD 0,1 bei λ_{exc}). Die Φ_f -Werte und Messunsicherheiten (Standardabweichung von $N = 4 \times 2 \times 3$) jedes Farbstoffs sind in Tabelle 3 aufgeführt. Die in dieser Tabelle angegebenen Unsicherheiten enthalten keine Beiträge aus der Kalibrierungs-unsicherheit der IS-Aufbauten. Die erhaltenen Φ_f -Daten stimmen unter Berücksichtigung der jeweiligen Messunsicherheiten immer gut mit den zertifizierten Φ_f -Werten überein. Dieser Vergleich unterstreicht die Zuverlässigkeit der Kalibrierung aller IS-Setups, wobei für Setup Q1 im Vergleich zu Q2 größere Unsicherheiten beobachtet wurden.

Tabelle 3: Gemittelte ($N = 4 \times 2 \times 3$) Φ_f -Werte (%) und Standardabweichungen von Dispersionen der zertifizierten Φ_f -Standards F015 ($\lambda_{exc} = 500 \text{ nm}$) und F016 ($\lambda_{exc} = 400\text{-}420 \text{ nm}$), die definierte Mengen an 300 nm großen SiO_2 -Partikeln enthalten.

Sample	OD	Blank	λ_{exc}	Avg QY (%)	Avg Abs (%)
F16	~0.1	EtOH	420 nm	56.0±0.1	46.5±0.1
F16 + SiO_2 NPs	~0.1	EtOH	420 nm	48.2	48.9
F16 + SiO_2 NPs	~0.1	EtOH + SiO_2 NPs	420 nm	56.0±0.1	37.6±0.5
F15	~0.05	EtOH	500 nm	90.1±0.1	34.8±0.1
F15+ SiO_2 NPs	~0.05	EtOH + SiO_2 NPs	500 nm	92.5±0.2	27.3±0.3

Absolute Bestimmung von QY bzw. Φ_f streuender Farbstoff- SiO_2 -Partikel-Dispersionen.

Um den Einfluss von Streuern auf die Φ_f -Bestimmung zu untersuchen, wurden definierte Mengen von 300 nm großen SiO_2 -Partikeln zu ethanolischen Lösungen von F015 und F016 gegeben. Als Blanks wurde Ethanol, versetzt mit der gleichen Menge an SiO_2 -Partikeln verwendet, um streuungsbedingte Änderungen in der Verteilung der einfallenden und emittierten Photonen zu berücksichtigen. Um eine mögliche Löschung der Farbstofffluoreszenz durch SiO_2 -Partikel auszuschließen, wurden vor den Φ_f -Messungen durch die BAM zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen der Farbstofflösungen ohne und mit Streuern durchgeführt. Die übereinstimmenden Fluoreszenzabklingkurven und -lebensdauern bestätigen das Fehlen einer Fluoreszenzlöschung. Alle von den ILC-Partnern erhaltenen Φ_f sind in Tabelle 1 dargestellt.

Die QY- bzw. Φ_f -Werte der transparenten und streuenden Farbstofflösungen stimmen gut überein und stimmen darüber hinaus auch mit den zertifizierten Φ_f -Werten überein. Voraussetzung für diese gute Vergleichbarkeit und die korrekte Bestimmung der Anzahl der absorbierten Photonen bei der Anregungswellenlänge ist die Berücksichtigung streuungsbedingter Änderungen der Lichtverteilung innerhalb des IS durch Anpassung der Streueigenschaften von Probe und Blindwert, also die Beibehaltung der Größe und Menge der SiO_2 -Partikelstreuer für Proben- und Blindwertkonstante.

AP5 Unsicherheitsbilanzen der optimierten Methoden

Wie aus AP2 und AP4 hervorgeht, sind die Messunsicherheiten stark Geometrie abhängig. Zusätzlich ist die Wahl des entsprechenden Blanks von zentraler Bedeutung, in unterschiedlichen Messaufbauten unterschiedlicher Geometrie ergeben sich daraus ebenfalls Messabweichungen unterschiedlicher Höhe. Streueigenschaften einer Probe müssen in der Blank-Messung berücksichtigt werden, sind jedoch für jede Probe neu und teilweise schwierig zu bestimmen. Bei zentral gelagerten Proben ist ebenfalls die Transmission zu Berücksichtigen.

Eine allgemeine Formulierung einer Messunsicherheitsbilanz ist daher nicht möglich. Ist das Streuverhalten bekannt, können z.B. für streuende Dispersionen, Unsicherheiten ähnlich nicht streuender Proben erreicht werden. Siehe dazu: <https://doi.org/10.1021/ac2000303>

AP6 StAA für die Bestimmung der QY von streuenden und lumineszierenden Proben

Die Fluoreszenzquantenausbeute lässt sich bei statischen Fluoreszenzmessungen aus dem Verhältnis der Zahl der emittierten Photonen (N_F) zu der Zahl der absorbierten Photonen (N_A) ermitteln. Dabei bezieht sich I_A auf die verwendete Anregungswellenlänge. Bei der absoluten Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute werden die Zahl der emittierten Photonen (N_F) und die Zahl der absorbierten Photonen (N_A) aus den korrigierten Spektren des verwendeten Lösungsmittels und der Probe bestimmt, wobei die Spektren über den gesamten Anregungs- und Emissionsbereiches mit identischen Spektrometereinstellungen (Gitter, Spalten, Polarisatoren) vermessen werden müssen. Bei festen Proben werden anstelle des Lösungsmittels i.a. ein nicht-absorbierender Streuer wie Bariumsulfat oder eine leere Küvette verwendet.

Vorbereitende Arbeiten

- Vor jeder Messung trägt sich der Nutzer in das Gerätejournal ein, dass am Gerät ausliegt.
- Probenvorbereitung siehe BAM-1.2-L-03
- Absorptionsmessung siehe BAM-1.2-A-01 / Fluoreszenzmessungen siehe BAM-1.2-FL-01
- Warmlaufzeiten der zu verwendenden Gerätes beachten
- Kalibrierung

Vor jeder Messung muss gewährleistet sein, dass das jeweils eingesetzte Gerät in einem einwandfreien Zustand ist und die Kalibrierung des Gerätes aktuell ist. Dies erfolgt anhand der routinemäßigen Überprüfungen der Spektrometer bzw. kann mit Hilfe der Vermessung eines Fluoreszenzstandards vor Beginn der Arbeiten überprüft werden.

Für die relative Bestimmung von QY muss ein geeigneter Fluoreszenzstandard mit bekannter QY auf der Basis seines Absorptions- und Emissionsspektrums ausgewählt werden.

Die Wahl des Fluoreszenzstandards hängt von der spektralen Lage der Absorption und Emission der zu vermessenden Probe ab. Probe und Fluoreszenzstandard sollten möglichst im gleichen Spektralbereich absorbieren und emittieren. Die Fluoreszenzquantenausbeute des Standards muss entweder bei der gewählten Anregungswellenlänge bekannt sein, oder es muss gewährleistet sein, dass die Fluoreszenzquantenausbeute (zumindest im betrachteten Anregungswellenlängenbereich) unabhängig von der Anregungswellenlänge ist.

Eine Auflistung geeigneter Fluoreszenzstandards kann dem BAM-Webshop entnommen werden.

Prüfung auf Vorhandensein der spektralen Korrektur des Emissionskanales der Fluoreszenzspektrometer

Korrekturkurven sind von den Geräteverantwortlichen zu erfragen.

- Gegebenenfalls Auswahl von Kantenfiltern oder Graufiltern bzw. Abschwächern mit bekanntem Transmissionsspektrum, das bei der Auswertung der Messdaten und der Berechnung der Fluoreszenzquantenausbeute berücksichtigt werden muss.

Verwendete Geräte

- Kalibrierter Ulbrichtkugelmessplatz (siehe Prüfmittelliste/Laborordnung des Fachbereiches Schlagworte „Ulbrichtkugel“/ “QY“ mit Rückführungsvermerk)
- Dichte Absorptions- und/oder Fluoreszenzküvetten unterschiedlicher Schichtdicke; bzw. von Geräteherstellern bereitgestellte notwendige Spezial-Küvetten und Probengefäße

- Gegebenenfalls optische Filter (Kantenfilter; Abschwächer bzw. Graufilter)

Durchführung

Absolute Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute

Voraussetzung für eine erfolgreiche absolute Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute ist die Verwendung eines kalibrierten Ulbricht-Kugel-Messaufbaus. Die Güte der Kalibrierung ist mittels eines Fluoreszenzquantenausbeutestandard zu überprüfen.

Bei der praktischen Durchführung der absoluten Bestimmung von QY müssen die vorliegenden Gerätebeschreibungen beachtet werden.

Zur Ermittlung der geeigneten Konzentration der Messlösung empfiehlt sich die Aufnahme eines Absorptionsspektrums der Probenlösung. Als Startkonzentration sollte eine Konzentration der Probenlösung gewählt werden, die eine Absorption von ca. 0.1 bei der Anregungswellenlänge aufweist.

Die absolute Bestimmung von QY erfordert das Vermessen einer mit dem Lösungsmittel gefüllten Küvette/Streuers und danach der Probe, idealerweise in der gleichen Küvette/Halterung unter Verwendung der gleichen Messparametern (Spaltbreiten der Monochromatoren, Integrationszeit, Anzahl der Messwiederholungen etc.). Dabei ist auch auf die Verwendung gleicher Lösungsmittelvolumen zu achten. Die Messbedingungen am Ulbricht-Kugel-Messaufbau sollten so gewählt werden, dass in einer akzeptablen Messzeit ein gut auswertbares Signal-zu-Rausch-Verhältnis erzielt wird, damit zuverlässig sowohl die Anzahl der absorbierten wie auch der emittierten Photonen ermittelt werden kann.

Besonderes Augenmerk ist auf das Vorliegen von Reabsorptionseffekten zu legen, da das bedeutet, dass ein Teil des emittierten Lichtes durch den untersuchten Fluorophor erneut absorbiert wird, was zu kleinen Quantenausbeutewerten führen kann. Mit Reabsorption ist bei Lösungen von Fluorophoren mit einer kleinen Stokes Verschiebung, also einer ausgeprägten Überlappung von Absorptions- und Fluoreszenzemissionsspektrum, zu rechnen, insbesondere dann, wenn diese Lösungen höher konzentriert sind [REDACTED]. Das Vorliegen von Reabsorptionseffekten wird ermittelt, indem man Fluorophor-Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen vermisst und dann die Linienform des am Ulbricht-Kugel-Messaufbau gemessenen spektral korrigierten Emissionsspektrums mit dem des spektral korrigierten Emissionsspektrum, was an einem konventionellen Fluoreszenzspektrometer in 0°/90°-Geometrie (siehe BAM-1.2-FL-01) ermittelt wurde, vergleicht.

Zur Erkennung von Reabsorptionseffekten bietet sich eine Normierung der Emissionsspektren bei einer Wellenlänge an, wo keine Absorption auftritt, also im länger welligen Teil des Emissionsspektrums. Reabsorption erkennt man anhand einer Rotverschiebung des Emissionsmaximums.

Zuverlässige Quantenausbeutewerte erhält man in diesen Fällen entweder durch das Vermessen sehr verdünnter Probenlösungen, und/ oder mit Hilfe einer mathematischen Reabsorptionskorrektur.

Erkennen von inneren Filter- Effekten

Um durch innere Filter-Effekte (inkl. Reabsorption) bedingte Fehler zu erkennen und zu vermeiden, sollte die Konzentration der Messlösungen und damit ihre Absorption so lange reduziert werden, bis keine spektralen Änderungen der Emissionsspektren mehr auftreten und die gemessene Fluoreszenzintensität direkt proportional zu Konzentration ist.

Fluorophore mit stark überlappenden Absorptions- und Emissionsbanden

Bei Farbstoffen mit stark überlappenden Absorptions- und Emissionsbanden (kleine Stokes Verschiebung bzw. spektrale Überlappung von Absorptions- und Emissionsspektrum) muss die Reabsorption des emittierenden Fluoreszenzlichtes berücksichtigt werden. Dafür werden die „ungestörten“ Fluoreszenzemissionsspektren solcher Proben in sehr verdünnten Lösungen in einer 0°/90°- Messgeometrie mit einem Fluoreszenzspektrometer ermittelt. Auch eine Fluoreszenzmessungen in einer front-face-Messanordnung kann hilfreich sein, um das durch Reabsorption ungestörte Fluoreszenzspektrum zu erhalten.

Kalibrierung

Die Kalibrierung der Absorptionsspektrometer erfolgt nach BAM-1.2-A-02.

Die Kalibrierung der Fluoreszenzspektrometer/UKMs erfolgt nach BAM-1.2-FL-02.

Die vorhandenen Kalibrierungen der Fluoreszenzspektrometer/UKMs werden in regelmäßigen Abständen auf ihre Verwendbarkeit geprüft, dies erfolgt nach BAM-1.2-FL-03. Die Ergebnisse der regelmäßigen Überprüfungen sind in den jeweiligen Geräteordnern der Messgeräte abgelegt.

Aufzeichnungen/Rohdaten

Alle Einwaagen mit Angabe der untersuchten Proben inklusive Probennummer, die verwendeten Lösungsmittel, Verdünnungen bzw. Konzentrationen der Messlösungen sowie alle Geräteparameter der Absorptions- und Fluoreszenzmessungen sowie der Name der Messdateien werden im Laborjournal des Bearbeiters notiert.

Der Prüfungsvorgang wird in einem Versuchsprotokoll oder im Laborjournal des Bearbeiters schriftlich festgehalten. Die Probenbezeichnung richtet sich nach der im Probeneingangs- bzw. Probenjournal vergebenen Probennummer. Fluoreszenzmessungen werden mit Angabe der untersuchten Probe incl. Probennummer, Lösungsmittel und Konzentration sowie File-Name im Laborjournal des Bearbeiters oder in tabellarischer Form dokumentiert.

Auswertung der Messungen zur absoluten Quantenausbeutebestimmung

Die Zahl der emittierten Photonen (N_A) und die Zahl der absorbierten Photonen (N_A) werden aus den korrigierten Spektren (Index c) des verwendeten Blanks (Index b) und der Lösung (Index x) gemäß den Gleichungen:

$$I_A = \int_{\lambda_{ex}} (I_{c,b}(\lambda_{ex}) - I_{c,x}(\lambda_{ex})) \lambda_{ex} d\lambda_{ex}$$

$$I_F = \int_{\lambda_{em}} (I_{c,x}(\lambda_{em}) - I_{c,b}(\lambda_{em})) \lambda_{em} d\lambda_{em}$$

bestimmt.

Die Anzahl der emittierten Photonen ist unterbestimmt, wenn ein Teil durch die zu untersuchende Probe wieder absorbiert werden (Reabsorption bei kleinem Stokes Shift bzw. bei einer spektralen Überlappung von Absorptions- und Emissionsspektrum). Zur Reabsorptionskorrektur wird ein durch Reabsorption ungestörtes Spektrum herangezogen.

AP7 StAA für die Bestimmung der Lumineszenzabklingzeit von Leuchtstoffen

Für die Bestimmung von Lumineszenzabklingzeiten siehe Bericht von Schott

MS3 Standardarbeitsanweisung für die optimierten Messmethoden zur Ermittlung von QY und der Lumineszenzabklingzeit für verschiedene Luminophore und Konvertermaterialien mit Unsicherheitsangaben als Vorbereitung für entsprechende Normentwürfe

STAA zur *Quantenausbeutebestimmung*: BAM-1.2-QY-01 (siehe AP6)

STAA für *Lumineszenzabklingzeiten* siehe Bericht Schott

AP8 Normentwurf für die Bestimmung der QY von streuenden und lumineszierenden Proben

Der IST-Stand der aktuellen Normentwürfe zur relativen und absoluten QY-Bestimmung von transparenten, lumineszenten Proben ist angehängt; diese Normentwürfe werden derzeit zusammen mit ISC für das Einreichen beim IEC/TC 113 überarbeitet. Eine Vorstellung beim IEC/TC 113 ist bereits erfolgt mit einem entsprechend positiven Feedback.

Wie aus den im Bericht dargestellten Messergebnissen und der Geometrieabhängigkeit folgt, sind für die Erarbeitung von analogen Normentwürfen für die Bestimmung der QY von streuenden und lumineszierenden Proben noch weitere systematische Untersuchungen und Ringver-

suche mit anderen Messsystemen und variiertes Messgeometrie notwendig, z.B. in einem normativen Nachfolgeprojekt.

AP9 Normentwurf für Empfehlungen zu Referenzmaterialien für die Funktionsprüfung von Ulbrichtkugelmessplätzen mit Kalibrierempfehlungen

Die aktuellen Normentwürfe zur relativen und absoluten QY-Bestimmung von transparenten, lumineszenten Proben sind angehängt, in diesen Normentwürfen werden zertifizierte Referenzmaterialien von uns empfohlen.

Die in AP5 erforschten Materialien, also Farbstoff-SiO₂-Partikel-Dispersionen, eignen sich entsprechend dem erfolgten Ringversuch als Referenzmaterialien. Jedoch sind Studien zur Langzeitstabilitäten notwendig, um Farbstoffadsorption oder -aggregation auszuschließen. In die aktuellen Entwürfe sind diese Materialien daher noch nicht eingeflossen.

MS3 Präsentation der Projektergebnisse und Einbringung der erarbeiteten Normentwürfe in die nationale und/oder internationale Normung mit Unterstützung von ISC, DKE und DIN

Die Normentwürfe, Wissenschaftliche Veröffentlichungen und die Präsentation aus dem Normungsgremium sind als Anhang beigelegt.

1. Aufzählung der wichtigsten wissenschaftlich-technischen Ergebnisse und anderer wesentlicher Ereignisse

- a. Mit den Kooperationspartnern der BAM im Verbundprojekt MeLuQuanPhosphor Schott und dem Unterauftragnehmer von Schott und dem Fraunhofer-Anwendungszentrum für Anorganische Leuchtstoffe (Fraunhofer IMWS) wurde inzwischen der 2. Ringversuch zur Bestimmung der Lumineszenzquantenausbeute (QY) von applikationsrelevanten Optokeramiken von Schott abgeschlossen. Dabei wurden 4 Proben der Optokeramik OC-243708 $[(Y_{0.9964}Y_{0.0036})_3Al_5O_{12}]$ nach Bearbeitung in 4 verschiedenen Rauigkeiten der Oberfläche bei allen Kooperationspartnern unter gleichen Bedingungen absolut mit den jeweils vorhandenen kalibrierten Ulbrichtkugelmessplätzen vermessen, siehe auch fachlicher Abschlußbericht. Für diese absoluten QY-Messungen wurden jeweils 4 verschiedene Blanks verwendet – Luft, eine leere Küvette, eine BaSO₄-Folie ohne Küvette und eine BaSO₄-Folie mit Küvette (ohne Deckel des Probenhalters). Um eine statistische Relevanz der QY-Messungen zu garantieren, wurde festgelegt, dass QY eines jeden Proben-Blank Paares viermal unter veränderter Probenausrichtung gemessen werden sollte, wobei für jede dieser Messungen jeweils 8 Wiederholungen der Einzelmessungen erfolgen sollten. Die erhaltenen Messergebnisse aller 3 Ringversuchsteilnehmer wurden dann von der BAM zusammengeführt und ausgewertet. Interessanterweise hatte der Grad der Oberflächenrauheit der Proben keine signifikante Auswirkung auf die resultierende QY-Werte, unabhängig von dem verwendeten Blank. Wie aus den Ergebnissen der vorherigen, im Rahmen von *MeLuQuanPhosphor* durchgeführten Ringversuchen an streuenden Proben wie Leuchtstoffpulvern folgt, werden die gemessenen QY-Werte am stärksten von dem verwendeten Blank und dem verwendeten Messgerät beeinflusst. Dies zeigt sich besonders an den deutlich höheren QY-Werten (um etwa 99%) von Schott und Fraunhofer IMWS, welche beide jeweils den kommerziellen und vom Gerätehersteller Hamamatsu kalibrierten stand-alone Ulbrichtkugelmessplatz Quantaurus der 1. Generation (C9920-02G) verwenden, im Vergleich zu den Werten, welche an der BAM mit dem Nachfolgemodell Quantaurus der 2. Generation: C11347-11 erzielt wurden (etwa 94%). Diese beiden Messsysteme unterscheiden sich u.a. in der Beleuchtungs- und Detektionsgeometrie und das Messgerät der zweiten Generation ist für die Durchführung einer Reabsorptionskorrektur ausgelegt, d.h. es sind auch Photolumineszenzmessungen ohne Ulbrichtkugel möglich. Einige der gemittelten QY-Werte, die bei diesem neuen Ringversuch mit dem stand-alone Ulbrichtkugelmessplatz Quantaurus 1 von Schott und Fraunhofer IMWS ermittelt wurden, überschreiten sogar die 100 %-Marke (QY-Werte > 100% sind physikalisch nicht sinnvoll). Mit diesem Messgerät der 1. Generation wurde nur mit der leeren Kugel – kein Blankmaterial und keine Petrischale als Probenaufnahmegefäß – für alle Messwiederholungen überhaupt eine physikalisch sinnvolle QY kleiner 100% erreicht. Da es kein physikalisch und messtechnisch sinnvoller Ansatz sein kann, eine stark streuende YAG:Ce Probe ohne „echten“ Blank sondern nur gegen die leere Integrationskugel zu vermessen, muss für diese Problemstellung ein anderes, als Blank besser geeignetes Material gefunden werden. Dieses muss sowohl eine hohe und konstante Reflektivität über den gesamten hier relevanten sichtbaren Spektralbereich aufweisen als auch sehr ähnliche Streueigenschaften besitzen wie die zu untersuchenden Proben. Außerdem müssen unabhängig vom verwendeten Messgerät (Quantaurus 1 oder 2) im Rahmen der jeweiligen Messunsicherheiten identische QY-Werte erhalten werden, was bei den hier verwendeten Blank Konstellationen nicht der Fall war. Luft, leere Küvette, BaSO₄-Folie ohne Küvette und BaSO₄-Folie mit Küvette eignen sich folglich nicht als Blank für die YAG:Ce basierten Optokeramiken.
- b. Bei Vorversuchen an der BAM wurden an den 4 Optokeramiken OC-243708 $[(Y_{0.9964}Y_{0.0036})_3Al_5O_{12}]$ mit zunehmender Rauigkeit weitere Blanks getestet. Dies beinhaltet u.a. 4 Teflon-Folien der Firma *Berghof Fluoroplastic Technology* mit zunehmendem Durchmesser (0,2, 0,5, 1,0 und 3,0 mm) und eine 2 mm dicke PTFE-Folie (Reflektion von 95%) von *SphereOptics*. Die Probeneigenschaften wurden in ausrei-

chendem Maß nur durch die PTFE-Folie wiedergegeben. Diese PTFE-Folie wurde daher als Blank für eine Erweiterung des 2. Ringversuches an alle Kooperationspartner zirkuliert. Bei den nachfolgenden QY-Messungen wurde abgesehen vom Blank ansonsten dasselbe Messprotokoll wie zuvor von allen Projektpartnern verwendet. Da die PTFE-Folie eine raue und eine glatte Oberfläche besitzt, wurden beide Seiten der Folie auf ihre Eignung als reflektierender Blank getestet. Die Messergebnisse wurden wieder bei der BAM zusammengeführt und dort statistisch ausgewertet.

Mit diesem PTFE-Blank wies keine der Einzelmessungen aller Teilnehmer eine QY von über 100 % auf. Es zeigte sich außerdem, dass mit diesem Blank der Einfluss der verschiedenen Messgeräte Quantaurus 1 oder 2 auf die QY-Werte wesentlich geringer ist, als zuvor unter anderen Messbedingungen beobachtet worden war. Die mit der PTFE-Folie als Blank erhaltenen QY-Werte aller Projektpartner sind im Rahmen der jeweiligen Messunsicherheit identisch. Für beide Seiten der PTFE-Folie als Blank war kein signifikanter Einfluss der Probenrauigkeit zu erkennen. Für die raue PTFE-Folienseite ergaben sich für die 4 Proben gemittelte QY-Werte von 96.8 %, 97.9 % und 99 % für BAM, Fraunhofer IMWS und Schott, und für die glattere Folienseite QY-Werte von 96.8 %, 98.2 % und 98.9 %. Somit zeigte sich erneut, dass die erhöhte Oberflächenrauheit keine messbare Auswirkung auf die QY hat. Die Ergebnisse zeigen, dass beide Seiten der PTFE Folie ähnliche Streueigenschaften wie die stark streuenden YAG:Ce Proben besitzen und somit als geeigneter Blank genutzt werden können.

c. Das erste Manuskript zur Publikation der Ringversuchsdaten wird gerade von den Verbundpartner gemeinsam fertiggestellt. Ein Einreichen des Manuskriptes bei *Analytical Chemistry* wird im September 2023 angestrebt.

d. Die Messungen an Polymerschichten, welche im Zuge einer Masterarbeit mit variiertem Konzentration an Mikropartikeln des Emitters YAG:Ce im Jahr 2022 unter Betreuung von Frau Dr. S. Fiedler hergestellt wurden, mussten alle wiederholt werden. Grund hierfür waren an dem selbst entwickelten und aufgebauten Ulbrichtkugelmessplatz der BAM zwischenzeitlich identifizierte systematische Fehlerquellen, welche vorangegangene Messungen beeinflusst und verfälscht hatten. Dies wurde bemerkt, weil frühere Messergebnisse gleicher Proben und Messeinstellungen nicht mehr reproduziert werden konnten. Im Rahmen einer umfassenden Fehlersuche und Fehlerabschätzung mit verschiedenen Testmessungen und Kalibrierungsüberprüfungen konnten dabei sowohl Fehler in der Steuerungs-Software, der Datenanalyse-Software und dem Probenhandling gefunden und anschließend behoben werden. Nach insgesamt knapp 3 Monaten stand nach entsprechenden Modifikationen und einer Rekalibrierung der nun verbesserte QY-Messaufbau zusätzlich neben dem kommerziellen Quantaurus-System 2 wieder für QY-Messungen an der BAM zur Verfügung.

Die daraufhin an der BAM erfolgten Wiederholungsmessungen zeigten, dass besonders der Einfallswinkel des Anregungslichtes auf die Probe einen signifikanten Einfluss auf die Messergebnisse hat. Grund hierfür ist, dass der Einfallswinkel entscheidet, ob der direkte Rückreflex des Anregungslichtes innerhalb der Kugel bleibt oder die Kugel wieder verlassen kann. Dabei zeigte es sich, dass physikalisch sinnvolle QY-Werte $\leq 100\%$ nur dann gemessen werden, wenn der Rückreflex in der Kugel gehalten wird. Anderenfalls wird das Anregungssignal (und damit die gemessene Zahl der absorbierten Photonen) massiv unterschätzt, wodurch die QY-Werte damit fälschlicherweise stark erhöht erscheinen. Außerdem konnte gezeigt werden, dass eine Absorption der Proben bei der Anregungswellenlänge von über 30% nötig ist, um stabile und realistische QY-Werte zu garantieren. Als Blank eigneten sich mit BaSO_4 dotierte Polymerschichten, wobei hier die Transmissionseigenschaften nicht zwingend denen der Proben entsprechen müssen, solange ein kritischer Transmissionswert erreicht wird. Die bisherigen Ergebnisse zeigen, dass dies gewährleistet ist, wenn eine BaSO_4 Dotierung von über 13% vorliegt. Das undotierte Polymer eignet sich nicht als Blank, da so die Reflexionseigenschaften der Probe nicht ansatzweise wiedergespiegelt werden.

e. Derzeit ist seitens der BAM ein zweites Manuskript in Bearbeitung, in dem die neuen Ergebnisse der YAG:Ce dotierten Polymerschichten diskutiert und ein Vergleich der zwei

an der BAM verfügbaren Ulbrichtkugelmessplätze – Eigenbau QY-Messgerät und kommerzielles Messsystem Quantaurus 2 – dargestellt werden.

- f. In den nächsten Monaten sind vergleichende Lumineszenzlebenszeitmessungen an den YAG:Ce Optokeramiken und an neuen lumineszenten Glasfilterproben geplant. Die mit Halbleiterquantenpunkten dotierten Glasfilterproben wurden von Schott her- und bereitgestellt. Diese Messungen werden voraussichtlich bis Ende September abgeschlossen sein.

2. Vergleich des Stands des Vorhabens mit der ursprünglichen (bzw. mit Zustimmung des Zuwendungsgebers geänderten) Arbeits-, Zeit- und Ausgabenplanung

- a. Das Teilprojekt der BAM im Verbundprojekt *MELuQuanPhosphor* mit den Partnern Schott, dem Fraunhofer-Anwendungszentrum für Anorganische Leuchtstoffe (Fraunhofer IMWS; Unterauftragnehmer von Schott) und ISC (Unterauftragnehmer von Schott und BAM) sollte laut Zuweisungsbescheid des Projektträgers bereits am 01.01.2021 starten. Wie in den vorherigen Berichten bereits beschrieben, konnte die Einstellung der Projektmitarbeiterin Frau Dr. S. Fiedler erst zum 01.07.2021 erfolgen und damit auch die Projektbearbeitung seitens der BAM erst zum 01.07.2021 starten. Diese seitens der BAM unverschuldete zeitliche Verschiebung der Projektarbeiten muss bei der Bewertung der Projektergebnisse bezogen auf die ursprüngliche Projektplanung berücksichtigt werden. Damit liegt das Projekt, bezogen auf diese zeitliche Verschiebung und erste COVID-19 bedingte Verzögerungen durch die eingeschränkte Labornutzung noch ganz gut im Zeitplan.
- b. Weitere Verzögerungen haben sich jetzt im April-Juni 2022 ergeben durch zum Zeitpunkt der Projektbeantragung noch nicht geplante Baumaßnahmen in der BAM im Haus 8.15 in Adlershof, in dem sich alle Laboratorien des Fachbereichs *Biophotonik* befinden. Dabei handelt es sich um den Austausch von Abzügen in mehreren Räumen des Fachbereiches *Biophotonik*. Dies führte im April-Juni 2022 zu einer mehrwöchigen Stilllegung des wichtigsten Spektroskopie-Labors des Fachbereiches *Biophotonik*. In diesem Labor befinden sich u.a. ein für die Projektarbeiten benötigter, selbst gebauter Ulbrichtkugelmessplatz und mehrere Spektrometer, die alle nicht in ein anderes Labor „verlegt“ werden konnten. Diese Baumaßnahmen wurden erst Ende vorherigen Jahres zeitlich terminiert (siehe auch zweiter Zwischenbericht für den Zeitraum 01.08.2021 – 31.12.2021). Aufgrund von Materialengpässen und einer Fehlplanung (falsche Unterschranke für die Abzüge) bei der Bauplanung hat sich diese Baumaßnahme von ursprünglich geplanten zwei Monaten auf inzwischen drei Monate verlängert. Zwei weitere Baumaßnahmen steht in der zweiten Hälfte 2022 und im ersten Quartal 2023 an, die für präparative und spektroskopische Arbeiten ausgelegte Laboratorien betreffen werden. Dies betrifft insbesondere im Jahr 2022 ein für die geplanten Projektarbeiten zur Herstellung von streuenden Schichten und Proben dringend benötigtes Labor. Dies wird vermutlich zu weiteren ungeplanten und unverschuldeten Verzögerungen der Projektarbeiten führen.
- c. Aufgrund dieser durch die BAM unverschuldeten Projektverzögerung hat die BAM einen Antrag auf kostenneutrale Laufzeitverlängerung des Vorhabens *MeLuQuanPhosphor* um sechs Monate bis zum 31.12.2023 gestellt, der zwischenzeitlich im Jahr 2022 bewilligt wurde.
- d. Im letzten Quartal 2022 hat sich ein Personalwechsel ergeben. Frau Dr. S. Fiedler hat am 30.09.2022 die BAM verlassen und den Arbeitgeber gewechselt. Die Projektstelle konnte am 01.11.2022 durch Herrn Dr. F. Frenzel neu besetzt werden. Im Oktober 2022 wurde das Projekt kommissarisch durch Herrn Dr. C. Würth betreut. Aufgrund des Personalwechsels und der in diesem Zusammenhang notwendigen Einarbeitungszeit kam es zu weiteren geringfügigen Verzögerungen der Projektarbeiten, die aber voraussichtlich absehbar aufgeholt werden können.
- e. Im ersten Quartal 2023 stellte es sich aufgrund von Problemen bei der Wiederholung von QY-Messungen heraus, dass an dem Eigenbau QY-Messgerät der BAM mehrere unvorhergesehene Probleme auftraten, welche etliche der vorangegangenen QY-Messungen mit diesem Messgerät beeinflusst und verfälscht haben. Für die komplexe

Fehlersuche und Fehlerabschätzung mit verschiedenen Testmessungen und entsprechende Maßnahmen zur Fehlerbehebung und Rekalibrierung wurden insgesamt drei Monate benötigt. Erst danach konnten die Messwiederholungen gestartet werden. Die meisten Messungen im Rahmen des Ringversuches von BAM, Schott und Fraunhofer IWMS erfolgten, wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, aber mit dem kommerziellen QY-Messplatz Quantaurus von Hamamatsu (2. Generation), der von diesen Problemen nicht betroffen war.

- f. Insgesamt können trotz der hier dokumentierten Probleme und zeitlichen Verzögerungen aufgrund der Laufzeitverlängerung und der fachlichen Kompetenz von Herrn Dr. Frenzel und die anteilige Unterstützung durch zwei weitere BAM-Mitarbeiter voraussichtlich trotzdem viele der ehrgeizigen Projektziele erreicht werden können.

3. Haben sich die Aussichten für die Erreichung der Ziele des Vorhabens innerhalb des angegebenen Berichtszeitraums gegenüber dem ursprünglichen Antrag geändert (Begründung)?

- a. Kostenneutrale Laufzeitverlängerung um 6 Monate, beantragt im Februar 2022, siehe auch Zwischenbericht vom Februar 2022, aufgrund von:
 - I. BAM-seitiger Projektbeginn erst im Juli 2021 durch Einstellung von Frau Dr. S. Fiedler zum 01.07.2021.
 - II. Covid-19 bedingte Verzögerungen der Projektarbeiten
Diese Laufzeitverlängerung wurde inzwischen genehmigt.
- b. Inzwischen haben sich weitere unverschuldete Projektverzögerungen ergeben, aufgrund von:
 - I. Verzögerung durch Baumaßnahmen in einem für dieses Projekt zentralen BAM-Labor
 - II. Covid-19 bedingte Verzögerungen der Projektarbeiten (nur reduzierte Laborbelegung durch Personal des Fachbereiches im Februar – März 2022 möglich)
Die Punkt i.) - ii.) führten zusammen zu einer weiteren Projektverzögerung circa 3-4 Monaten gegenüber dem Zwischenbericht vom Februar 2022.
- c. Es sind weitere Baumaßnahmen in der zweiten Hälfte 2022 geplant, siehe auch vorheriger Punkt 2.), so dass mit einer weiteren Projektverzögerung gerechnet werden muss. Hier ist auch noch nicht absehbar, wie sich weitere, jetzt anlaufende Corona-Wellen auswirken werden.
- d. Kostenneutrale Laufzeitverlängerung um weitere 6 Monate bis zum 31.12.2023, aufgrund von:
 - I. Unverschuldete Projektverzögerungen durch weitere Baumaßnahmen in der zweiten Hälfte 2022.
 - II. Auflösung des Arbeitsverhältnisses bei der BAM durch die Projektmitarbeiterin Frau Dr. S. Fiedler zum 30.09.2022.
 - III. Ausschreibung der Stelle und Neubesetzung der Stelle zum 01.11.2022 durch Herrn Dr. F. Frenzel.
Die weitere kostenneutrale Laufzeitverlängerung des Vorhabens um sechs Monate und eine Verlängerung der Vorhabenlaufzeit bis zum 31.12.2023 wurden inzwischen genehmigt.

Insgesamt können trotz der hier dokumentierten Probleme und zeitlichen Verzögerungen aufgrund der Laufzeitverlängerung und der fachlichen Kompetenz von Herrn Dr. Frenzel und die anteilige Unterstützung durch zwei weitere BAM-Mitarbeiter voraussichtlich trotzdem viele der ehrgeizigen Projektziele erreicht werden können.

4. Sind inzwischen von dritter Seite Ergebnisse bekannt geworden, die für die Durchführung des Vorhabens relevant sind? (Darstellung der aktuellen Informationsrecherchen nach Nr. 2.1 BNBest-BMBF 98).

- a. Nein, bisher sind keine Publikationen von anderen Wissenschaftlern bekannt.

5. Sind oder werden Änderungen in der Zielsetzung notwendig?

- a. Nein. Die Ziele und Projektplanungen sind alle noch hochaktuell, wie auch aus der letzten Normungssitzung vom IEC/TC 113 folgt, wo die bisherigen F&E-Arbeiten zur relativen und insbesondere zur absoluten Bestimmung von Photolumineszenzquantenausbeuten von lumineszenten und transparenten und von lumineszenten und streuenden flüssigen Systemen vorgestellt wurden, die derzeit in Form von Normentwürfen erarbeitet werden. Sobald die Ergebnisse des Ringversuches final ausgewertet sind, ist es geplant, diese Ergebnisse ebenfalls im IEC/TC 113 vorzustellen. Diese Ergebnisse sollen dann ebenfalls in einen Normentwurf zur Ermittlung der Photolumineszenzquantenausbeute von lumineszenten und streuenden festen Systemen mit Ulbrichtkugelmessplätzen wie dem Quantaurs-Messplatz der Fima Hamamatsu einfließen.

6. Fortschreibung des Verwertungsplans. Dieser soll, soweit im Einzelfall zutreffend, Angaben zu folgenden Punkten enthalten (Geschäftsgeheimnisse des Zuwendungsempfängers brauchen nicht offenbart zu werden):

- A) Erfindungen/Schutzrechtsanmeldungen und erteilte Schutzrechte, die vom Zuwendungsempfänger oder von am Vorhaben Beteiligten gemacht oder in Anspruch genommen wurden, sowie deren standortbezogene Verwertung (Lizenzen u.a.) und erkennbare weitere Verwertungsmöglichkeiten,
 - a. *derzeit keine.*
- B) Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende (mit Zeithorizont) - z.B. auch funktionale/wirtschaftliche Vorteile gegenüber Konkurrenzlösungen, Nutzen für verschiedene Anwendergruppen/-industrien am Standort Deutschland, Umsetzungs- und Transferstrategien (Angaben, soweit die Art des Vorhabens dies zulässt),
 - a. *keine Änderungen gegenüber dem Projektantrag (siehe auch Projektberichte des Projektpartners Schott)*
- C) Wissenschaftliche und/oder technische Erfolgsaussichten nach Projektende (mit Zeithorizont) - u.a. wie die geplanten Ergebnisse in anderer Weise (z.B. für öffentliche Aufgaben, Datenbanken, Netzwerke, Transferstellen etc.) genutzt werden können. Dabei ist auch eine etwaige Zusammenarbeit mit anderen Einrichtungen, Firmen, Netzwerken, Forschungsstellen u.a. einzubeziehen
 - a. *Keine Änderungen gegenüber dem Projektantrag; ein erster Ringversuch mit den beiden Projektpartnern zur spektralen Kalibrierung von Ulbrichtkugelmessplätzen mit von der BAM bereit gestellten spektralen Fluoreszenzstandards und zur Ermittlung der Fluoreszenzquantenausbeuten von transparenten und streuenden Proben mit verschiedenen optischen Eigenschaften (Variation des Reabsorptionsvermögens und der Streueigenschaften von Farbstoff-Lösungen und Farbstoff-Lösungen, die unterschiedliche Mengen an Silika-Partikeln unterschiedlicher Größe enthalten) wurden durchgeführt und sind inzwischen beendet. Die Proben für den von der BAM koordinierten Ringversuch wurden von der BAM bereitgestellt, die auch die Auswertung der Messergebnisse der drei Partner durchführen wird. Als nächster Schritt ist der zweite Teil des geplanten Ringversuches, jetzt die Ermittlung der Fluoreszenzeigenschaften, insbesondere der Photolumineszenzquantenausbeuten, von applikationsrelevanten Optokeramiken und weiteren streuenden festen Proben von der BAM angelaufen, der ebenfalls von der BAM organisiert wird. Diese Ergebnisse wurden inzwischen gemeinsam von allen Projektpartnern in *Analytical Chemistry in 2024* publiziert (siehe angehängte Publikation) und werden anschließend voraussichtlich auch in die Normung über den IEC/TC 113 einfließen. Hierzu müssen aber zuvor weitere Ringversuche auch an anderen streuenden Materialien erfolgen, z.B. im Rahmen eines neu zu beantragenden WIPANO-Projektes.*
- D) Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit für eine mögliche notwendige nächste Phase bzw. die nächsten innovatorischen Schritte zur erfolgreichen Umsetzung der Ergebnisse.

a. Wird derzeit geplant.

Wie zuvor erwähnt, werden für eine normative Vorschrift zur Quantenausbeutebestimmung von lumineszenten streuenden Materialien über den IEC/TC 113 weitere Ringversuche an anderen streuenden Materialien und weiteren Ulbrichtkugelmessplätzen wie beispielsweise Spektrometern mit Ulbrichtkugelzubehör benötigt, z.B. im Rahmen eines neu zu beantragenden WIPANO-Projektes.

Optionen für weitere Anträgen könnten z.B. im Bereich der optisch-spektroskopischen Charakterisierung von Funktionsmaterialien für die Photovoltaik liegen wie von Perovskit-Proben, deren für photovoltaische Applikationen relevante Photolumineszenzeigenschaften wie die Photolumineszenzquantenausbeute i.a. an Feststoffen (streuende Perovskit-Pulver) und an Perovskit-Komposit-Materialien, bestehend aus Perovskiten, eingebaut in verschiedene Trägermaterialien, bestimmt werden. Hier könnte sich auch absehbar ein WIPANO-Nachfolgeprojekt für MeLuQuanPhosphor anbieten z.B. mit verschiedenen Forschungsgruppen und Anwendern aus der Photovoltaik wie der Materialplattform der Universität Erlangen (Gruppe von Prof. Brabec z.B.). Dafür wurden bereits erste Kontakte aufgebaut. Ein weiterer Ansatzpunkt könnte ein weiteres WIPANO-Projekt zur Entwicklung der normativen Voraussetzungen von zuverlässigen Photolumineszenzmessungen im SWIR-Spektralbereich (SWIR: short wave infrared; > 1000 nm) sein. Der SWIR-Spektralbereich wird zunehmend wichtiger für die Lebenswissenschaften (SWIR Imaging), aber auch für die Materialwissenschaften und den Sicherheitsbereich (Echtheitskodierungen, Fälschungssicherheit) und den Vergleich der hierfür erforschten molekularen und nanoskaligen Emitter. Auch hierzu werden derzeit verschiedene Optionen eruiert sowie ein Nachfolgeantrag mit den bisherigen Projektpartnern auf der Basis der in diesem Projekt erzielten Ergebnisse und insbesondere der noch nicht gelösten messtechnischen Fragen und Herausforderungen, die auch absehbar nicht in diesem Projekt lösbar sein werden.

Berlin, 26. August 2024

i.A.



Dr. Ute Resch-Genger

Anlagen

Publikationen:

Fiedler, Saskia; Frenzel, Florian; Würth, Christian; Tavernaro, Isabella; Grüne, Michelle; Schweizer, Stefan; Engel, Axel; Resch-Genger, Ute*, Interlaboratory Comparison on Absolute Photoluminescence Quantum Yield Measurements of Solid Light Converting Phosphors with Three Commercial Integrating Sphere Setups. *Anal. Chem.* **2024**, 96, 6730–6737.

<https://doi.org/10.1021/acs.analchem.4c00372>

Presentation beim IEC/TC 113 zu Normentwürfen zu Quantenausbeutemessungen

Normentwürfe zur relativen und absoluten Bestimmung von Photolumineszenzquantenausbeuten, die derzeit mit dem Partner ISC finalisiert werden