



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 18 514 T2 2006.08.24**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 227 139 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 18 514.5**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 101 538.5**

(96) Europäischer Anmeldetag: **24.01.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **31.07.2002**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **05.04.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **24.08.2006**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C09K 11/62 (2006.01)**  
**C01B 13/36 (2006.01)**

(73) Patentinhaber:  
**Tas, Ahmet Cüneyt, Prof. Dr., Central, S.C., US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**DE, FR, GB, IT**

(74) Vertreter:  
**Weickmann & Weickmann, 81679 München**

(72) Erfinder:  
**Tas, Prof. Dr., Ahmet Cüneyt, Central, SC 29639, US**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von kristallinem Phosphorpulver bei niedriger Temperatur**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ -Keramikpulvern und im Besonderen den Bereich der lumineszenten Phosphorkeramiken, die z.B. entwickelt werden zur Verwendung in einer Vakuumfluoreszenzanzeige oder einer Feldemissionsanzeige, und ein chemisches Verfahren zur Synthese eines keramischen phosphoreszierenden Materials.

**[0002]** Vakuumfluoreszenzanzeigen (VFDs) sind allgemein bekannt als emissive, digitale Anzeigemodule, die bei niedriger Spannung arbeiten. Hauptnachteile von VFD sind das Fehlen von Farbe und Matrixansteuerbarkeit. Als ein Ergebnis bleibt die herkömmliche Kathodenstrahlröhre (CRT) immer noch als die Emissionsanzeige der Wahl. Jedoch muss die CRT bei hohen Spannungen betrieben werden und ist nicht flach. Vor kurzem ist die Feldemissionsanzeige (FED) als eine Flachbildschirmvakuumemissionsanzeigevorrichtung entwickelt worden. Das Ziel der Herstellung einer Niederspannungs-FED beruht im Grunde auf der Entwicklung hocheffizienter bei niedriger Spannung phosphoreszierender Materialien.

**[0003]** Das Phänomen der Elektrolumineszenz (EL) [1] kann als die nicht-thermische Umwandlung von elektrischer Energie in Lumineszenzenergie beschrieben werden. In EL-Vorrichtungen wird Licht erzeugt durch Stossanregung eines Lichtemittierenden Zentrums, das in dem Material vorliegt, durch Elektronen mit hoher Energie, welche ihre hohe Energie aus einem elektrischen Feld beziehen. Im Allgemeinen bestehen phosphoreszierende Materialien, unabhängig davon, ob sie für EL oder Kathodenstrahlröhren (CRTs) verwendet werden, aus einem z.B. mit Mn-Atomen dotierten Wirtsmaterial für Lichtemissionszentren. Um ein Wirtsgitter für phosphoreszierendes Material zu sein, muss ein Material die Grundbedingungen erfüllen, das es einen Bandabstand aufweist, der groß genug ist, um sichtbares Licht ohne Absorption zu emittieren [1]. Dies schmälert die Auswahl möglicher Materialien auf Halbleiter mit großem Bandabstand ( $E_g > 2,5$  eV) und Isolatoren.

**[0004]** Phosphoreszierende Sulfide sind weit verbreitet in CRT-Anwendung und Vakuumfluoreszenzanzeige (VFDs)-Anwendungen gewesen. Jedoch geben phosphoreszierende Materialien auf Sulfidbasis während der Elektronenanregung Sulfidgase ab, wodurch folglich bewirkt wird, dass das Kathodenfilament zerstört wird und die Lumineszenzeffizienz der phosphoreszierenden Materialien ebenfalls abnimmt.  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  phosphoreszierendes (Zinkgallat)-Pulver ist untersucht worden [2] als eine Alternative für blau phosphoreszierende Kathodenlumineszenzmaterial aus phosphoreszierendem  $\text{ZnS:Cl}$ .  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ , das in der Spinellstruktur kristallisiert, weist einen Bandab-

stand von 4,4 eV auf und ergibt Emission von grün bis rot, wenn es dotiert ist mit Cr und Mn, und zeigt auch blaue Emission sogar, in seiner Pristinform [3]. Daher ist  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  betrachtet worden [4, 5] als ein ausgezeichnetes Material für für mehrfarbig emittierende Dünnschicht EL (TFEL)-Vorrichtungen.

**[0005]** Die optischen [6, 7], elektrischen [8–11] und strukturellen [12–14] Charakteristika von  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ -Keramiken sind in beachtlicher Gründlichkeit früher untersucht worden. Die experimentellen Bedingungen des Züchtens von Einkristallen von  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  sind ebenfalls dokumentiert worden [15–17]. Auf der anderen Seite wurde eine Produktion von dünnen Schichten bzw. Folien aus phosphoreszierenden  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ -Materialien für TFEL-Anwendungen hauptsächlich durch Solgel [18], Lösungsmittelverdampfungs-epitaxie- [19] und Radiofrequenzmagnetronspüterechniken [20–23] erreicht.

**[0006]** Verschiedene Dotierungsmittel sind getestet worden zum Zweck des Veränderns der charakteristischen Emissionssignale von  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ -Wirt für phosphoreszierende Substanzen. Die Wirkung des Cd-Dotierens auf die Photolumineszenz (PL)- und/oder Kathodolumineszenz (CL)-Spektren von  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  wurden von mehreren Forschern untersucht [24–26]. Es wurde beansprucht, dass die Emissionsfarbe einstellbar zwischen 352 und 520 nm in  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Ga}_2\text{O}_4$  war, worin x variiert wurde zwischen 0 und 0,6 [24], und mit ansteigendem  $\text{Cd}^{2+}$  wurde beobachtet, dass die Emissions- und Anregungswellenlängen von selbst-aktiviertem  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Ga}_2\text{O}_4$  [26] eine Rotverschiebung zeigen. Krebs et al. [27] untersuchten die kristallchemischen Aspekte von  $\text{Fe}^{3+}$ -dotierten  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ -Proben durch paramagnetische Elektronenresonanz (EPR)-Spektroskopie und eine Überlagerungsmodellanalyse wurde auf denselben von Bravo et al. [28] durchgeführt. Suh et al. [29] fanden, dass die charakteristischen Emissionssignale (unter UV-Anregung) der Zusammensetzungen von  $(1-x)\text{Li}_{0,5}\text{Ga}_{2,5}\text{O}_{4-x}\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  sich von 406 auf 440 nm verschoben wenn x erhöht wurde. Auf der anderen Seite schlossen Yang et al. [30], dass das Dotieren von  $\text{Li}^+$  die Sauerstoffleerstellenkonzentration erhöhte und dadurch die Lumineszenz und Leitfähigkeit von phosphoreszierenden  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ -Materialien erhöht wurde. Die gleichen Autoren fanden [30], dass im Gegensatz zu dem Fall mit  $\text{Li}^+$  das Dotieren mit  $\text{Cu}^{2+}$  (durch Erhöhen der Streu- und Einfang-Wahrscheinlichkeiten von Elektronen) die Leitfähigkeit und Lumineszenz von phosphoreszierenden  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cu}$ -Materialien sich erniedrigte. Einige wenige Studien, die die Bestimmung des Einflusses des  $\text{Co}^{2+}$ -Dotierens auf die Lumineszenzeigenschaften von  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  betrafen, sind ebenfalls in der vorliegenden Literatur enthalten [31–34]. Die meisten der früheren Untersuchungen der Aktivierung von phosphoreszierenden Zinkgallat-Wirtssubstanzen verwendeten hauptsächlich das  $\text{Cr}^{3+}$ -Dotierungsmittel

[35–38]. Jeong et al. berichten [39] beim Testen der Wirkung eines  $\text{In}^{3+}$ -Dotierens, dass sich die Photolumineszenz einer  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ -Wirtssubstanz, welche ein Signal bei  $432 \pm 15$  nm zeigt, nicht erniedrigte oder verschob in der Gegenwart von  $\text{InGaZnO}_4$  bis zu mehreren Prozent im Pulvergemisch. Schließlich wurden  $\text{Mn}^{2+}$ -dotierte  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ -Keramiken ausgiebig als potenzielle phosphoreszierende Niederspannungskathodenlumineszenz-Substanzen für hochauflösendes Fernsehen (HDTV) und Vakuumfluoreszenzanzeigen untersucht [40–51].

**[0007]** Der bevorzugte Syntheseweg für reine oder dotierte phosphoreszierende  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ -Keramiks-substanzen erwies sich üblicherweise als das Festzustands-Reaktivbrennen (SSRF) der geeigneten Mengen von  $\text{ZnO}$ - und  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ - (und des dotierenden Oxids) Pulvern in den meisten der früheren Arbeiten [2–11, 24–53]. Nichtsdestotrotz erforderte diese alte Technik der Keramikherstellung Temperaturen, die gut über  $1000^\circ\text{C}$  lagen (für ausgedehnte Brennzeiten, typischerweise im Bereich von 24 h), um die Einzelphase, phosphoreszierende Spinell-Phase, zu bilden [52]. Da die Verdampfung von Zn bei hohen Temperaturen (aufgrund seines hohen Dampfdrucks) ein ernstes Problem ist, ist ein stabiler Weg zum Synthetisieren von  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  bei geringeren Temperaturen sehr erforderlich.

**[0008]** Jung et al. [54] verwendeten ein wässriges Präzipitationsverfahren, das eigentlich das physikalische Feuchtmischen (gefolgt durch Filtrieren und Festphasenhochtemperaturcalciniierung) getrennt gebildeter  $\text{GaO(OH)}$ - und  $\text{Zn-Oxalat-Präzipitate}$  verwendete. Die resultierenden Pulver bestanden aus einem Dreiphasengemisch von  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  bei  $600^\circ\text{C}$ , jedoch die Autoren beanspruchten, dass sie Einzelphasen- $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  nach Calcinieren bei  $700^\circ\text{C}$  erhielten. Hsu et al. [55] gaben  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ -Pulver in eine alkoholische Lösung, die bei  $75^\circ\text{C}$  gerührt wurde, welche gelöstes Zinknitrat und Harnstoff enthielt, um ihre Oberflächen mit  $\text{ZnO}$  nach 5 bis 15 h Feuchtmischen zu beschichten, und die bei  $1100^\circ\text{C}$  für 5 h calcinierten Vorläufer bestanden immer noch aus Zweiphasengemischen von  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ , zusammen mit kleinen Mengen von entweder  $\text{ZnO}$  oder  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Hydrothermal-Synthese ist ebenfalls untersucht worden [56, 57] zur Herstellung von  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ -Pulvern. Li et al. [56] waren die ersten, die die hydrothermale Bildung von Zinkgallatpulvern durch Halten der  $\text{GaCl}_3$ -Lösungen und von elementaren Zn-Pulvern (im Überschuss der stöchiometrischen Menge) in einem Autoklaven bei  $150\text{--}170^\circ\text{C}$  für 10 h, gefolgt durch  $\text{HCl}$ -Waschen der gebildeten Präzipitate, untersuchten. Hirano et al. [57] wiederholten dagegen kürzlich das Hydrothermalverfahren (ohne die Arbeit von Li et al. zu zitieren) [56] unter Verwendung von Zn- und Ga-Sulfaten als die Ausgangsmaterialien und sie untersuchten den Einfluss der Autoklaventemperatur und Reaktionszeit auf die

Phasenreinheit der Produkte, über die Bereiche von  $150^\circ\text{C}$  bis  $240^\circ\text{C}$  bzw. 48 bis 100 h (unter konstantem Rühren). Beauger et al. [58] untersuchten kürzlich unter Verwendung der Thermogravimetrie die Synthese von reinen und Mn-dotierten  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ -Keramiken, durch Starten mit einem Gemisch der Nitratre aller umfassten Elemente. Sie berichteten jedoch, dass die Zinkgallat-Spinellphase nur bei Temperaturen über  $350^\circ\text{C}$  gebildet wurde.

**[0009]** Es war daher ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein ökonomisches und robustes Verfahren zum Herstellen von Keramikpulvern, z.B. phosphoreszierende  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ -Keramikpulver, bereitzustellen und die Notwendigkeit der Verwendung von Hydrothermalsyntheseverfahren, die bei Temperaturen von höher als  $200^\circ\text{C}$ , bei hohen Drücken und für ausgedehnte Alterungszeiten über den Bereich von 72 bis 100 Stunden durchzuführen sind, zu eliminieren. Es war ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ -Keramikpulver bereitzustellen, die eine mittlere Teilchengröße im Nanometerbereich aufweisen, die besonders geeignet für Beschichtungssuspensionen sind.

**[0010]** Diese Gegenstände wurden gemäß der Erfindung erreicht durch ein Verfahren zum Herstellen von  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ -Keramikpulvern, umfassend die Schritte:

- (a) Herstellung einer Vorläuferlösung durch
  - (i) Bereitstellung einer wässrigen Lösung von Nitraten von Zn und Ga und
  - (ii) Zugeben von Harnstoff und optional Urease zu der wässrigen Lösung von (i),
- (b) Aussetzen der Vorläuferlösung von (a) einer Temperatur von  $80^\circ\text{C}$  bis  $130^\circ\text{C}$ ,
- (c) Abtrennen der in (b) gebildeten Teilchen von der Lösung und
- (d) optional Trocknen des erhaltenen Pulvers.

**[0011]** Durch das Verfahren der Erfindung können Einzelphasenkeramiken bzw. Einphasenkeramiken und im Besonderen phosphoreszierendes Einzelphasenkeramikmaterial hergestellt werden. Schließlich wird gemäß der Erfindung zuerst eine Vorläuferlösung gebildet, wobei die Lösung eine wässrige Lösung von Metallnitraten und Harnstoffen mit oder ohne dem Enzym Urease ist. Die wässrige Vorläuferlösung enthält vorzugsweise mindestens 50 Vol.-% Wasser, bevorzugter mindestens 70 Vol.-% Wasser und am bevorzugtesten mindestens 90 Vol.-% Wasser. Wenngleich es bevorzugt ist nur reines Wasser zur Herstellung einer wässrigen Metallnitratlösung zu verwenden, können Wasser/Lösungsmittel-Gemische, die z.B. organische Lösungsmittel, Säuren oder Basen neben Wasser enthalten, ebenfalls verwendet werden. Es ist am bevorzugtesten entionisiertes, decarbonisiertes Wasser zu verwenden. Die Verwendung von decarbonisiertem, entionisiertem Wasser verhindert, dass der Anteil der Metallio-

nen der Metallnitratre durch die Bildung unlöslicher Metallcarbonate verändert wird.

**[0012]** In einem ersten Schritt zur Herstellung der Vorläuferlösung wird eine wässrige Lösung gebildet, die Metallnitratre von Metallen enthält, die Bestandteile des herzustellenden Keramikoxids sind, d.h. eine wässrige Lösung von Zn-Nitrat und Ga-Nitrat wird bereitgestellt. Wenn dotierende Elemente in die Keramik einzubauen sind, werden diese dotierenden Elemente vorzugsweise auch in der Form der Metallnitratre zu der wässrigen Lösung gegeben.

**[0013]** Die Metallnitratre, d.h. Zn-Nitrat und Ga-Nitrat, werden vorzugsweise in dem wässrigen Medium gelöst, d.h. durch Rühren oder vorsichtiges Erhitzen. Nachfolgend wird Harnstoff mit oder ohne das Enzym Urease zu der wässrigen Lösung gegeben, die die Metallkationen der Keramik enthält. Homogene Zersetzung von Harnstoff ( $\text{H}_2\text{N-CO-NH}_2$ ) zur Hydrolyse von Kationen und zur nachfolgenden Synthese von Pulvern und Keramiken für wässrige Medien ist früher untersucht und dokumentiert worden für verschiedene Materialsysteme [59–68]. Jedoch die Verwendung dieser Technik in Kombination mit Metallnitraten und die Behandlung einer solchen Lösung bei niedrigerer Temperatur zum Bilden von Einzelphasenpulvern ist nicht vorausgegangen.

**[0014]** Zum Fördern der Zersetzung von Harnstoff wird vorzugsweise Urease, ein Harnstoff-spaltendes Enzym, das ebenfalls als Harnstoffamidohydrolase (EC 3.5.1.5) bezeichnet wird, zugegeben, das Harnstoff über Carbaminsäure spaltet, um Kohlendioxid und Ammoniak zu ergeben.

**[0015]** Das molare Verhältnis von Harnstoff zur Gesamtmenge Metallkationen in der Vorläuferlösung ist vorzugsweise  $> 10$ , bevorzugter  $> 20$  und am bevorzugtesten  $> 25$ .

**[0016]** Die absolute Konzentration von Metallkationen in der Vorläuferlösung ist vorzugsweise von 0,001 bis 1 Mol/l, bevorzugter von 0,01 bis 0,1 Mol/l.

**[0017]** Die Vorläuferlösung wird nachfolgend bei einer Temperatur von 80 °C bis 130 °C behandelt. Die Hitzebehandlung kann z.B. in einem Temperatur-gesteuerten Ofen erfolgen. Ein wichtiger Vorteil des Verfahrens der Erfindung ist, dass das gewünschte Keramikmaterial bei Temperaturen erhalten werden kann, die deutlich geringer als 200 °C sind, bei Normaldruck und bei relativ kurzen Inkubationszeiten von  $< 72$  h. Die Inkubationszeit ist vorzugsweise von 24 bis 48 h.

**[0018]** Wenn die Hitzebehandlung bei  $< 80$  °C durchgeführt wird, kann die Materialien erhalten werden, jedoch dauert es sehr lange, z.B. 96 h oder mehr, bis die gewünschten Materialin gebildet sind.

**[0019]** Das Erhöhen der Temperatur, wobei die Inkubationszeiten ähnlich sind, führt nur zu größeren Teilchengrößen des herzustellenden pulverförmigen Materials, das erhalten wird.

**[0020]** Vorzugsweise wird die Vorläuferlösung bei einer Temperatur von 90 °C bis 110 °C behandelt. In diesem Temperaturbereich können pulverförmige Materialien mit sehr kleiner Teilchengröße, d.h. vorzugsweise  $< 100$  nm, bevorzugter  $< 50$  nm, am bevorzugtesten  $< 30$  nm und noch bevorzugter  $< 20$  nm erhalten werden.

**[0021]** Beim Herstellen von  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ -Pulver führt Hitzebehandlung von 90 °C bis 110 °C für 24 bis 48 h z.B. zu einem Pulver mit einer mittleren Teilchengröße von 15 bis 18 nm.

**[0022]** Die Vorläuferlösung wird vorzugsweise in einen verschließbaren Behälter vor der Hitzebehandlung übergeführt, z.B. in eine gewöhnliche Schraubverschlussglasflasche. Da das Verfahren der Erfindung ohne die Anwendung von externem Druck und bei relativ niedrigeren Temperaturen durchgeführt wird, sind keine speziellen Behältnisse erforderlich.

**[0023]** Die Temperatur wird vorzugsweise während der Hitzebehandlung konstant gehalten, z.B. bei der vorbestimmten Temperatur von  $\pm 20$  °C, bevorzugter  $\pm 10$  °C, noch bevorzugter  $\pm 5$  °C und am bevorzugtesten  $\pm 1$  °C. Besonders vorteilhafte Bedingungen zur Bildung von  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ -Pulver ist z.B. eine Behandlung bei 90  $\pm 1$  °C für 24 bis 48 h.

**[0024]** Während der Temperaturbehandlung wird die Lösung vorzugsweise ruhig stehengelassen, d.h. nicht gerührt, um Präzipitation der gewünschten Keramikmaterialien zu erlauben.

**[0025]** In einem Schritt, der der Hitzebehandlung folgt, werden die gebildeten Teilchen, insbesondere pulverförmige Keramikteilchen, von der Mutterlösung abgetrennt. Die Trennung kann durch Mittel bewirkt werden, die dem Fachmann in der Technik bekannt sind, wie etwa durch Filtration, Zentrifugalfiltration usw. Die resultierenden Keramikpulver können gewaschen werden, falls dies gewünscht ist, z.B. mit einem Alkohol, wie etwa Isopropanol.

**[0026]** Das erhaltene Pulver kann direkt verarbeitet oder getrocknet werden bevor es weiter verwendet wird, falls dies gewünscht ist. Das Trocknen kann vorzugsweise bei einer erhöhten Temperatur erfolgen, z.B. bei 40 bis 100 °C, über eine vorbestimmte Zeitdauer, z.B. über Nacht (d.h. 10–20 h).

**[0027]** Die gemäß der Erfindung gebildeten Keramikpulver bestehen aus nur einer kristallinen Phase.

**[0028]** Das Verfahren der Erfindung dient vorzugs-

weise dazu  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  mit Spinellstruktur herzustellen. Beispiele von Verbindungen des Spinelltyps im Stand der Technik sind  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (Spinell), Cr-dotiertes  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (rot, Rubinedelsteinspinell),  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ,  $(\text{Ni}, \text{Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $(\text{Mn}, \text{Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  (Magnesioferrit),  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  (Magnesiumchromit),  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  und  $\text{Li}_x\text{Zn}_y\text{Mn}_z\text{Fe}_w\text{O}_4$ , worin x, y, z und w die molaren Mengen der vorliegenden Metalle sind, die in Summe in jedem Fall der Menge vorliegenden Sauerstoffs entsprechen müssen, unter Beachtung der Valenz von jedem Element. Beispiele von Verbindungen des Perovskit-Typs im Stand der Technik sind Einzelphasen oder dotierte (typischerweise mit divalenten Kationen von Erdalkalielelementen als auch mit divalenten oder trivalenten Kationen von Übergangsmetallen)  $\text{LaGaO}_3$ ,  $\text{LaCrO}_3$ ,  $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{LaFeO}_3$  und  $\text{LaCoO}_3$ . Solche Keramiken werden typischerweise in der Festoxidbrennstoffzellentechnologie als feste Elektrolyten und Elektrodenmaterial verwendet.

**[0029]** Neben der Herstellung von reinen  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ -Pulvern ist die Herstellung von  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ -Pulvern, die mit Metallionen dotiert sind, gemäß der Erfindung möglich. Geeignete dotierende Materialien umfassen z.B. Sr, Mg, Zn, Mn, Fe, Cr, Co, Cd, Li, Cu und In. Diese dotierenden Elemente werden in das Gitter anstelle der tatsächlichen Metallatome des Keramikmaterials eingebaut, wobei die Einzelphasenstruktur des Materials erhalten bleibt.

**[0030]** Gemäß der Erfindung werden die Metallionen vorzugsweise in dem stöchiometrischen Verhältnis verwendet, in welchem sie in dem gewünschten Keramikmaterial vorliegen müssen, mit einer bevorzugten Abweichung von  $\pm 10$  Vol.-%, bevorzugter  $\pm 5$  Vol.-%, am bevorzugtesten  $\pm 1$  Vol.-%. Bei Verwendung eines dotierenden Elements wird das letztere verwendet anstelle der entsprechenden Menge des Metalls, welches es zu ersetzen hat. Bevorzugte Dotierungsmengen, ausgedrückt durch das Verhältnis von Dotierungsmittel zu ersetzttem Element, sind vorzugsweise von 0,001 bis 0,5, bevorzugter von 0,002 bis 0,2

**[0031]** Falls es gewünscht ist, können die  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ -Keramikpulver, die gemäß der Erfindung erhalten werden, nachbehandelt werden, z.B. durch Calcinierung. Vorzugsweise werden die Pulver isotherm bei Temperaturen im Bereich von 200 °C bis 1500 °C calciniert, bevorzugter bei einer Temperatur von  $> 750$  °C bis 1200 °C. Durch die Calcinierung können Verunreinigungen, die in den Materialien enthalten sind, wie etwa Carbonationen, weiter eliminiert werden, wobei die Menge Kohlenstoff in den Materialien der Erfindung auf weniger als 0,05 Gew.-% verringert wird.

**[0032]** Es ist gemäß des Verfahrens der Erfindung möglich,  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ -Keramikpulver und im Besonderen phosphoreszierende Keramikpulver mit lumines-

zenten Eigenschaften herzustellen, die eine kleine Teilchengröße aufweisen, die vorteilhaft in vielen Anwendungen ist. Zum Beispiel wird zum Verwenden von  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ -Keramikmaterialien in Phosphoreszenzanwendungen eine Suspension hergestellt, um Gegenstände damit zu beschichten. Umso feiner die phosphoreszierenden Keramikteilchen sind, die in der Suspension enthalten sind, umso besser sind die Suspensionseigenschaften im Allgemeinen. Herkömmliche Größeverringertechniken erlauben üblicherweise nur die Herstellung von Pulver mit mittleren Teilchengrößen von  $> 1$   $\mu\text{m}$ . Durch das Verfahren der Erfindung können jedoch  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ -Keramikpulver mit einer mittleren Teilchengröße von  $< 100$  nm erhalten werden.

**[0033]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind daher  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ -Keramikteilchen, die erhältlich sind durch das oben beschriebene Verfahren, mit einer mittleren Teilchengröße von  $< 100$  nm. Die Keramikteilchen haben vorzugsweise eine mittlere Teilchengröße von  $< 50$  nm, bevorzugter  $< 30$  nm und am bevorzugtesten  $< 20$  nm, wobei die mittlere Teilchengröße der größten Abmessung der Nanokristalle des Einzelphasenkeramikmaterials sich als Maß der mittleren Teilchengröße versteht.

**[0034]** Eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft ein chemisches Verfahren zum Synthetisieren von reinen, in Nanogröße vorliegenden und kristallin reinen oder  $\text{Mn}^{2+}$ -dotierten (über den Bereich von 0,09 bis 1,4 At.-%) phosphoreszierenden  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ -Pulvern bei 80 bis 130 °C, vorzugsweise bei 90 °C, nachfolgend auf eine 24 bis 48 h Alterung von klaren, wässrigen Lösungen von Harnstoff (in einigen Fällen ist das Enzym Urease enthalten, um die Zersetzung von Harnstoff zu katalysieren) und Zn- und Ga-Nitrat (oder Mn-Nitrat, im Falle des Dotierens), die einfach aufbewahrt werden in gewöhnlichen Schraubdeckelglasflaschen, in einem Laborofen. Weitere Reinigung kann erreicht werden durch Calcinierung nach der Synthese der so gewonnenen (aus den Lösungen)  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ -Pulver.

**[0035]** Phosphoreszierende reine oder  $\text{Mn}^{2+}$ -dotierte  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ -Keramikpulver sind synthetisiert worden bei 90 °C unter Verwendung von Harnstoff und optional das Enzym Urease enthaltenden Zn-, Ga- und/oder Mn-Nitratlösungen mit geeigneter Stöchiometrie. Reine oder  $\text{Mn}^{2+}$ -dotierte phosphoreszierende  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ -Pulver, die erhalten werden, wiesen eine mittlere Teilchengröße im Bereich von 15 bis 18 nm auf.

**[0036]** Das  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ -Pulver ist vorzugsweise eine Spinellstruktur, kristallines Zinkgallat, entweder rein oder mit  $\text{Mn}^{2+}$  dotiert.

**[0037]** Die vorliegende Erfindung wird unten detaillierter in den Beispielen und Figuren unter Bezugnah-

me auf die Herstellung von reinem oder Mn<sup>2+</sup>-dotiertem ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> beschrieben werden.

[0038] **Fig. 1** ist ein Schaubild, das das Röntgendiffraktionsmuster von Pulvern zeigt, die in Beispiel 1 hergestellt werden.

[0039] **Fig. 2** ist ein Schaubild, das das Röntgendiffraktionsmuster der in Beispiel 2 erzeugten Pulver zeigt;

[0040] **Fig. 3** ist ein Schaubild, das das Röntgendiffraktionsmuster des in Beispiel 3 erzeugten Zinkgallats zeigt;

[0041] **Fig. 4** ist ein Schaubild, das das Röntgendiffraktionsmuster des in Beispiel 4 erzeugten Zinkgallats zeigt;

[0042] **Fig. 5** ist eine Feldemissionsscanningelektromikrographie, die die Teilchenmorphologie des in Beispiel 4 erzeugten Pulvers zeigt;

[0043] **Fig. 6** ist ein Schaubild, das das Röntgendiffraktionsmuster des Mn-dotierten (0,086 At.-%) Zinkgallats, das in Beispiel 5 erzeugt wird, zeigt;

[0044] **Fig. 7** ist ein Schaubild, das das Röntgendiffraktionsmuster des Mn-dotierten (1,43 At.-%) in Beispiel 6 hergestellten Zinkgallats zeigt;

[0045] **Fig. 8** ist ein Sammelschaubild, das die Röntgendiffraktionsmuster der in Beispiel 7 erzeugten calcinierten Zinkgallatpulver zeigt;

[0046] **Fig. 9** ist ein Schaubild, das die Ergebnisse der thermogravimetrischen und differentialthermischen (TG/DTA)-Analysen zeigt, die an den in Beispiel 7 hergestellten Zinkgallatpulvern durchgeführt wurden;

[0047] **Fig. 10** ist eine Gruppe von Feldemissionsscanningelektromikrographien, die die Veränderung der Teilchenmorphologie der in Beispiel 4 hergestellten Zinkgallatpulver als eine Funktion der Calciniertemperaturerhöhung zeigen;

[0048] **Fig. 11** ist ein Schaubild, das die Fourier-Transformationsinfrarotspektroskopiedaten der in Beispiel 7 hergestellten Zinkgallatpulver als eine Funktion der Calciniertemperatur zeigt.

#### BEISPIELE 1. Ausgangsmaterialien

[0049] Die Zn-Quelle ist Zinknitrathexahydrat (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O). Als die Ga-Quelle wird Galliumnitrat (Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O) verwendet. Eine Mangannitrat-ICP-Standardlösung (deren Konzentration 9,95 mg/ml war) wird als die Mn-Quelle verwendet. Harnstoff und das Enzym Urease wurden in Reagenzien-

qualität verwendet.

[0050] Im Einzelnen war das molare Verhältnis von Zn/Ga 0,50 zum Herstellen von reinen, undotierten Zinkgallatpulvern. Mangandotierung wird untersucht über den Bereich von x = 0,006 bis 0,1, worin der Wert von x über die folgende Formel erhalten werden sollte: Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

#### 2. Herstellungsverfahren

[0051] 0,3704 M Ga<sup>3+</sup>- und 0,7404 M Zn<sup>2+</sup>-Stammlösungen wurden zuerst hergestellt durch Lösen der erforderlichen Mengen von Gallium- und Zinknitratsalzen in entionisiertem, decarbonisiertem Wasser. Die Verwendung von decarbonisiertem, entionisiertem Wasser während der Synthese verhindert, dass das Zn/Ga-Verhältnis verändert wird durch die Bildung von Carbonaten davon. Eine Ausgangskationenlösung wird durch Rühren eines geeigneten Gemischs der oben genannten Stammlösungen hergestellt. Harnstoff und optional das Enzym Urease werden dann zu der Kationenlösung gegeben und das resultierende Gemisch wird in eine gewöhnliche Glasflasche übergeführt. Die verschlossene Flasche wird schließlich in einem Trockenofen, dessen Temperatur konstant bei 90 +/- 1 °C gehalten wird, für Alterungszeiten von 24 bis 48 h angeordnet. Nach Abschluss der Reaktion wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur gekühlt und filtriert, um das pulverförmige Produkt zu sammeln. Das pulverförmige Produkt wird mit Isopropanol gewaschen und in einem Trockenofen getrocknet, um ein Pulver aus Zinkgallat zu erhalten.

#### BEISPIEL 1

[0052] Ein 6,5 ml Aliquot (d.h. 0,0024 Mol Ga<sup>3+</sup>) der Galliumnitratstammlösung und eine Portion von 1,62 ml (d.h. 0,0012 Mol Zn<sup>2+</sup>) der Zinknitratstammlösung wurden in einem 150 ml-Glasbecher angeordnet, gefolgt durch die Zugabe von 89 ml entionisiertem Wasser. Die Lösung wurde bei RT für 15 Minuten gemischt und dann wurden 2 g Harnstoffpulver zu dieser Lösung gegeben, gefolgt durch 5 Minuten bei RT. Das molare Verhältnis von Harnstoff-zu-Kationen entsprach in diesem Falle 9,25. Nachfolgend auf die schnelle Lösung von Harnstoffpulver in der Lösung wurde das flüssige Gemisch unmittelbar in eine 100 ml Schraubverschluss (Kunststoff)-Glasflasche übergeführt und dann in einem Mikroprozessor-gesteuerten Laborofen bei 90 +/- 1 °C angeordnet. Die Lösung in der Flasche wurde in dem Ofen bei 90 °C für 24 h gehalten. Gebildete Pulver wurden schließlich von ihren Mutterlaugen durch Zentrifugalfiltration (bei 5000 U.p.M.) abgetrennt, gefolgt durch dreimaliges Waschen mit Isopropanol in Reagenzienqualität. Gewaschene Pulver wurden in einem Ofen bei 90 °C über Nacht getrocknet. Das Röntgendiffraktionsmuster der getrockneten Pulver ist in **Fig. 1** gezeigt. Das

Pulver bestand aus einem Phasengemisch aus  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ -Spinellphase und  $\text{GaOOH}$ .

## BEISPIEL 4

## BEISPIEL 2

**[0053]** Ein Aliquot von 6,5 ml (d.h. 0,0024 Mol  $\text{Ga}^{3+}$ ) der Galliumnitratstammlösung und eine Portion von 1,62 ml (d.h. 0,0012 Mol  $\text{Zn}^{2+}$ ) der Zinknitratstammlösung wurden angeordnet in einem 150 ml Glasbecher, gefolgt von der Zugabe von 89 ml entionisiertem Wasser. Die Lösung wurde bei RT für 15 Minuten gemischt und dann wurden 2 g Harnstoffpulver zu dieser Lösung gegeben, gefolgt durch 5-minütiges Rühren bei RT. Das molare Verhältnis von Harnstoff zu Kationen entsprach in diesem Falle 9,25. Nachfolgend auf die rasche Lösung von Harnstoffpulver in der Lösung wurde das flüssige Gemisch unmittelbar in eine 100 ml Schraubdeckel (Kunststoff)-Glasflasche übergeführt und dann in einem Mikroprozessor-gesteuerten Laborofen bei  $90 \pm 1^\circ\text{C}$  angeordnet. Die Lösung in der Flasche wurde in dem Ofen bei  $90^\circ\text{C}$  für 72 h gehalten. Gebildete Pulver wurden schließlich von ihren Mutterlaugen durch Zentrifugalfiltration (bei 5000 U.p.M.) getrennt, gefolgt durch dreimaliges Waschen mit Isopropanol in Reagenzienqualität. Gewaschene Pulver wurden in einem Ofen bei  $90^\circ\text{C}$  über Nacht getrocknet. Die Röntgendiffraktionsmuster der getrockneten Pulver sind in [Fig. 2](#) gezeigt. Das Pulver bestand noch aus einem Phasengemisch von  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ -Spinellphase und einer kleineren Menge  $\text{GaOOH}$ .

## BEISPIEL 3

**[0054]** Ein Aliquot von 6,5 ml (d.h. 0,0024 Mol  $\text{Ga}^{3+}$ ) der Galliumnitratstammlösung und eine Portion von 1,62 ml (d.h. 0,0012 Mol  $\text{Zn}^{2+}$ ) der Zinknitratstammlösung wurden in einem 150 ml Glasbecher angeordnet, gefolgt von der Zugabe von 89 ml entionisiertem Wasser. Die Lösung wurde bei RT für 15 Minuten gerührt und dann wurden 5,5 g Harnstoffpulver zu dieser Lösung gegeben, gefolgt durch 5-minütiges Rühren bei RT. Das molare Verhältnis von Harnstoff zu Kationen entsprach in diesem Falle 25,44. Nachfolgend auf die rasche Lösung von Harnstoffpulver in der Lösung wurde das flüssige Gemisch unmittelbar in eine 100 ml Schraubdeckel (Kunststoff)-Glasflasche übergeführt und dann in einem Mikroprozessor-gesteuerten Ofen bei  $90 \pm 1^\circ\text{C}$  angeordnet. Die Lösung in der Flasche wurde in dem Ofen bei  $90^\circ\text{C}$  für 48 h gehalten. Gebildete Pulver wurden schließlich von ihren Mutterlaugen durch Zentrifugalfiltration (bei 5000 U.p.M.) getrennt, gefolgt durch dreimaliges Waschen mit Isopropanol in Reagenzienqualität. Gewaschene Pulver wurden in einem Ofen bei  $90^\circ\text{C}$  über Nacht getrocknet. Die Röntgenstrahldiffraktionsmuster der getrockneten Pulver sind in [Fig. 3](#) gezeigt. Die Pulver erwiesen sich als Einzelphasen- $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  mit einer kubischen Spinelstruktur (Fd3m) und einem Gitterparameter von  $a = 8,3351 \text{ \AA}$ .

**[0055]** Ein Aliquot von 6,5 ml (d.h. 0,0024 Mol  $\text{Ga}^{3+}$ ) der Galliumnitratstammlösung und eine Portion von 1,62 ml (d.h. 0,0012 Mol  $\text{Zn}^{2+}$ ) der Zinknitratstammlösung wurden angeordnet in einem 150 ml Glasbecher, gefolgt von der Zugabe von 89 ml entionisiertem Wasser. Die Lösung wurde bei RT für 15 Minuten gemischt und dann wurden 5,5 g Harnstoff und 0,05 g des Enzyms Urease zu dieser Lösung gegeben, gefolgt durch 15-minütiges Rühren bei RT. Das molare Verhältnis von Harnstoff zu Kationen entsprach in diesem Falle 25,44. Nachfolgend auf die rasche Auflösung von Harnstoffpulver in der Lösung wurde das flüssige Gemisch unmittelbar in eine 100 ml Schraubdeckel (Kunststoff)-Glasflasche übergeführt und dann in einem Mikroprozessor-gesteuerten Laborofen bei  $90 \pm 1^\circ\text{C}$  angeordnet. Die Lösung in der Flasche wurde in dem Ofen bei  $90^\circ\text{C}$  für 24 h gehalten. Gebildete Pulver wurden schließlich von ihren Mutterlaugen durch Zentrifugalfiltration (bei 5000 U.p.M.) getrennt, gefolgt durch dreimaliges Waschen mit Isopropanol in Reagenzienqualität. Gewaschene Pulver wurden in einem Ofen bei  $90^\circ\text{C}$  über Nacht getrocknet. Die Röntgendiffraktionsmuster der getrockneten Pulver sind in [Fig. 4](#) gezeigt. Die Pulver erwiesen sich als Einzelphasen  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ . [Fig. 5](#) zeigt eine typische Feldemissionsscanningelektromikroskopiephotomikrographie dieser Pulver und es zeigte sich, dass die mittlere Teilchengröße in diesen Pulvern im Bereich von 15 bis 18 nm ist.

## BEISPIEL 5

**[0056]** Ein Aliquot von 6,5 ml (d.h. 0,0024 Mol  $\text{Ga}^{3+}$ ) der Galliumnitratstammlösung, eine Portion von 1,61 ml (d.h. 0,00119 Mol  $\text{Zn}^{2+}$ ) der Zinknitratstammlösung und 0,04 ml Mn-Stammlösung wurden in einem 150 ml Glasbecher angeordnet, gefolgt von der Zugabe von 89 ml entionisiertem Wasser. Die Lösung wurde bei RT für 15 Minuten gemischt und dann wurden 5,5 g Harnstoff zu dieser Lösung gegeben, gefolgt durch 10-minütiges Rühren bei RT. Das molare Verhältnis von Harnstoff zu Kationen entsprach in diesem Falle 25,44. Nachfolgend auf die rasche Auflösung von Harnstoffpulver in der Lösung wurde das flüssige Gemisch unmittelbar in eine 100 ml Schraubdeckel (Kunststoff)-Glasflasche übergeführt und dann in einem Mikroprozessor-gesteuerten Laborofen bei  $90 \pm 1^\circ\text{C}$  angeordnet. Die Lösung in der Flasche wurde in dem Ofen bei  $90^\circ\text{C}$  für 48 h gehalten. Gebildete Pulver wurden schließlich von ihren Mutterlaugen durch Zentrifugalfiltration (bei 5000 U.p.M.) getrennt, gefolgt durch dreimaliges Waschen mit Isopropanol in Reagenzienqualität. Gewaschene Pulver wurden in einem Ofen bei  $90^\circ\text{C}$  über Nacht getrocknet. Die Röntgenstrahldiffraktionsmuster der getrockneten Pulver sind in [Fig. 6](#) gezeigt. Die Pulver erwiesen sich als Einzelphasen- $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ -Spinell mit dem Gitterparameter  $a = 8,3349 \text{ \AA}$ . Induktiv gekoppelte Plas-

maatomissionsspektroskopie (ICP-AES)-Analysen der Pulver zeigten die folgenden Verhältnisse der Elemente: Mn/Zn = 0,006 und Mn/Ga = 0,003.

#### BEISPIEL 6

**[0057]** Ein Aliquot von 6,5 ml (d.h. 0,0024 Mol  $\text{Ga}^{3+}$ ) der GalliumnitratstammLösung, eine Portion von 1,46 ml (d.h. 0,00108 Mol  $\text{Zn}^{2+}$ ) der ZinknitratstammLösung und 0,66 ml Mn-StammLösung wurden in einem 150 ml Glasbecher angeordnet, gefolgt von der Zugabe von 88 ml entionisiertem Wasser. Die Lösung wurde bei RT für 15 Minuten gemischt und dann wurden 5,5 g Harnstoff zu dieser Lösung zugegeben, gefolgt durch 10-minütiges Rühren bei RT. Das molare Verhältnis von Harnstoff zu Kationen entsprach in diesem Falle 25,44. Nachfolgend auf die rasche Auflösung des Harnstoffpulvers in der Lösung wurde das flüssige Gemisch unmittelbar in eine 100 ml Schraubdeckel (Kunststoff)-Glasflasche übergeführt und dann in einem Mikroprozessor-gesteuerten Laborofen bei 90 +/- 1 °C angeordnet. Die Lösung in der Flasche wurde in dem Ofen bei 90 °C für 48 h gehalten. Gebildete Pulver wurden schließlich von ihren Mutterlaugen durch Zentrifugalfiltration (bei 5000 U.p.M.) getrennt, gefolgt durch dreimaliges Waschen mit Isopropanol in Reagenzienqualität. Gewaschene Pulver wurden in einem Ofen bei 90 °C über Nacht getrocknet. Die Röntgenstrahldiffraktionsmuster der getrockneten Pulver sind in [Fig. 7](#) gezeigt. Die Pulver erwiesen sich als Einzelphasen-ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Spinell mit dem Gitterparameter a = 8,3349 Å. ICP-AES-Analysen der Pulver zeigten die folgenden molaren Verhältnisse der Elemente: Mn/Zn = 0,110 und Mn/Ga = 0,050.

#### BEISPIEL 7

**[0058]** Ein Pulver aus Zinkgallat wurde auf dieselbe Art wie in Beispiel 3 hergestellt. Die getrockneten (bei 90 °C) Pulver wurden zuerst von Hand in einem Achatmörser/Pistill gemahlen und dann isotherm calciniert, als lose Pulverkompaktierungen in Aluminiumschiffchen, in einer stagnierenden Luftatmosphäre, bei Temperaturen im Bereich von 250 °C bis 1200 °C. Jede Calciniertcharge wurde auf die angegebene Temperatur mit einer Rate von 5 °C/min erhitzt, bei dieser Temperatur für 6 h belassen und dann auf Raumtemperatur mit der gleichen Rate zurückgekühlt.

**[0059]** Röntgendiffraktionsmuster der calcinierten Zinkgallatpulver sind in [Fig. 8](#) gezeigt. Eine Erhöhung der Calcinierttemperaturen auf über 750 °C bewirkte eine wesentliche Erhöhung der Kristallinität der Pulver. Thermogravimetrie- und Differentialthermo (TG/DTA)-Analysen, die an den hergestellten Zinkgallatpulvern (so wie sie vorliegen) durchgeführt wurden, sind in [Fig. 9](#) gezeigt. Scanningelektromikrographien, die in [Fig. 10](#) angegeben sind, zeigen die Veränderung der Morphologie der Zinkgallatpul-

ver als eine Funktion der Calcinierttemperaturen.

**[0060]** Fourier-Transformationsinformationsspektroskopiedaten der Zinkgallatpulver, als eine Funktion der Calcinierttemperaturen, sind ebenfalls in [Fig. 11](#) angegeben. Die IR-Banden, die beobachtet werden bei 750 °C in calcinierten Proben, im Intervall von 1450–1405 cm<sup>-1</sup> (einschließlich derjenigen im Bereich von 880 bis 800 cm<sup>-1</sup>) zeigten das Vorliegen von strukturellen CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Ionen. Nitrationen wurden in diesen Proben nicht nachgewiesen, entsprechend den Ergebnissen der N-Elementaranalysen. Jedoch ist das Vorliegen von Carbonationen in den Pulvern, die offensichtlich aus der Verwendung von Harnstoff während der wässrigen Synthese resultierten, bestätigt wurden durch die Kohlenstoffelementaranalysen: bei 90 °C getrocknete Proben wiesen 0,530 +/- 0,020 % C auf, während für die bei 1000 °C calcinierten Proben der Wert auf 0,015 +/- 0,010 % absank.

#### LITERATURSTELLEN

1. C.N. King, "Electroluminescent Displays", J. Vac. Sci., Technol. A14, 1729–1735 (1996).
2. S. Itoh, H. Toki, Y. Sato, K. Morimoto und T. Kishino, "The ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Phosphor for Low-Voltage Blue Cathodoluminescence", J. Electrochem. Soc., 138, 1509–1512 (1991).
3. S.-H. Yang und M. Yokoyama, "Improvement of Cathodoluminescence for ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Phosphor by Second Fired Process", Jpn. J. Appl. Phys., 36, 5145–5150 (1997).
4. T. Minami, Y. Kuroi, T. Miyata, H. Yamada und S. Takata, "ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as Host Material for Multicolor-Emitting Phosphor Layer of Electroluminescent Devices", J. Luminescence, 72–74, 997–998 (1997).
5. T. Minami, Y. Kuroi und S. Takata, "Preparation of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn Phosphor Thin Films as Emitting Layers for Electroluminescent Devices", J. Vac. Sci. Technol., A14, 1736–1740 (1996).
6. S.K. Sampath und J.F. Cordaro, "Optical Properties of Zinc Aluminate, Zinc Gallate and Zinc Alumino-gallate Spinel", J. Am. Ceram. Soc., 81, 649–654 (1998).
7. I.-K. Jeong, H.L. Park und S.-I. Mho, "Two Self-Activated Optical Centers of Blue Emission in Zinc Gallat", Sol. State Comm., 105, 179–183 (1998).
8. T. Omata, N. Ueda, K. Ueda und H. Kawazoe, "New Ultraviolet-Transparent Electroconductive Oxide, ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel", Appl. Phys. Lett., 64, 1077–1078 (1994).
9. Z. Yan, H. Takei und H. Kawazoe, "Electrical Conductivity in Transparent ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Reduction and Surface-Layer Structure Transformation", J. Am. Ceram. Soc., 81, 180–186, (1998).
10. H. Kawazoe und K. Ueda, "Transparent Conducting Oxides Based on the Spinel Structure", J. Am. Ceram. Soc., 82, 3330–3336 (1999).
11. S.K. Sampath, D.G. Kanhere und R. Pandey, "Electronic Structure of Spinel Oxides: Zinc Alumina-



- te and Zinc Gallate", *J. Phys: Condens. Matter*, 11, 3635–3644 (1999).
12. M.M. Sinha, N.P. Singh, K. Prasad und H.C. Gupta, "Effect of Rattling on the Interatomic Interaction in Oxide Spinel  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  and  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ ", *Phys. Stat. Sol.*, 190, K27–K29 (1995).
  13. N. Kimizuka, M. Isobe und M. Nakamura, "Syntheses and Single-Crystal Data of Homologous Compounds,  $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$  ( $m = 3, 4$  and  $5$ ),  $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_3$  and  $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$  ( $m = 7, 8, 9$  and  $16$ ) in the  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnGa}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$  System", *J. Sol. State Chem.*, 116, 170–178 (1995).
  14. R. Pandey, J.D. Gale, S.K. Sampath und J.M. Rocio, "Atomistic Simulation Study of Spinel Oxides: Zinc Aluminate and Zinc Gallate", *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, 3337–3341 (1999).
  15. P.J.M. Van der Straten und R. Metselaar, "Flux Growth of  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  Single Crystals", *J. Cryst. Growth*, 43, 270–272 (1978).
  16. Z. Yan und H. Takei, "Flux Growth of Single Crystals of Spinel  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  and  $\text{CdGa}_2\text{O}_4$ ", *J. Cryst. Growth*, 171, 131–135 (1997).
  17. G.R. Patzke, S. Locmelis, R. Wartchow und M. Binnewies, "Chemical Transport Phenomena in the  $\text{ZnO-Ga}_2\text{O}_3$  System", *J. Cryst. Growth*, 203, 141–148 (1999).
  18. E. Nowak, G. Kühn, T. Morgenstern und B. Schumann, "Rapid Thermal Diffusion of Zinc in GaAs", *Cryst. Res. Technol.*, 26, 981–986 (1991).
  19. Z. Yan, M. Koike und H. Takei, "Preparation of Spinel  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  Films on MgO Substrates by the Solven Evaporation Epitaxy Method", *J. Cryst. Growth*, 165, 183–186 (1996).
  20. I.J. Hsieh, M.S. Feng, K.T. Kuo und P. Lin, "Growth of  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  Phosphor by Radio Frequency Magnetron Sputtering", *J. Electrochem. Soc.*, 141, 1617–1621 (1994).
  21. I.J. Hsieh, K.T. Chu, C.F. Yu und M.S. Feng, "Cathodoluminescent Characteristics of  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  Phosphor Grown by Radio Frequency Magnetron Sputtering", *J. Appl. Phys.*, 76, 3735–3739 (1994).
  22. C.F. Yu und P. Lin, "Luminescent Characteristics of  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$  Phosphor Thin Films Grown by Radio-Frequency Magnetron Sputtering", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 35, 5725–5729 (1996).
  23. Y.J. Kim, Y.H. Jeong, K.D. Kim, S.G. Kang, K.G. Lee, J.I. Han, Y.K. Park und K.I. Cho, "Growth and Luminescent Characteristics of  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  Thin Film Phosphor Prepared by Radio Frequency Magnetron Sputtering", *J. Vac. Sci. Technol. B* 16, 1239–1243 (1998).
  24. S.K. Choi, H.S. Moon, S.I. Mho, T.W. Kim und H.L. Park, "Tunable Color Emission in a  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Ga}_2\text{O}_4$  Phosphor and Solid Solubility of  $\text{CdGa}_2\text{O}_4$  in  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ ", *Mat. Res. Bull.*, 33, 693–696 (1998).
  25. S.G. Kim, S.H. Lee, N.H. Park, H.L. Park, K.-W. Min, S.-I. Mho, T.W. Kim und Y.H. Hwang, "Mn<sup>2+</sup> Site Behaviors in  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_2\text{O}_4$  and  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$  Green Phosphors", *Sol. State Comm.*, 110, 515–518 (1999).
  26. T.-M. Chen und Y.-W. Chen, "Systematic Tuning of the Luminescent Properties of Self-Activated  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  Phosphors by Cd Ion Substitution", *J. Sol. State Chem.*, 150, 204–208 (2000).
  27. J.J. Krebs, G.H. Stauss und J.B. Milstein, "EPR of Fe<sup>3+</sup> and Mn<sup>2+</sup> in Single-Crystal  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  Spinel", *Phys. Rev. B*, 20, 2586–2587 (1979).
  28. D. Bravo und F.J. Lopez, "Superposition Model Analysis on the Site Symmetry of Fe<sup>3+</sup> Ions Doping Spinel Crystals", *J. Phys: Condens. Matter*, 4, 10335–10340 (1992).
  29. K.-S. Suh, S.-J. Jang, K.-I. Cho, S. Nahm und J.-D. Byun, "Compositional Dependence of Luminescence of Lithium Zinc Gallate Phosphor", *J. Vac. Sci. Technol.*, B16, 858–861 (1998).
  30. S.-H. Yang und M. Yokoyama, "The Effect of Li, Cu, and Zn Doping on the Luminescence and Conductivity of Blue  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  Phosphor", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 37, 6429–6433 (1998).
  31. T. Abritta und F.H. Blak, "Luminescence Study of  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Co}^{2+}$ ", *J. Luminescence*, 48–49, 558–560 (1991).
  32. L.-P. Sosman, T. Abritta, A.C. Pereira und H. Vargas, "Photoacoustic Spectroscopy of Co<sup>2+</sup> in  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  and  $\text{MgGa}_2\text{O}_4$ ", *Chem. Phys. Lett.* 227, 485–489 (1994).
  33. L.P. Sosman, A.D. Tavares und T. Abritta, "Near Infrared Spectroscopy of Divalent Cobalt in Polycrystalline Magnesium and Zinc Gallate", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 33, L19–L21 (2000).
  34. T. Ohtake, N. Sonoyama und T. Sakata, "Electrochemical Luminescence of  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  Semiconductor Electrodes Activated with Cr and Co", *Chem. Phys. Lett.*, 318, 517–521 (2000).
  35. G.G.P. van Gorkom, "Doubly Excited Cr<sup>3+</sup> Pairs in  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ ", *Phys. Rev. B*, 8, 1827–1834 (1973).
  36. J.C.M. Henning, "Direct Determination of Weak Exchange Interactions in Cr<sup>3+</sup>-Doped Spinel  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ ", *Phys. Rev. B*, 21, 4983–4995 (1980).
  37. H.G. Wai und D.J. Newman, "Extended-Path-Model Analysis of Superexchange Coupling in the Cr<sup>3+</sup>-doped Spinel  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ ", *Phys. Rev. B*, 27, 4483–4485 (1983).
  38. Z.W. Chen, "Investigation of the Anion Distortion Parameter  $u$  for Chromium Doped  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  Spinel", *Sol. State Comm.*, 80, 213–215 (1991).
  39. I.-K. Jeong, H.L. Park und S.-I. Mho, "Photoluminescence of  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  Mixed with  $\text{InGaZnO}_4$ ", *Sol. State Comm.*, 108, 823–826 (1998).
  40. L.E. Shea, R.K. Datta und J.J. Brown, Jr., "Photoluminescence of Mn<sup>2+</sup>-Activated  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ ", *J. Electrochem. Soc.*, 141, 1950–1954 (1994).
  41. L.E. Shea, R.K. Datta und J.J. Brown, Jr., "Low Voltage Cathodoluminescence of Mn<sup>2+</sup>-Activated  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ ", *J. Electrochem. Soc.*, 141, 2198–2200 (1994).
  42. A. Vecht, D.W. Smith, S.S. Chadha, C.S. Gibbons, J. Koh und D. Morton, "New Electron Excited Light Emitting Materials", *J. Vac. Sci. Technol.*, B12, 781–784 (1994).

43. W. Jia, H. Liu, S. Huang, X. Wu, L. Lu und W.M. Yen, "Photoluminescence of Mn<sup>2+</sup>-Doped ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Single-Crystal Fibers", *J. Electrochem. Soc.* 142, 1637–1640 (1995).
44. T.K. Tran, W. Park, J.W. Tomm, B.K. Wagner, S.M. Jacobson, C.J. Summers, P.N. Yocom und S.K. McClelland, "Photoluminescence Properties of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn Powder Phosphors", *J. Appl. Phys.* 78, 5691–5695 (1995).
45. C.F. Yu und P. Lin "Manganese-Activated Luminescence in ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>", *J. Appl. Phys.* 79, 7191–7197 (1996).
46. K. Uheda, T. Maruyama, H. Takizawa und T. Endo, "Synthesis and Longperiod Phosphorescence of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Mn<sup>2+</sup> Spinel", *J. Alloys and Comp.*, 262–263, 60–64 (1997).
47. S.H.M. Poort, D. Cetin, A. Meijerink und G. Blasse, "The Luminescence of Mn<sup>2+</sup>-Activated ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>", *J. Electrochem. Soc.* 144, 2179–2183 (1997).
48. S.S. Kim, S.H. Cho, J.S. Yoo, S.H. Jo und J.D. Lee, "Resistivity Effect of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn Phosphor Screen on Cathodoluminescence Characteristics of Field Emission Display", *J. Vac. Sci. Technol. B* 16, 2086–2090 (1998).
49. C.F. Yu und P. Lin, "A.C. Powder Electroluminescence Devices using ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn Phosphor", *J. Mat. Sci., Lett.*, 17, 555–557 (1998).
50. T. Ohtake, N. Sonoyama und T. Sakata, "Electrochemical Luminescence of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn Electrodes", *Chem. Phys. Lett.* 298, 305–399 (1998).
51. Y.E. Lee, D.P. Norton und J.D. Budai, "Enhanced Photoluminescence in Epitaxial ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn Thin-Film Phosphors using Pulsed-Laser Deposition", *App. Phys. Lett.* 74, 3155–3157 (1999).
52. A.R. Phani, S. Santucci, S. Di Nardo, L. Lozzi, M. Passacantando, P. Picozzi und C. Cantalino, "Preparation and Characterization of Bulk ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>", *J. Mater. Sci.*, 33, 3969–3973 (1998).
53. L. Satyanarayana, C.V.G. Reddy, S.V. Manorama, und V.J. Rao, "Liquid-Petroleum-Gas Sensor Based on a Spinel Semiconductor, ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>", *Sensors and Actuators*, B46, 1–7 (1998).
54. H.-K. Jung, D.-S. Park und Y.C. Park, "Preparation and Characterization of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn Phosphors by Multistage Precipitation Method", *Mat. Res. Bull.*, 34, 43–51 (1999).
55. K.H. Hsu und K.-S. Chen, "Photoluminescence of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Phosphor Prepared by a Microencapsulation Method", *Ceram. Int.* 26, 469–473 (2000).
56. Y. Li, X. Duan, H. Liao und Y. Qian, "Self-Regulation Synthesis of Nanocrystalline ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> by Hydrothermal Reaction", *Chem. Mater.*, 10, 17–18 (1998).
57. M. Hirano, M. Imai und M. Inagaki, "Preparation of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel Fine Particels by the Hydrothermal Method", *J. Am. Ceram. Soc.* 83, 977–979 (2000).
58. C. Beauger, P. Grosseau, B. Guilhot, D. Huguenin und P. Iacconi, "Synthese Basse Temperature du Gallate de Zinc", *J. Therm. Anal. Calorim.*, 59, 827–835 (2000).
59. B.C. Cornilsen und J.E. Reed, "Homogeneous Precipitation of Basic Aluminium Salts as Precursors for Alumina", *Am. Ceram. Soc. Bull.* 58, 1999 (1979).
60. E. Matijevic, "Monodispersed Colloids-Art and Science", *Langmuir*, 2, 12–20 (1986).
61. A. Celikkaya und M. Akinc, "Preparation and Mechanism of Formation of Spherical Submicrometer Zinc Sulfide Powders", *J. Am. Ceram. Soc.*, 73, 2360–2365 (1990).
62. E. Matijevic, "Preparation and Properties of Uniform Size Colloids", *Chem. Mater.*, 5, 412–426 (1993).
63. D.J. Sordelet, M. Akinc, M.L. Panchula, Y. Han und M. H. Han, "Synthesis of Yttrium-Aluminium-Garnet Precursor Powders by Homogeneous Precipitation", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 14, 123–130 (1994).
64. W.H.R. Shaw und J.J. Bordeaux, "The Decomposition of Urea in Aqueous Media", *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 4729–4733 (1955).
65. E. Taspinar und A.C. Tas, "Low-Temperature Chemical Synthesis of Lanthanum Monoaluminat", *J. Am. Ceram. Soc.*, 80, 133–141 (1997).
66. E.E. Oren, E. Taspinar und A.C. Tas, "Chemical Preparation of Lead Zirconate (PbZrO<sub>3</sub>) Powders by Homogeneous Precipitation and Calcination", *J. Am. Ceram. Soc.*, 80, 2714–2716 (1997).
67. A.C. Tas, "Preparation of Lead Zirconate Titanate (Pb(Zr<sub>0,52</sub>Ti<sub>0,48</sub>)O<sub>3</sub>) by Homogeneous Precipitation and Calcination", *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, 1584–1585 (1999).
68. D. Bayraktar und A.C. Tas, "Biomimetic Preparation of HA Powders at 37 °C in Urea- and Enzyme Urease-containing Synthetic Body Fluids", *Turkish J. Med. Sci.*, 30(3), 235–245 (2000).

### Patentansprüche

- Verfahren zum Herstellen von ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Keramikpulvern, umfassend die Schritte:
  - Herstellen einer Vorläuferlösung durch
    - Bereitstellen einer wässrigen Lösung von Nitraten von Zn und Ga, und
    - Zugeben von Harnstoff und optional Urease zu der wässrigen Lösung von (i),
  - Aussetzen der Vorläuferlösung von (a) einer Temperatur von 80 °C bis 130 °C,
  - Trennen der Teilchen, die in (b) gebildet werden von der Lösung und
  - optional Trocknen des erhaltenen Pulvers.
- Verfahren nach Anspruch 1, worin ein dotiertes ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Keramikpulver erzeugt wird, wobei die Dotierung ausgewählt wird aus der Gruppe, bestehend aus Sr, Mg, Zn, Cd, Fe, Li, Cu, Co, Cr, In und Mn.
- Verfahren nach Anspruch 2, worin die Dotierung Mn ist.
- Verfahren nach einem der vorhergehenden

Ansprüche, worin die Vorläuferlösung einer Temperatur von 90 bis 110 °C in Schritt (b) unterzogen wird.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die Hitzebehandlung in Schritt (b) für 24 bis 48 h durchgeführt wird.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin das molare Verhältnis von Harnstoff zu Metallionen in der Vorläuferlösung  $> 10$  ist.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die Vorläuferlösung in ein verschließbares Behältnis vor der Hitzebehandlung in Schritt (b) übergeführt wird.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin ein Pulver mit einer mittleren Teilchengröße von 15 bis 18 nm hergestellt wird.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin das Keramikpulver eine Spinellkristallstruktur aufweist.

10. Keramikpulver, erhältlich nach einem der Ansprüche 1 bis 9 mit einer mittleren Teilchengröße von weniger als 100 nm.

Es folgen 11 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

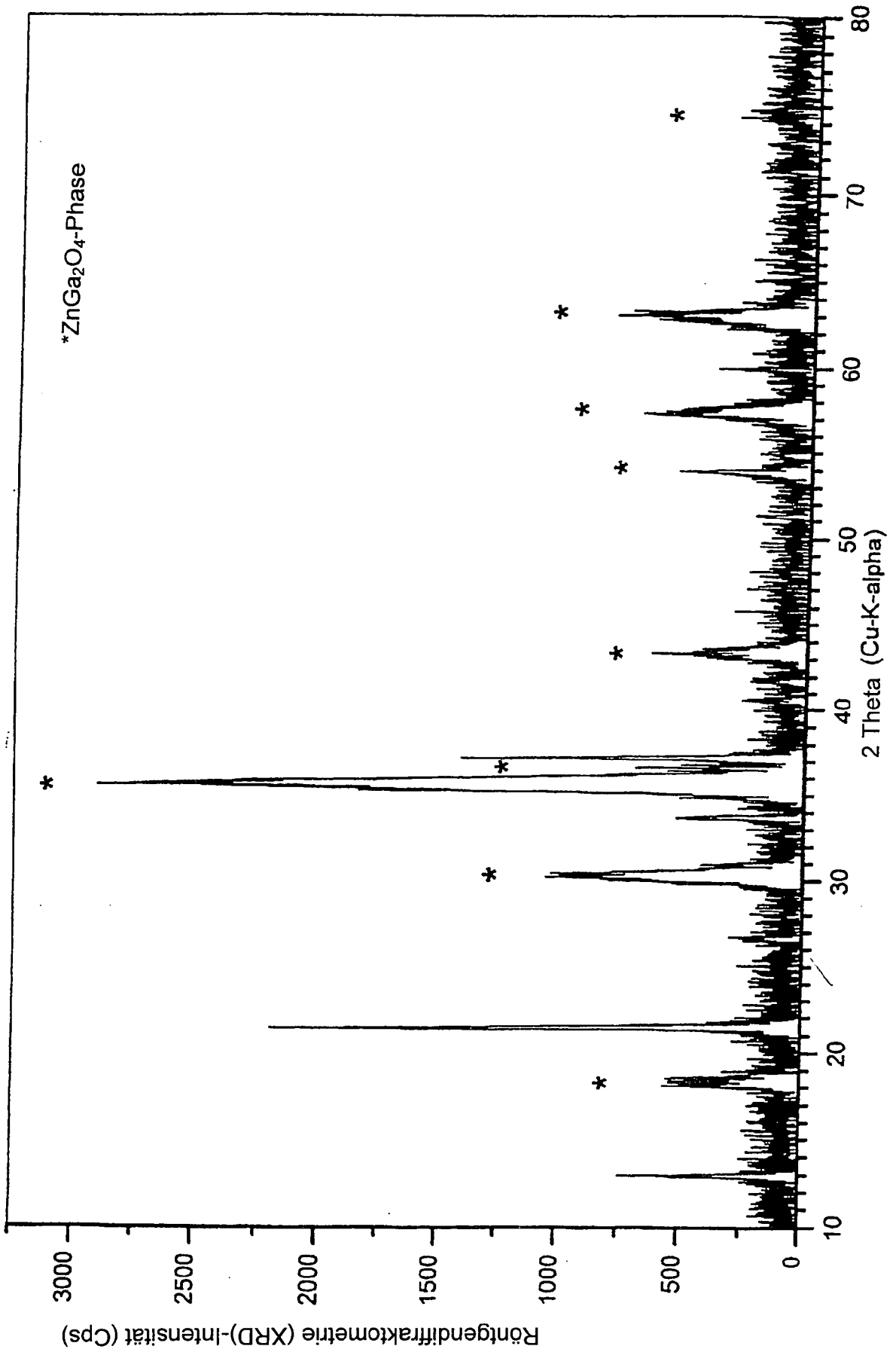


FIG. 2

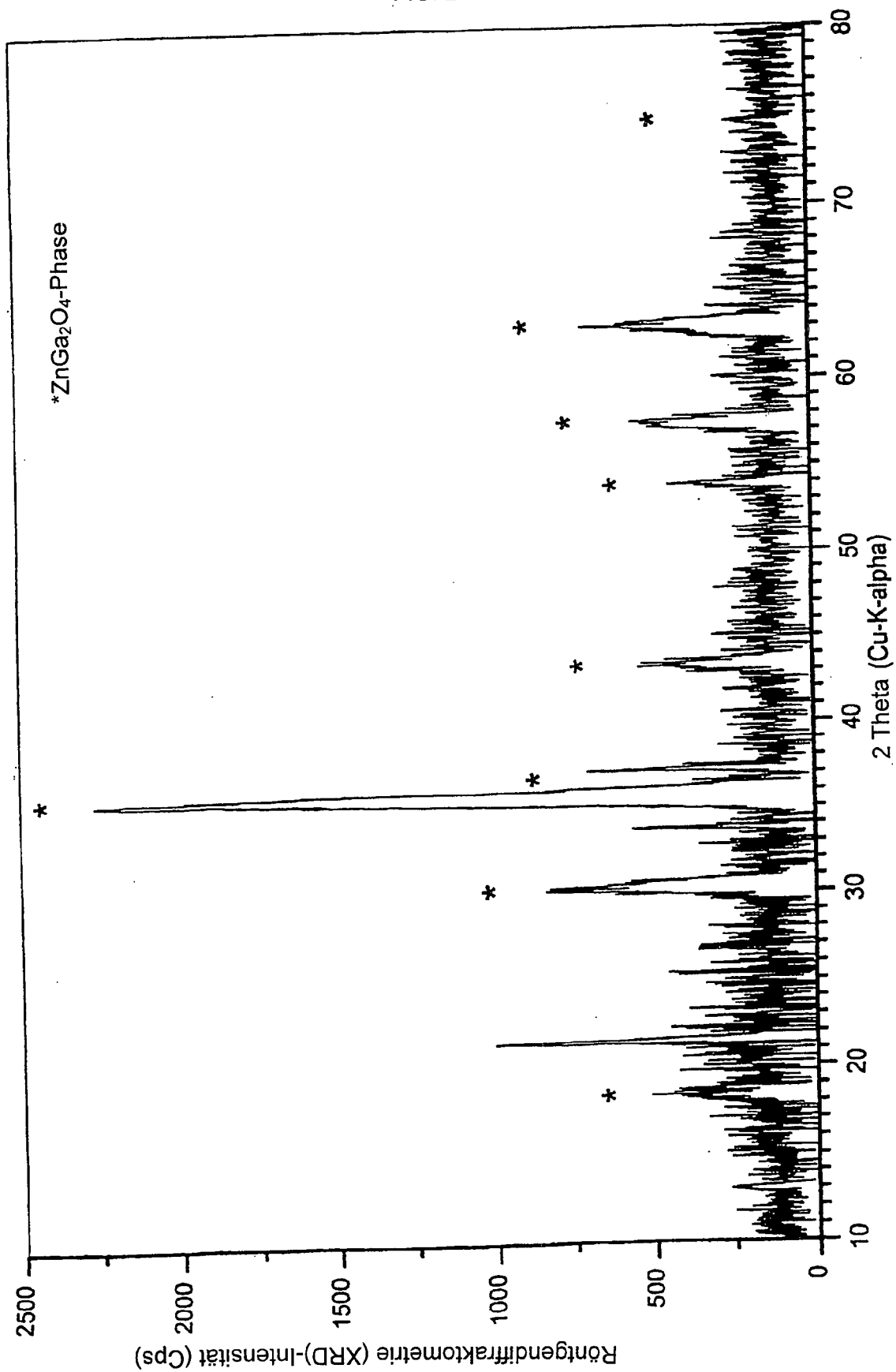


FIG. 3

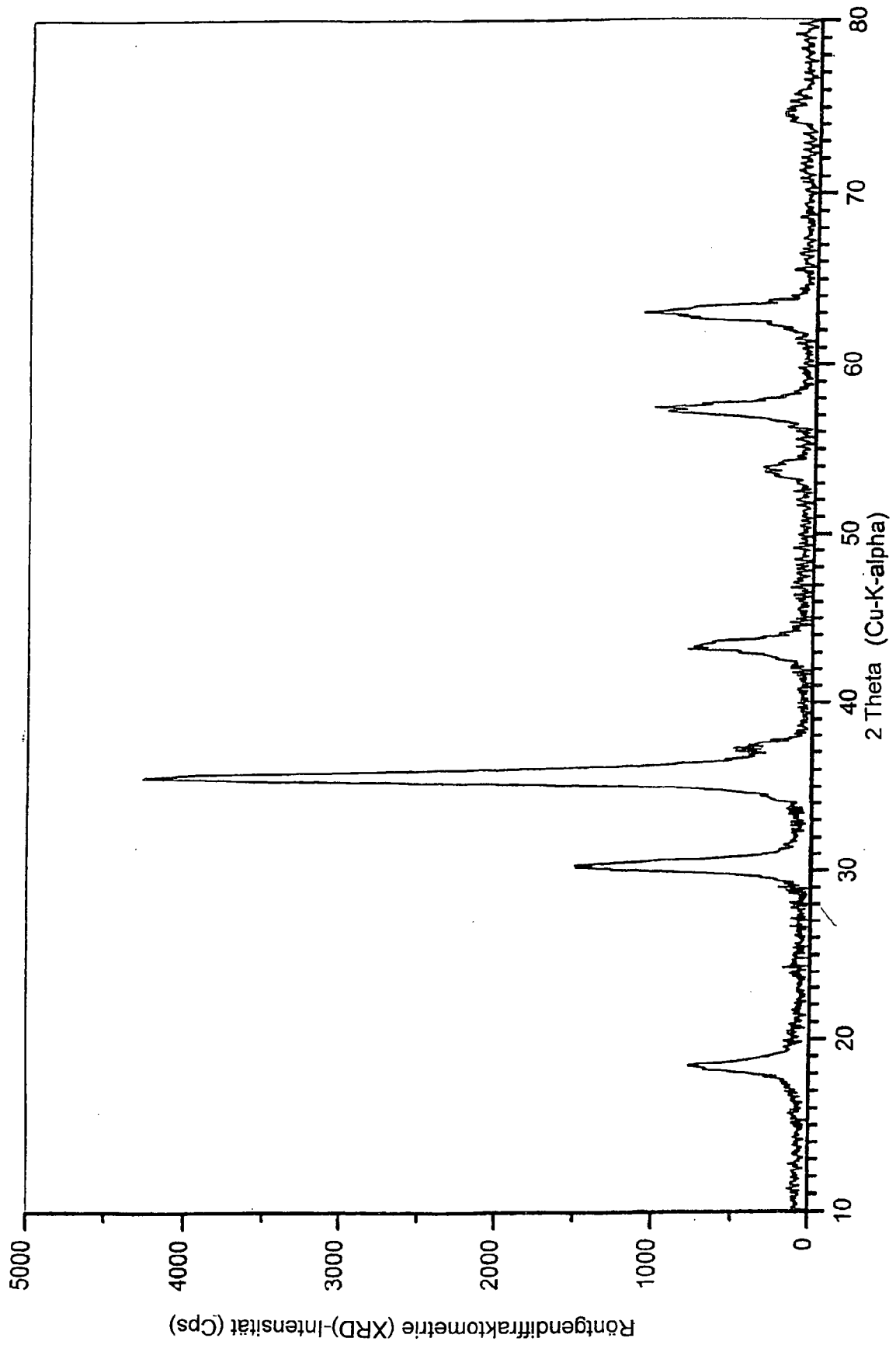


FIG. 4

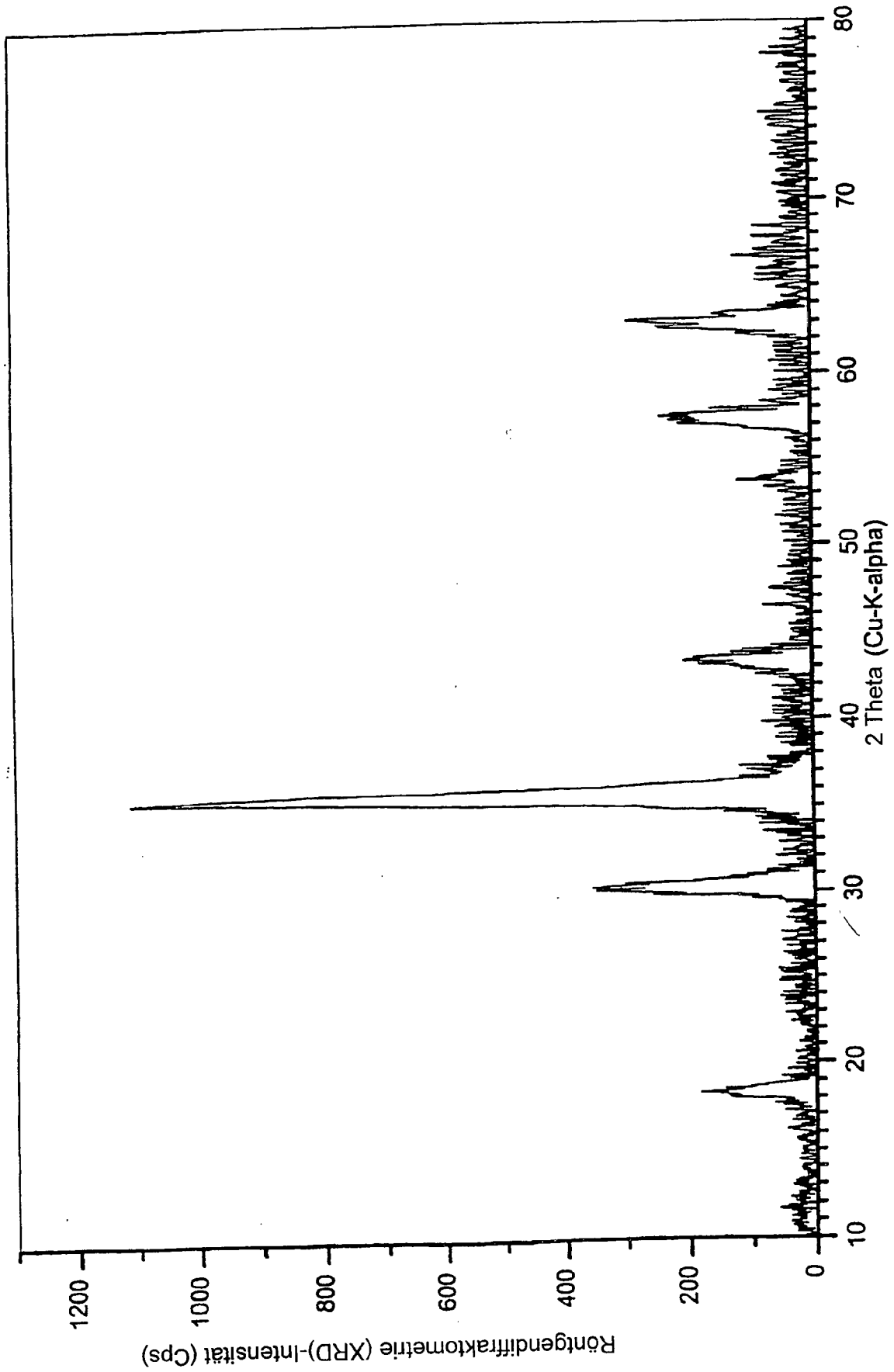


FIG. 5

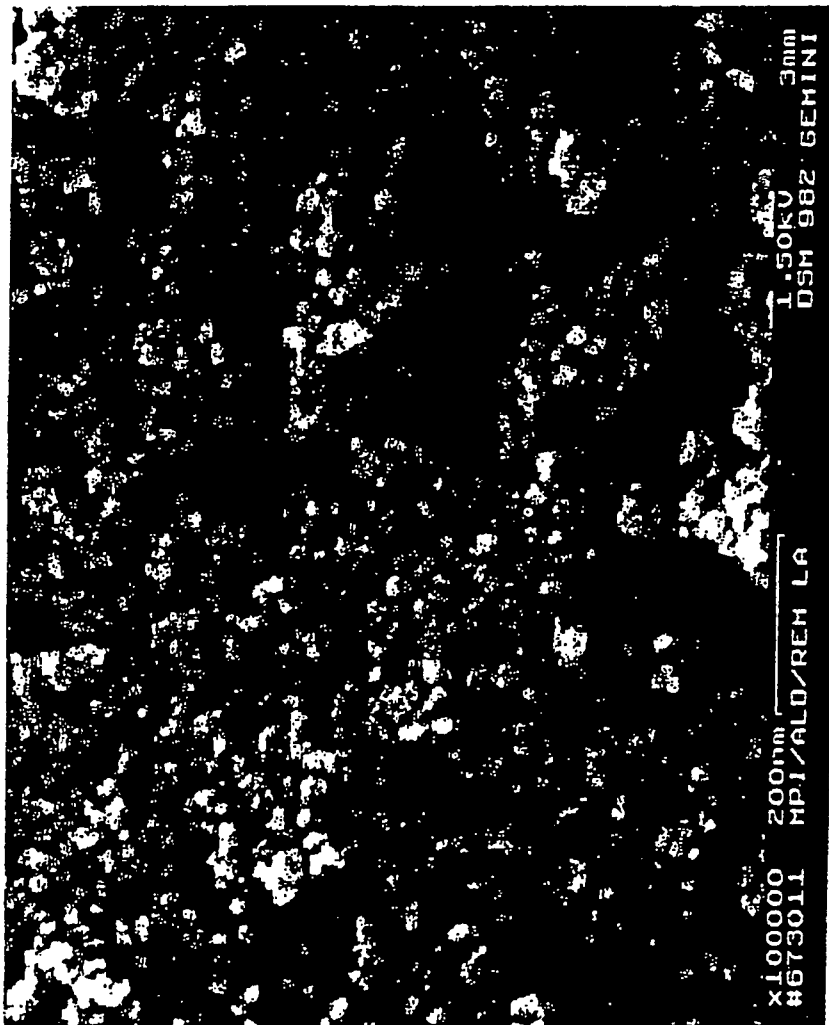




FIG. 6

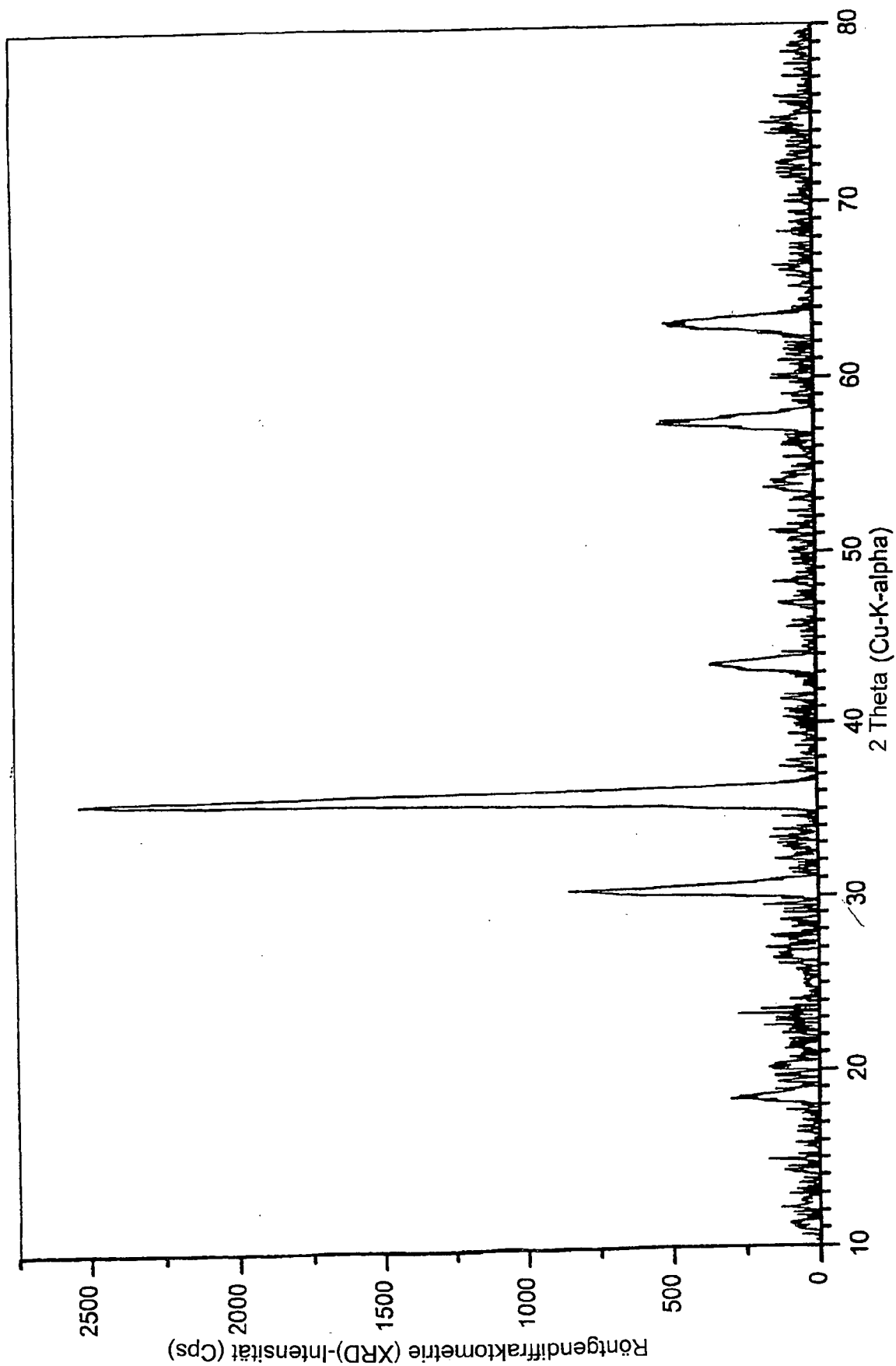


FIG. 7

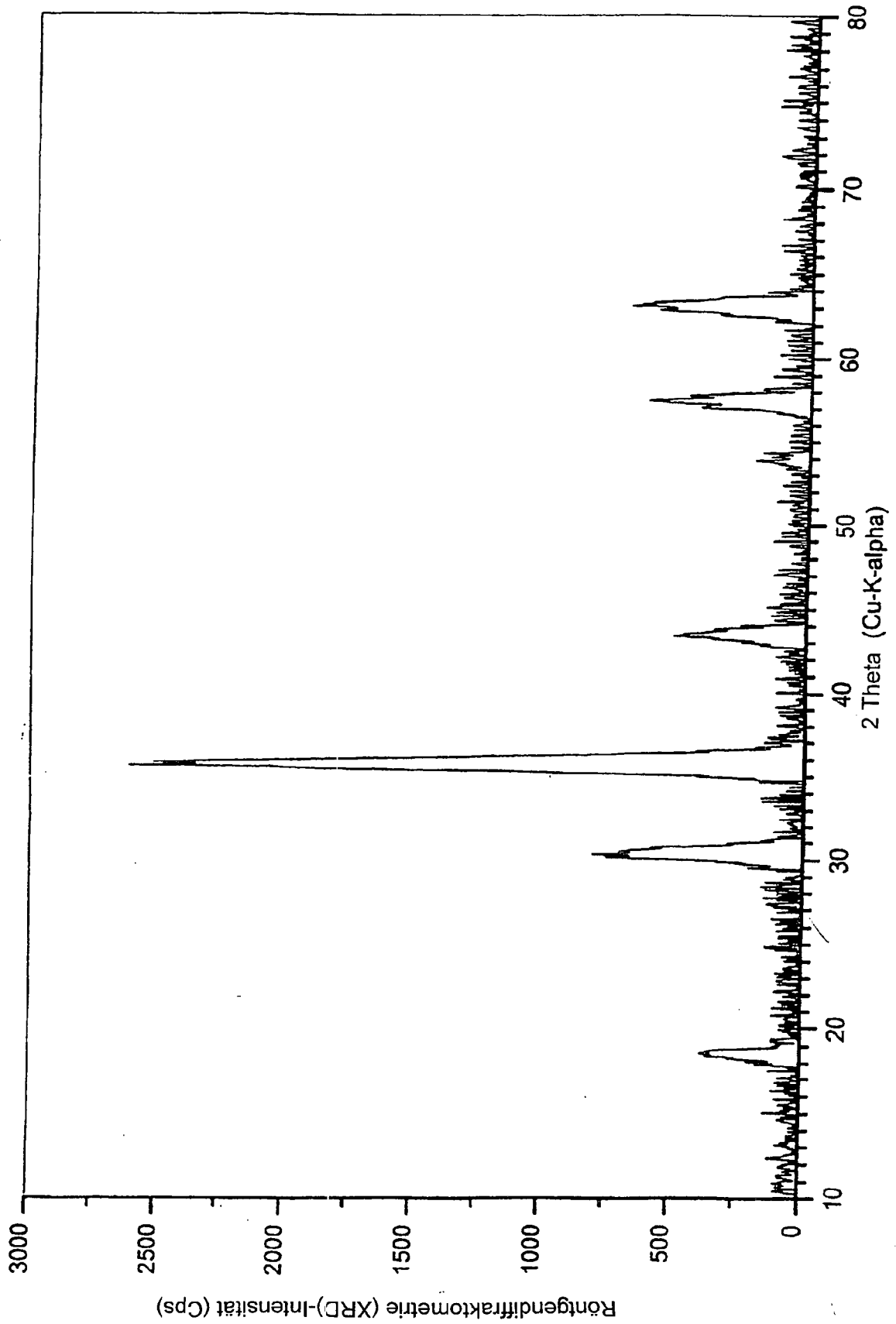


FIG. 8

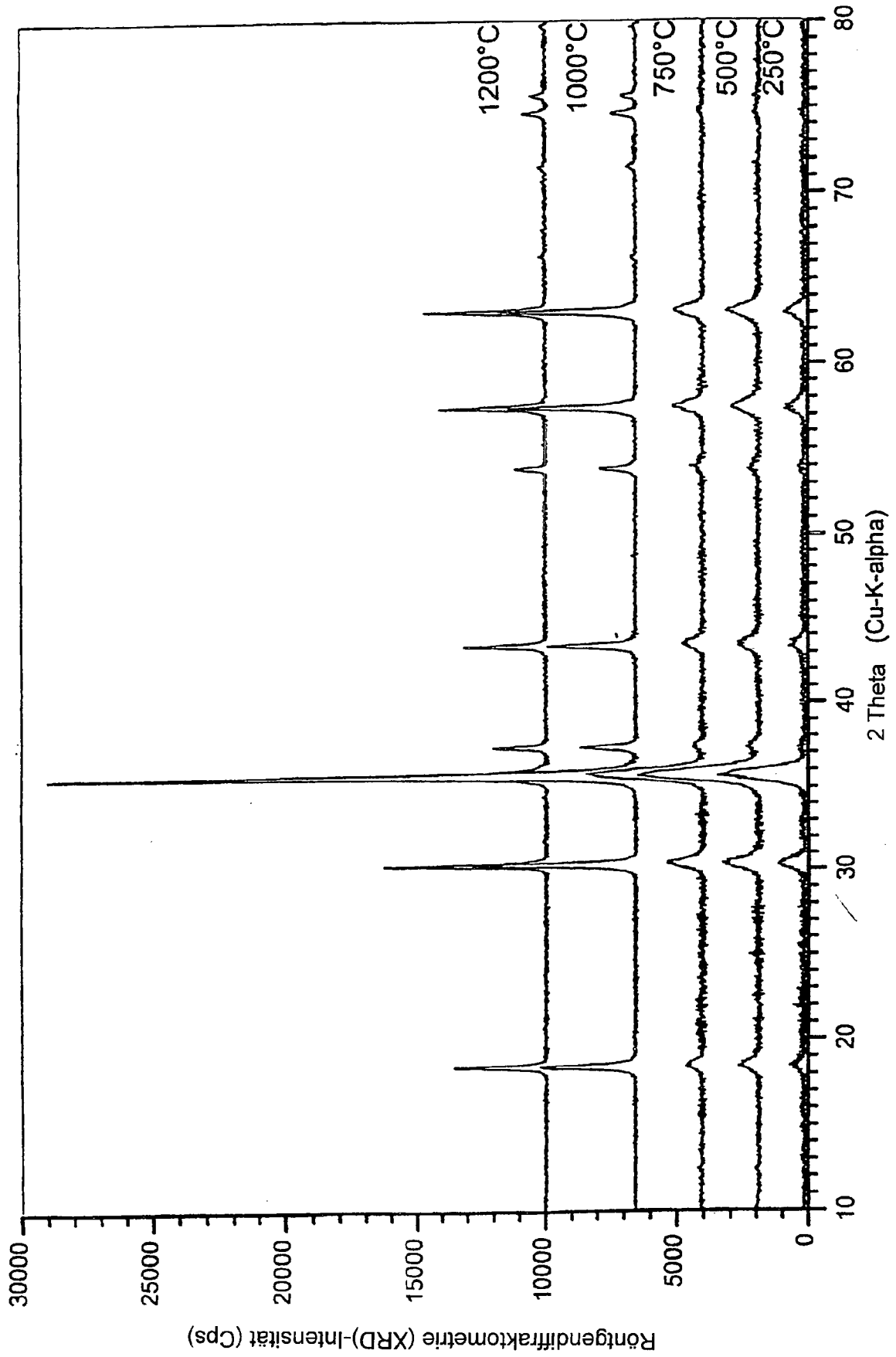


FIG. 9.

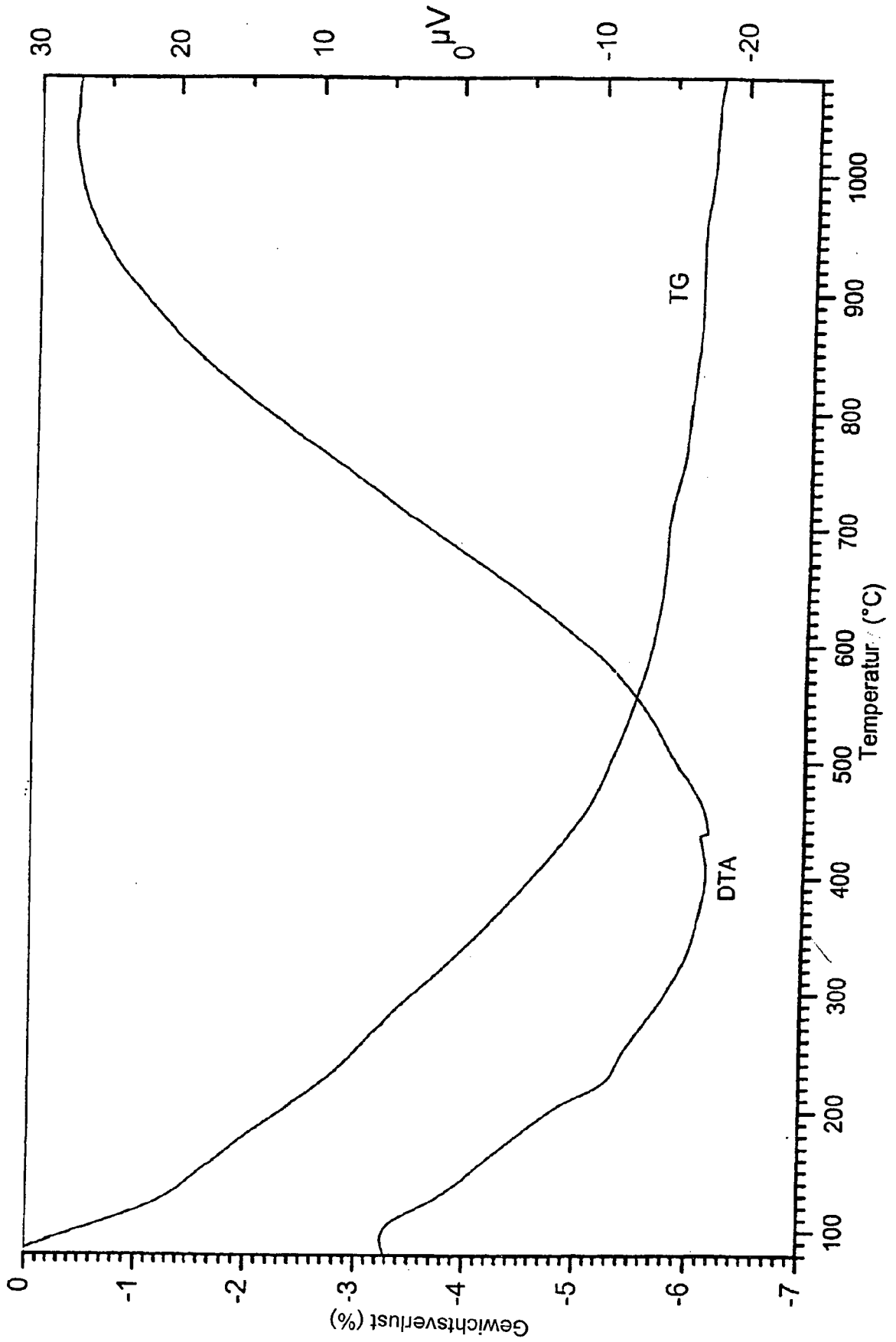
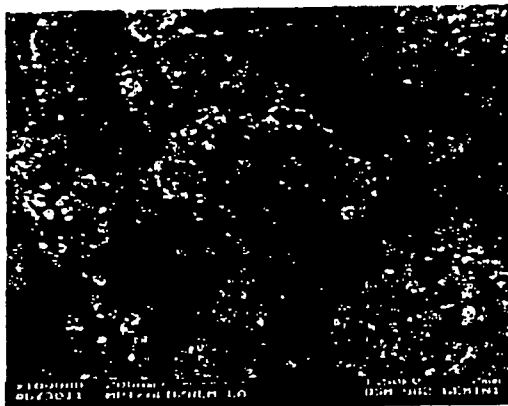
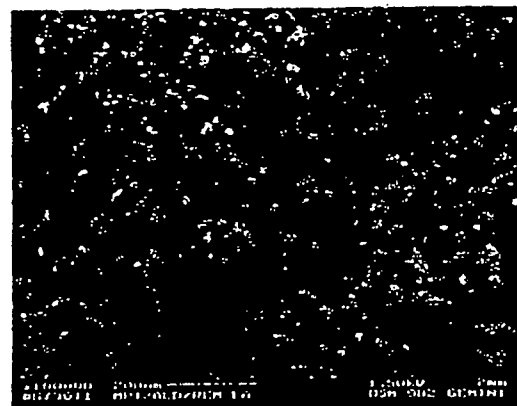


FIG. 10



500°C



750°C



1000°C



1200°C

FIG. 11

