

Spektroskopische Untersuchungen an lanthanoidendotierten Nanopartikeln

Dissertation

zur Erlangung
des Doktorgrades
im Fachbereich Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Olaf Lehmann

Hamburg

17. Februar 2005

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. H. Weller angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. H. Weller
2. Gutachter: Prof. Dr. M. Haase

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	9
2	Theorie	15
2.1	Synthese von Nanopartikeln	15
2.2	Dotierte Nanopartikel	16
2.3	Dreiwertige Ionen der Seltenerdmetalle	18
2.4	Nichtlineare Optik	21
2.4.1	Frequenzverdoppelung	22
2.4.2	Frequenzmischung	22
2.4.3	Optisch parametrischer Oszillator	23
2.5	Gitterplatzselektive Spektroskopie	24
3	Ergebnisse und Diskussionen	29
3.1	Bezeichnung der verschiedenen Nanomaterialien	29
3.2	Eu ³⁺ -dotierte Nanopartikel	30
3.2.1	Charakterisierung der Nanopartikel	30
3.2.2	Unterscheidung der Gitterplätze in den Nanopartikeln mittels optischer Spektroskopie	35
	LaPO ₄ :Eu ³⁺ -Nanopartikel mit 1% und mit 5% Euro- piumgehalt	35
	LaPO ₄ / OF-Eu ³⁺ -Nanopartikel	39
	LaPO ₄ :Eu ³⁺ (1%) / LaPO ₄ -Kern/Schale-Nanopartikel	39

	LaPO ₄ :Eu ³⁺ (5%) / LaPO ₄ -Kern/Schale-Nanopartikel	42
	Reine EuPO ₄ -Nanopartikel	44
3.2.3	Lumineszenz-Lebensdauern	48
3.2.4	Hüllenwachstum um die Nanopartikel	49
	Charakterisierung der Nanopartikel	50
	Beobachtung des Hüllenwachstums mittels gitterplatz- selektiver Spektroskopie	52
3.2.5	Ergebnisse	55
3.3	Spektroskopie an Tb ³⁺ -dotierten Nanopartikeln	58
3.3.1	Charakterisierung der Nanopartikel	58
3.3.2	Spektroskopische Untersuchungen an den Nanopartikeln	61
3.4	Spektroskopie an Er ³⁺ -dotierten Nanopartikeln	68
3.5	Upconversion-Emission in kolloidaler Lösung	71
4	Experimentelles	79
4.1	Synthese der Nanopartikel	79
4.1.1	Eu ³⁺ -dotierte LaPO ₄ -Nanopartikel	79
4.1.2	LaPO ₄ -Hüllenwachstum um LaPO ₄ / OF-Eu ³⁺ -Nanopartikel	81
4.1.3	Tb ³⁺ -dotierte LaPO ₄ -, CePO ₄ - und LaCePO ₄ -Nanopartikel	82
4.1.4	Er ³⁺ -dotierte YbPO ₄ - und Lu _{0,5} Yb _{0,5} PO ₄ -Nanopartikel	83
4.1.5	YbPO ₄ :Er ³⁺ (5%)- und LuPO ₄ :Yb ³⁺ (49%),Tm ³⁺ (1%)-Nanopartikel	84
4.2	Verwendete Geräte	84
5	Zusammenfassung	87
6	summary	91

<i>INHALTSVERZEICHNIS</i>	7
Literaturverzeichnis	92
A Abkürzungen und Symbole	97
B Gefahrstoffhinweise	99
C Entsorgung	101
D R- und S-Sätze	103
E Danksagung	113
F Lebenslauf	115
G Veröffentlichungen	117
H Erklärung	119

Kapitel 1

Einleitung

Die Eigenschaften von Festkörperkristallen mit Durchmessern von wenigen Nanometern werden heute intensiv untersucht. Aufgrund ihrer geringen Partikelgröße unterscheiden sich die Eigenschaften dieser nanokristallinen Materialien, auch *Nanokristalle* oder *Nanopartikel* genannt, teilweise grundlegend von denen der entsprechenden Makrokristalle. Nanopartikel können aus Metallen, Halbleiter- und Isolatormaterialien aufgebaut sein.

Im Falle der *metallischen Nanopartikel* werden die optischen Eigenschaften durch kollektive Oszillationen der Leitungselektronen, bedingt durch die Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung, bestimmt, die man auch als *Plasmonen* bezeichnet. Das elektrische Feld der einfallenden Strahlung bewirkt die Bildung eines Dipolmoments in einem dieser Nanopartikel. Eine rückstellende Kraft versucht dabei, diesen Effekt zu kompensieren.^[1] Daraus resultiert die Resonanzwellenlänge, die von einer Reihe von Faktoren abhängig ist, wie z.B. der Partikelgröße und -form und der Art des umgebenden Mediums.^[2]

Bei Halbleiter-Nanomaterialien ist der so genannte *Größenquantisierungseffekt* von ausschlaggebender Bedeutung:

In einem halbleitenden Festkörper führt die große Anzahl von Atomen

zur Ausbildung von Bändern, dem Valenzband und dem Leitungsband, die durch eine energetische Lücke, die so genannte Bandlücke, voneinander getrennt sind. Bei 0 K ist das Valenzband mit Elektronen gefüllt, während das Leitungsband unbesetzt bleibt. Bei höheren Temperaturen können die Elektronen des Valenzbandes durch thermische Energie über die Bandlücke hinweg in das Leitungsband hinein angeregt werden. Das angeregte Elektron im Leitungsband bildet mit dem zurückgebliebenen, positiv geladenen Loch im Valenzband ein so genanntes „Elektron-Loch-Paar“. Bei ausreichender räumlicher Nähe können diese beiden Ladungsträger einen gebundenen Zustand ausbilden. Ein solches gebundenes Elektron-Loch-Paar, das ein dem Wasserstoffatom ähnliches System darstellt, dessen räumliche Ausdehnung durch einen Bohrschen Radius beschrieben werden kann, wird Wannier-Exciton genannt.

Unterschreitet die Größe von *Halbleiter-Nanokristalliten* („Quantum Dots“) den Bohrschen Radius der Wannier-Excitonen des entsprechenden nanokristallinen Materials, wird die Bewegung der Ladungsträger auf die drei Dimensionen des Partikels beschränkt. Quantenmechanisch entspricht diese Situation der des „Teilchens-im-Kasten“. In diesen Nanopartikeln sind also Elektron und Loch gezwungenermaßen näher beieinander als im makrokristallinen Festkörper. Deshalb ist die Coulomb-Wechselwirkung zwischen ihnen stärker und sie haben eine höhere kinetische Energie. Daraus resultiert, dass der erste excitonische Übergang bzw. die Bandlücke wächst, wenn der Partikelradius abnimmt. Aus diesem Grund ist es möglich durch entsprechende Anpassung der Partikelgröße, die Farbe des Lumineszenzlichtes zu variieren.^[3]

Bei den *Isolator-Nanopartikeln* spielt die Größe der Partikel vor allem in der Hinsicht eine Rolle, dass sich bei kleineren Partikeln relativ betrach-

tet mehr Atome bzw. Ionen auf deren Oberfläche befinden. Das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen steigt mit abnehmender Partikelgröße. Die Oberflächenatome bzw. -ionen besitzen zum einen eine höhere potentielle Energie, zum anderen können auf der Oberfläche verstärkt Defekte auftreten (traps), die zu einer Löschung der Lumineszenz führen können. Der Anteil der Atome bzw. Ionen, die sich auf der Oberfläche der einzelnen Nanopartikel befinden, läßt sich leicht aus dem Verhältnis von Kugelvolumen zu Kugeloberfläche berechnen. Bei 50 nm großen kugelförmigen Partikeln befinden sich ungefähr 3% der Atome an der Oberfläche, bei 5 nm großen Partikeln steigt dieser Wert schon auf 25 - 30% und bei einer Größe von 2,5 nm liegt der Wert sogar bei 45 - 50%, wenn man als zur Oberfläche gehörig das Volumen der äußeren Kugelschale mit einer Dicke von ungefähr 0,25 nm zugrunde legt.

Lanthanoidendotierte kristalline und amorphe Substanzen spielen als makrokristalline Materialien eine entscheidende Rolle in der Beleuchtungs-, Display- und Festkörperlaser-Technik.^[4,5] Viele dieser Materialien, die sowohl schmale Emissionsbanden als auch Lumineszenzlebensdauern im Bereich einiger Millisekunden aufweisen^[6], zeigen nicht nur eine hohe Lumineszenzquantenausbeute, sondern auch Mehrfachemissionen, da normalerweise mehrere angeregte metastabile Zustände vorhanden sind.

In den letzten Jahren berichteten verschiedene Forschungsgruppen über die Dotierung von nanokristallinen Wirtsgittern mit Ionen der *f*-Elemente^[7-19]. Liganden-stabilisierte dotierte Nanopartikel, die in Mischungen koordinierender Lösungsmittel präpariert wurden, sind dabei von speziellem Interesse, da sie in gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich sind und folglich hohe kolloidale Löslichkeit in Flüssigkeiten mit Festkörpereigenschaften kombinieren, wie z.B. einer starren Kristallumgebung für die Dotierungsionen.^[7]

In vorhergehenden Arbeiten wurde gezeigt, dass liganden-stabilisierte Nanokristalle der Lanthanoidenphosphate mit engen Teilchengrößenverteilungen hergestellt werden können.^[7-9,19] Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten lanthanoidendotierten Nanopartikel gehören zu den Isolatoren.

Da kolloidale Lösungen dieser Materialien häufig hohe Lumineszenzquantenausbeuten der Dotierungsionen^[7,8,19] zeigen, könnten solche nanokristallinen Systeme als aktive Komponenten in zukünftigen Elektrolumineszenz-Anwendungen, für die Markierung von Biomolekülen oder zur Signalverstärkung in Faseroptikkabeln Verwendung finden.^[8,19,20]

Außerdem wurde kürzlich in Er^{3+} -dotierten Y_2O_3 -Nanopartikeln ein ungewöhnlicher Effekt beobachtet, der direkt mit der geringen Größe der Kristalle zusammenhängen soll^[21]: Aufgrund der Abwesenheit niederenergetischer Phononenmoden in einem kugelförmigen Partikel sollte die strahlungslose Relaxation zwischen den Kristallfeldniveaus der Er^{3+} -Ionen in Nanokristallen deutlich verringert sein (wogegen der Effekt auf höherenergetische Phononenübergänge vernachlässigbar ist). Zusätzlich wird es durch die Verbreiterung der Absorptionsbande der Er^{3+} -Ionen, die sich an der Oberfläche der Partikel befinden, ermöglicht, diese Ionen (an Defektplätzen) und diejenigen, die sich auf intrinsischen Gitterplätzen befinden, gleichzeitig anzuregen. Aus den kombinierten Anregungs- und Relaxationsprozessen an den verschiedenen Gitterplätzen resultiert, dass sich die Er^{3+} -Population in den oberen Kristallfeldniveaus des Grundzustandes anreichert, da es für diese Zustände keine Möglichkeit zur Relaxation gibt; die optischen Übergänge sind quantenmechanisch (durch Auswahlregeln) verboten und entsprechende niederenergetische Phononenübergänge sind nicht vorhanden. Experimentell findet man tatsächlich, dass die Intensität dieser so genannten „hot bands“ bei Temperaturen unterhalb von 7 K stark ansteigt.^[22] Die Richtigkeit die-

ser Erklärung sollte sich interessanterweise mit denjenigen in dieser Arbeit vorgestellten Nanokristallen in zukünftigen Arbeiten überprüfen lassen, auf deren Oberfläche sich keine Dotierungsionen befinden.

Kapitel 2

Theorie

2.1 Synthese von Nanopartikeln

Für die Synthese von Nanopartikeln gibt es zwei grundsätzlich verschiedene Methoden. Entweder wird von einem makrokristallinen Material ausgegangen und dessen Partikelgröße meist mittels physikalischer Methoden zu Nanomaterialien „verkleinert“ (*Top-Down*) oder die Nanopartikel werden auf chemischem Wege aus molekularen Ausgangsverbindungen („Monomer“, Precursor) aufgebaut (*Bottom-Up*). Die im Laufe dieser Arbeit untersuchten Nanopartikel wurden nach letzterer Methode in Lösung synthetisiert.

Diese Art der Synthese von Nanopartikeln kann aus zwei Vorgängen zusammengesetzt gesehen werden. Zunächst müssen sich Kristallisationskeime bilden, die dann im weiteren Verlauf durch Anlagerung von Monomeren zu den Nanopartikeln wachsen. Während dieser Wachstumsphase konkurrieren die einzelnen Keime um die sich noch in der Reaktionsmischung befindende, begrenzte Menge an Monomeren.^[23] In Gegenwart von größeren Mengen an nicht umgesetztem Monomer (also hoher Übersättigung) wachsen die mittelgroßen Partikel deutlich schneller, als die größeren, während sich die kleinen

auflösen, siehe Abb. 2.1. Dies bewirkt eine Fokussierung der Größenverteilung, die Partikel erhalten so alle in etwa die gleiche Größe.^[24]

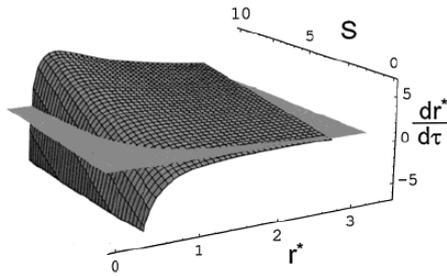


Abbildung 2.1: Abhängigkeit der Wachstumsrate $\frac{dr^*}{dt}$ vom Partikelradius r^* und der Monomer-Übersättigung S nach Talapin et al.^[24]

während die größeren wachsen. Allerdings fehlt bei geringer Übersättigung S ein (positives) Geschwindigkeitsmaximum für eine bestimmte Teilchengröße. Unter diesen Bedingungen kommt deshalb keine Fokussierung der Größenverteilung zustande, sondern eine allmähliche Verbreiterung.

Nach dem Verbrauch der ursprünglich eingesetzten Monomere können die Partikel nur durch Austausch von Monomeren wachsen. Dieser Vorgang wird „Ostwald-Reifung“ genannt. Die Konzentration und damit auch die Übersättigung S an freien Monomeren ist dabei naturgemäß gering. Wie Abb. 2.1 zeigt, lösen sich auch dabei die kleineren Partikel auf,

2.2 Dotierte Nanopartikel

Der Einbau der Dotierungsionen in das Wirtsgitter der Nanokristalle und ihre Verteilung innerhalb dieser Kristalle wurde bereits in etlichen Publikationen diskutiert. Im Falle von CdS:Er³⁺-Nanokristallen wurde beobachtet, dass die Dotierungsionen hauptsächlich auf der Oberfläche der Nanopartikel abgelagert werden.^[15] Mangan-Ionen konnten erfolgreich in das Kristallgitter der CdSe-Nanokristalle dotiert werden, die dann eine erhöhte Mangankonzentration nahe der Partikeloberfläche zeigen.^[25] Eine starke Oberflächenanreicherung der Dotierungsionen wurde auch in SnO₂:Sb-Nanopartikeln festgestellt,

die von der Antimonquelle abhängt, die für die Synthese verwendet wird.^[26]

Im Allgemeinen verlangt das funktionelle Dotieren von Nanomaterialien, dass die Dotierungsionen Metallionen des Wirtsgitters ersetzen, d.h. dass sie Gitterplätze des Metallionen des Wirtsgitters einnehmen. Um letzteres nachzuweisen, wird eine lokale Struktursonde benötigt, die Informationen über die Geometrie oder das Kristallfeld in der Umgebung der Dotierungsionen bereitstellt.^[12] Eine solche Struktursonde stellt das Eu^{3+} -Ion dar, das ein Lumineszenz-Linienspektrum zeigt, das sehr empfindlich auf die Symmetrie und die Bindungslängen der entsprechenden Gitterplätze reagiert.

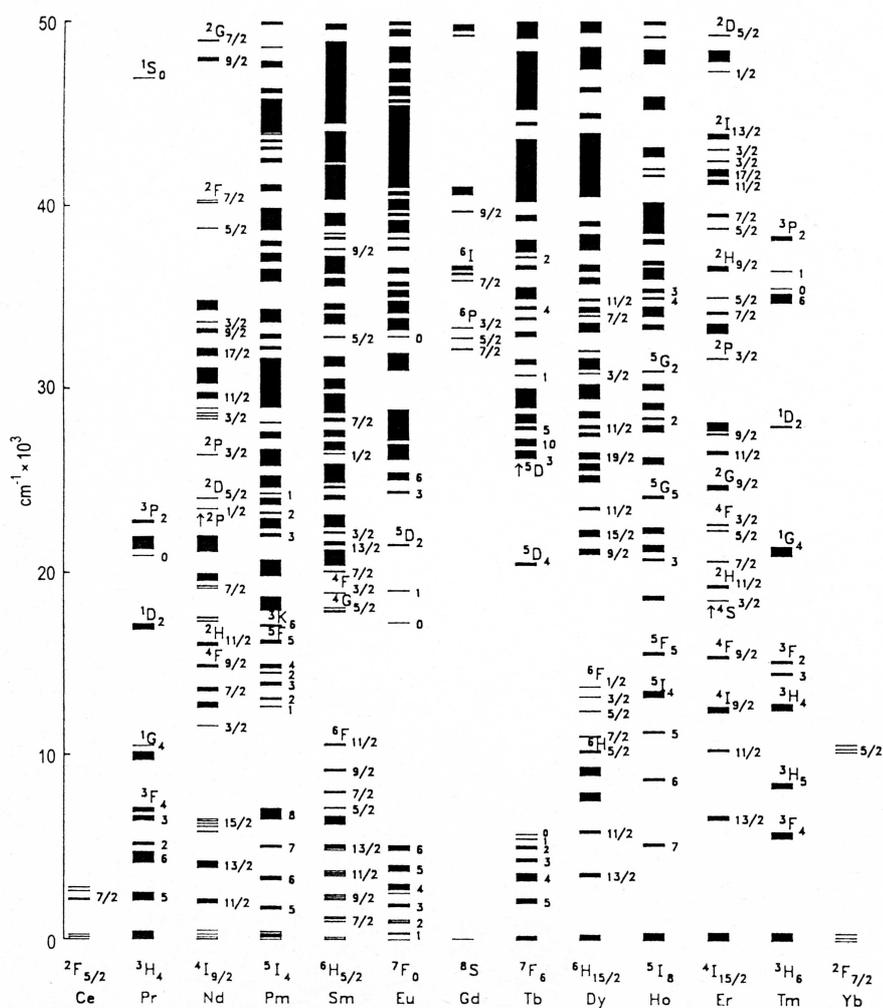
In früheren Veröffentlichungen wurde bereits gezeigt, dass Eu^{3+} -dotierte YVO_4 - und LaPO_4 -Nanopartikel Lumineszenzspektren zeigen, die denen der entsprechenden makrokristallinen Materialien gleichen.^[13,17,27,28] Dies deutet darauf hin, dass die meisten Dotierungsionen die gleichen Gitterplätze besetzen wie im makrokristallinen Material und dies trotz der geringen Partikelgröße von etwa 5 nm und der vergleichsweise geringen Temperatur, bei der die Nanopartikel gewachsen sind. Dies war ein überraschendes Ergebnis, da für ein 5 nm Partikel bei rein zufälliger Verteilung der Dotierungsionen für etwa 25 bis 30 % der Eu^{3+} -Ionen zu erwarten wäre, dass sie Gitterplätze an der Partikeloberfläche besetzen würden. Folglich sind die Eu^{3+} -Ionen in diesen Partikeln entweder verstärkt auf Gitterplätzen im Zentrum der Nanopartikel zu finden oder die Emission der Eu^{3+} -Ionen auf Oberflächenplätzen ist teilweise gelöscht und durch eine inhomogene Verbreiterung der Lumineszenzlinien verdeckt. Tatsächlich konnte kürzlich gezeigt werden, dass in unseren Nanopartikeln zusätzliche Eu^{3+} -Gitterplätze existieren.^[29]

In der hier präsentierten Arbeit wurde die sogenannte „luminescence line-narrowing“ Technik genutzt, um Eu^{3+} -Ionen in den europiumdotierten Nanokristallen mit einem abstimmbaren schmalbandigen Lasersystem anzuregen.

Die Methode erlaubt es, Eu^{3+} -Ionen auf unterschiedlichen Gitterplätzen selektiv anzuregen und durch ihre Lumineszenzspektren zu unterscheiden. Das Eu^{3+} -Ion wurde bereits vielfach als Struktursonde für eine Reihe Materialien genutzt, unter anderem für nanokristallines $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, da sein Lumineszenzspektrum aus scharfen Linien besteht und die Aufspaltung und die Intensität dieser Linien vom Kristallfeld am entsprechenden Gitterplatz abhängen. Da das Spektrum nur von den ersten zwei oder drei Koordinationsschalen um die Eu^{3+} -Ionen beeinflusst wird, kann es schwierig oder sogar unmöglich sein, festzulegen, wo in der Probe sich diese Eu^{3+} -Plätze befinden. Um diese Schwierigkeit zu umgehen wird hier eine kürzlich entwickelte Synthesetechnik genutzt, die es erlaubt, Hüllen von undotiertem LaPO_4 epitaktisch um die dotierten LaPO_4 -Nanopartikel wachsen zu lassen. Durch Analyse der Beeinflussung der Lumineszenzspektren durch die Anwesenheit einer Hülle ist es möglich, jedes Spektrum einem Eu^{3+} -Gitterplatz im Inneren oder an der Oberfläche der Nanopartikel zuzuordnen.

2.3 Dreiwertige Ionen der Seltenerdmetalle

Seltenerd- bzw. *Lanthanoidenionen* sind durch eine nicht vollständig gefüllte $4f$ -Schale charakterisiert. Die $4f$ -Orbitale liegen im Inneren der Ionen und sind gegen die Umgebung durch die gefüllten $5s^2$ - und $5p^6$ -Orbitale abgeschirmt. Aus diesem Grunde ist der Einfluss des Wirtsgitters auf die optischen Übergänge innerhalb der $4f^n$ -Konfiguration klein.^[31] In Abb. 2.2 ist der wesentliche Teil der verschiedenen Energieniveaus der trivalenten Ionen dargestellt, die sich aus der $4f^n$ -Konfiguration als Funktion von n ergeben. Die Dicke der Balken in Abb. 2.2 entspricht der Größe der Kristallfeldaufspaltung, die im Vergleich mit derjenigen der Übergangsmetalle sehr klein



erscheint.

Optische Übergänge innerhalb der f -Elektronenzustände sind durch die Paritätsauswahlregel verboten. Deshalb ist die Farbe der Seltenerdoxide fast immer weiß, obwohl einige Übergänge im sichtbaren Bereich liegen. Einzig Nd_2O_3 ist mit seinem matten Violett deutlich gefärbt. Die dunklen Farben der kommerziellen Praseodym- und Terbiumoxide entsteht durch die gleichzeitige Anwesenheit von trivalenten und tetravalenten Ionen.

Die Paritätsauswahlregel kann allerdings gelockert werden. Im Gegensatz zu den Übergangsmetallen haben bei den Lanthanoiden Schwingungen der Festkörperatome dabei aber nur einen geringen Einfluss. Von größerer Bedeutung sind die ungeraden Komponenten des Kristallfelds, die auftreten, wenn das Seltenerdion einen kristallographischen Platz ohne Inversionssymmetrie besetzt. Diese ungeraden Komponenten bewirken, dass ein kleiner Beitrag einer Wellenfunktion entgegengesetzter Parität (wie z.B. $5d$) zu den $4f$ -Wellenfunktionen gemischt wird. Auf diese Weise erhalten die Übergänge innerhalb der $4f$ -Struktur zumindest ein wenig Intensität: Die (verbotenen) $4f$ - $4f$ -Übergänge „stehlen“ also ein wenig Intensität von den (erlaubten) $4f$ - $5d$ -Übergängen.

Wie in der Einleitung bereits erwähnt finden diverse lanthanoidendotierte Materialien verschiedene Anwendung als Leuchtstoffe. So wird makrokristallines LaPO_4 , dotiert mit 45 % Ce^{3+} - und 15 % Tb^{3+} -Ionen, z.B. als hocheffizienter Emitter von grünem Licht in Leuchtstoffröhren verwendet.^[32] Dieses Material ist selbst gegen die Quecksilber-Plasmaentladung stabil und bietet eine Lumineszenzquantenausbeute von 93 %.^[33] Kürzlich konnte gezeigt werden, dass die Quantenausbeute des entsprechenden Nanomaterials von 53 % auf 80 % gesteigert werden kann, indem eine Hülle aus reinem LaPO_4 um diese Partikel gewachsen wurde.^[34]

2.4 Nichtlineare Optik

Da viele der optischen Messungen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, unter Einsatz eines so genannten *optisch parametrischen Oszillators* (OPO) entstanden sind, soll in diesem Kapitel kurz auf dessen theoretische Funktionsweise eingegangen werden. Dazu ist ein kleiner Ausflug in das Gebiet der nichtlinearen Optik nötig.^[35,36]

Bei kleinen elektrischen Feldstärken \mathbf{E} der in einen Kristall einfallenden elektromagnetischen Wellen sind die Auslenkungen der Elektronen aus ihrer Ruhelage klein, und die Rückstellkräfte sind proportional zur Auslenkung (Hookescher Bereich). Durch die Auslenkung resultiert eine Polarisation \mathbf{P} , die im Bereich der linearen Optik linear von der Feldstärke \mathbf{E} abhängt:

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi_1 \mathbf{E} \quad (2.1)$$

wobei ε_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums darstellt und χ_1 die Suszeptibilität.

Bei größeren Feldstärken bzw. Lichtintensitäten kann der nichtlineare Bereich der Auslenkung realisiert werden. Für die nichtlineare Polarisation \mathbf{P} gilt, wenn man die lineare Polarisierbarkeit als ersten Term einer Taylor-Entwicklung ansieht:

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 [\chi_1 \mathbf{E} + (\chi_2 \mathbf{E}) \mathbf{E} + ((\chi_3 \mathbf{E}) \mathbf{E}) \mathbf{E} + \dots] \quad (2.2)$$

$$= \mathbf{P}_1(\omega) + \mathbf{P}_2(\omega) + \mathbf{P}_3(\omega) + \dots \quad (2.3)$$

wobei χ_n die Suszeptibilität und \mathbf{P}_n die Polarisation n -ter Ordnung darstellen.

Mit wachsendem n nimmt die Größe χ_n schnell ab, kann bei genügend großen Feldstärken \mathbf{E} aber eine wesentliche Rolle spielen. Bei den Phänomenen, die hier erwähnt werden, spricht man von Effekten zweiter Ordnung, d.h.

die Reihenentwicklung kann in guter Näherung nach dem Term der zweiten Ordnung abgebrochen werden.

2.4.1 Frequenzverdoppelung

Im Fall einer monochromatischen Welle mit der Frequenz $\omega = 2\pi\nu = 2\pi\frac{c}{\lambda}$, für die $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(\omega t)$ gilt, ergibt sich dann für die Polarisierbarkeit durch einfache Umformung¹:

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0[\chi_1 \mathbf{E}_0 \cos(\omega t) + (\chi_2 \mathbf{E}_0 \cos(\omega t)) \mathbf{E}_0 \cos(\omega t)] \quad (2.4)$$

$$= \varepsilon_0 \chi_1 \mathbf{E}_0 \cos(\omega t) + \frac{\varepsilon_0}{2} [(\chi_2 \mathbf{E}_0) \mathbf{E}_0 + (\chi_2 \mathbf{E}_0) \mathbf{E}_0 \cos(2\omega t)] \quad (2.5)$$

Für die nichtlineare Polarisation zweiter Ordnung $\mathbf{P}_2(\omega)$ gilt dann also folgendes:

$$\mathbf{P}_2(\omega) = \frac{\varepsilon_0}{2} [(\chi_2 \mathbf{E}_0) \mathbf{E}_0 + (\chi_2 \mathbf{E}_0) \mathbf{E}_0 \cos(2\omega t)] \quad (2.6)$$

Die schwingenden Dipole werden also wegen der nichtlinearen Polarisation zweiter Ordnung $\mathbf{P}_2(\omega)$ auch Licht mit der doppelten Frequenz (2ω) abstrahlen, man erhält also eine Frequenzverdoppelung. Dieser Vorgang wird auch als Erzeugung der zweiten Harmonischen bezeichnet.

2.4.2 Frequenzmischung

Werden in den nichtlinearen Kristall zwei verschiedene Felder $\mathbf{E}_1 = \mathbf{E}_{0,1} \cos(\omega_1 t)$ und $\mathbf{E}_2 = \mathbf{E}_{0,2} \cos(\omega_2 t)$ der Frequenzen ω_1 und ω_2 eingestrahlt, so können neben den jeweiligen Oberwellen mit den Frequenzen $2\omega_1$ und $2\omega_2$ durch die Frequenzverdoppelung auch die Summen- und Differenzterme ($\omega_1 \pm \omega_2$) entstehen. Dies ergibt sich wiederum aus der Polarisation zweiter

¹ $\cos \alpha \cos \beta = \frac{1}{2} [\cos(\alpha - \beta) + \cos(\alpha + \beta)]$

Ordnung:

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_2 &= \varepsilon_0 \chi_2 [\mathbf{E}_{0,1}^2 \cos^2(\omega_1 t) + \mathbf{E}_{0,2}^2 \cos^2(\omega_2 t) \\ &\quad + 2\mathbf{E}_{0,1} \mathbf{E}_{0,2} \cos(\omega_1 t) \cos(\omega_2 t)] \end{aligned} \quad (2.7)$$

$$\begin{aligned} &= \varepsilon_0 \chi_2 [\mathbf{E}_{0,1}^2 \cos^2(\omega_1 t) + \mathbf{E}_{0,2}^2 \cos^2(\omega_2 t) \\ &\quad + \mathbf{E}_{0,1} \mathbf{E}_{0,2} \cos((\omega_1 - \omega_2)t) + \mathbf{E}_{0,1} \mathbf{E}_{0,2} \cos((\omega_1 + \omega_2)t)] \end{aligned} \quad (2.8)$$

2.4.3 Optisch parametrischer Oszillator

Bei der Frequenzmischung entsteht aus zwei Photonen der Frequenzen ω_1 und ω_2 ein drittes neues mit der Frequenz $(\omega_1 + \omega_2)$ bzw. $(\omega_1 - \omega_2)$, doch auch der umgekehrte Prozess ist möglich, aus einem Photon können zwei neue entstehen. Bei diesem Vorgang, der als *optisch parametrischer Prozess* bezeichnet wird, zerfällt ein so genanntes Pumpphoton in ein Signal- und ein Hilfsphoton, unter Einhaltung der Energieerhaltung:

$$\hbar\omega_p = \hbar\omega_s + \hbar\omega_h \quad (2.9)$$

und der Impulserhaltung:

$$\mathbf{k}_p(\omega_p) = \mathbf{k}_s(\omega_s) + \mathbf{k}_h(\omega_h), \quad (2.10)$$

wobei \mathbf{k}_i die jeweilige Einfallsrichtung wiedergibt.

Praktisch erreicht man genügend hohe Intensitäten bei diesem Prozess nur in einem optischen Resonator. Dazu muss man mit einem nichtlinearen Kristall einen Resonator aufbauen, der als Resonanzfrequenz die Signal- und Hilfsfrequenz besitzt; um dies zu erreichen kann der Kristall z.B. auf beiden Seiten verspiegelt werden. Durch kontinuierliche Änderung des Brechungsindex des Kristalls kann der Oszillator durchgestimmt werden. Dies kann durch Änderung der Temperatur oder, wie in unserer Apparatur, durch Änderung

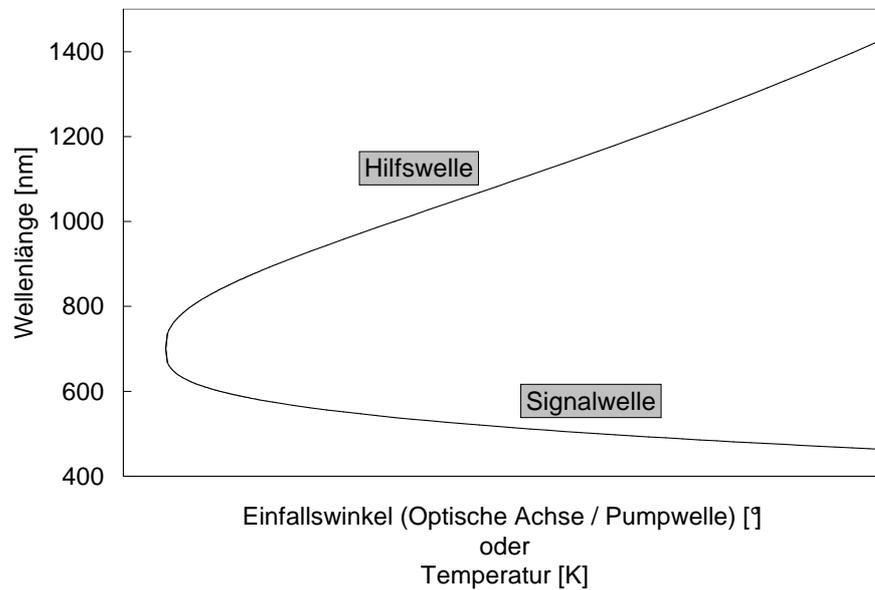


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Wellenlänge der in einem OPO entstehenden Signal- und Hilfswelle vom Einfallswinkel der Pumpwelle bzw. der Temperatur

des Einfallswinkels bewirkt werden. Diese Abhängigkeit der Wellenlängen der aus einem optisch parametrischen Prozess resultierenden Wellen ist in Abb. 2.3 skizziert.

2.5 Gitterplatzselektive Spektroskopie

Der im vorhergehenden Kapitel beschriebene OPO dient nun als extrem schmalbandige, abstimmbare Quelle des bei der hier beschriebenen gitterplatzselektiven Lumineszenzspektroskopie benötigten Anregungslichtes.

Die spektroskopischen Eigenschaften des Eu^{3+} -Ions werden durch die Übergänge zwischen seinen f -Elektronen-Energieniveaus bestimmt. Ein Ausschnitt des f -Elektronen-Energieniveauschemas des Eu^{3+} -Ions ist in Abb. 2.4 dargestellt, in der die übliche $^{2S+1}L_J$ Schreibweise für die Niveaus verwendet

wird; S , L und J bezeichnen jeweils die Spin-, Bahn- und Gesamtdrehimpuls-Quantenzahl. In der Abbildung sind nur das 5D_0 -Niveau und die 7F_J -Niveaus mit $J = 0, 1, 2, 3$ und 4 dargestellt.

Jeder dieser Zustände kann durch das Kristallfeld in bis zu maximal $2J + 1$ Unterzustände aufgespalten werden, wie auch in der Abbildung angedeutet. Lumineszenzübergänge werden zwischen dem 5D_0 -Niveau und jedem Unterniveau der 7F_J -Zustände beobachtet. Zur besseren Übersichtlichkeit sind nur einige dieser Übergänge in Abb. 2.4 als gestrichelte Pfeile dargestellt. Die rechte Seite der Abbildung zeigt das Eu^{3+} -Lumineszenzspektrum der $\text{LaPO}_4\cdot\text{Eu}^{3+}$ -Nanokristalle bei Raumtemperatur unter Anregung mit Licht der Wellenzahl 25445 cm^{-1} (393 nm). Dieses Spektrum wurde um 90° gedreht, um den Zusammenhang zwischen den f -Elektronen-Energieniveaus und den Lumineszenzlinien des Spektrums zu verdeutlichen. Da das Spektrum unter Anregung mit UV-Licht erfolgte, entspricht es der Gesamtemission aller Eu^{3+} -Ionen der Probe.

In den folgenden Kapiteln wird eine große Anzahl an Lumineszenzspektren gezeigt werden, in denen die Eu^{3+} -Ionen über den ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ -Übergang angeregt werden, der in Abb. 2.4 als durchgehender Pfeil eingezeichnet ist. Dieser ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ -Übergang besteht immer aus einer einzelnen Linie, da weder der 7F_0 - noch der 5D_0 -Zustand durch das Kristallfeld in Unterzustände aufgespalten werden können. Der Energieabstand zwischen beiden Zuständen hängt jedoch vom Kristallfeld des Eu^{3+} -Gitterplatzes ab; dies resultiert in einer inhomogenen Verbreiterung dieses Überganges durch die Überlagerung der verschiedenen Linien der unterschiedlichen Eu^{3+} -Gitterplätze, sofern diese in der Probe enthalten sein sollten. Die beobachtete Linienbreite des ${}^7F_0 \leftarrow {}^5D_0$ -Überganges in den Lumineszenzspektren der untersuchten Proben liegt bei mindestens 50 cm^{-1} , in einem Bereich von etwa 17250 cm^{-1} bis

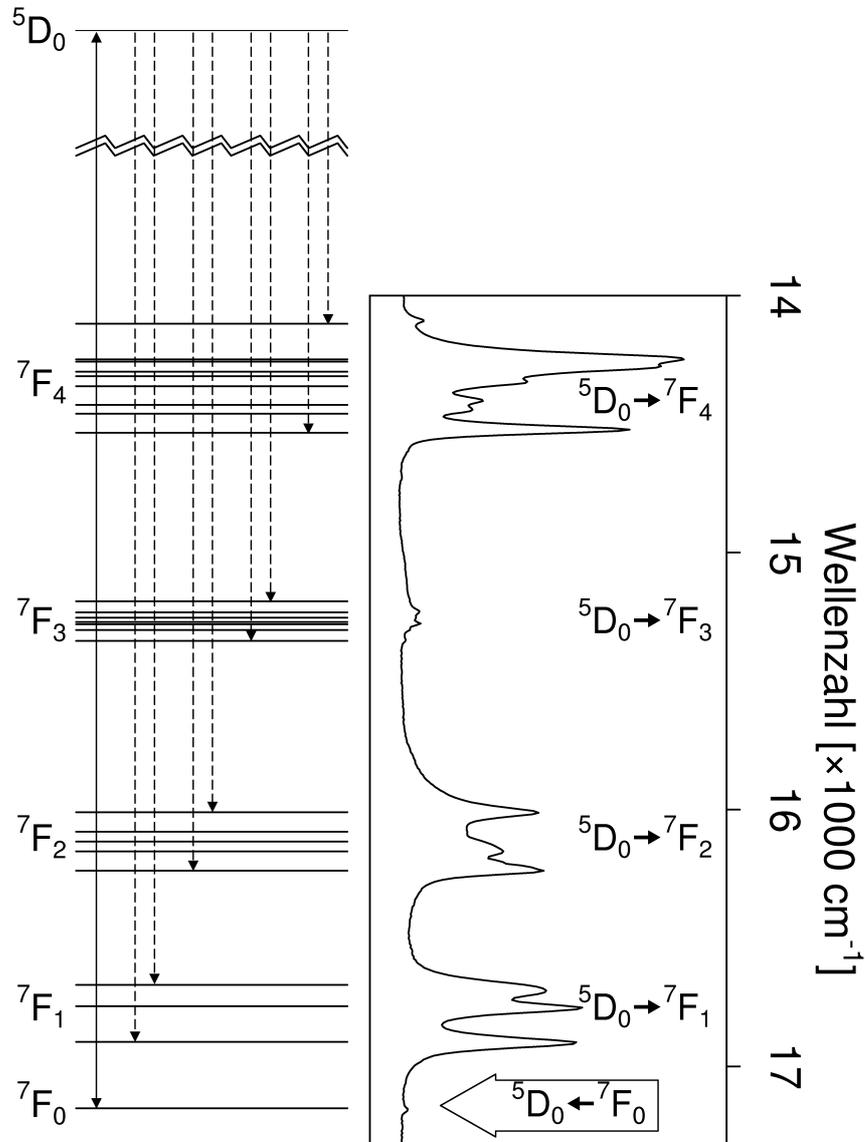


Abbildung 2.4: (links) Ein Ausschnitt des Energieniveauschemas eines Eu^{3+} -Ions. Jeder ${}^7\text{F}_J$ -Zustand ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) ist durch das Kristallfeld in bis zu $2J + 1$ Unterniveaus aufgespalten. Anregung in den ${}^5\text{D}_0$ -Zustand resultiert in der Emission von Lumineszenzlicht durch die Relaxation in alle diese Unterniveaus (wie es auch für einige Übergänge durch die gestrichelten Pfeile angedeutet ist). In der gitterplatzselektiven Spektroskopie werden die Eu^{3+} -Ionen über ihren ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ -Übergang angeregt (durchgehender Pfeil). (rechts) Das Eu^{3+} -Lumineszenzspektrum der $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ -Nanokristalle bei Raumtemperatur. Das Spektrum wurde um 90° gedreht und entspricht der kompletten Emission aller Eu^{3+} -Gitterplätze.

17300 cm^{-1} . Dies deutet tatsächlich auf die Anwesenheit einer Reihe unterschiedlicher Eu^{3+} -Gitterplätze in den Nanokristallen hin.

In der hier präsentierten Arbeit wurden die unterschiedlichen Eu^{3+} -Gitterplätze selektiv, unter Verwendung einer abstimmbaren Laserquelle mit sehr schmaler Laserlinienbreite von $< 0,1 \text{ cm}^{-1}$, angeregt und die Lumineszenzspektren jedes Platzes separat aufgenommen („gitterplatzselektive Spektroskopie“). Die in Kapitel 3.2 folgenden Abbildungen zeigen die Lumineszenzspektren getrockneter Nanopartikelpulver unter gitterplatzselektiver Anregung bei 30 K (Abb. 3.7 - 3.10). Jede Probe wurde bei sieben verschiedenen Anregungsenergien selektiv angeregt, die alle in der spektralen Region des inhomogen verbreiterten ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ -Übergangs liegen. Die resultierenden sieben Lumineszenzspektren sind in jeder Abbildung mit der entsprechenden Anregungsenergie, angegeben in Wellenzahlen über jedem Spektrum, dargestellt. Die Lumineszenzspektren aller Gitterplätze bestehen aus Lumineszenzlinien, die deutlich getrennte Gruppen bilden, wie auch im Spektrum in Abb. 2.4 gezeigt. Die Linien jeder Gruppe entsprechen den Übergängen vom ${}^5\text{D}_0$ -Zustand zu den Unterniveaus des ${}^7\text{F}_J$ -Zustands. Für $J = 1, 2, 3, 4$ liegen diese Übergänge im sichtbaren Spektralbereich. Genauer gesagt liegt der ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ -Übergang immer im Bereich von 14220 cm^{-1} bis 14720 cm^{-1} , der ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ -Übergang wird immer von 15390 cm^{-1} bis 15520 cm^{-1} , der ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ -Übergang von 16120 cm^{-1} bis 16430 cm^{-1} und der ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ -Übergang von 16760 cm^{-1} bis 17050 cm^{-1} beobachtet. Die Intensität und die Aufspaltung der Lumineszenzlinien jeder Gruppe sind jedoch für die unterschiedlichen Gitterplätze verschieden. Dieser Umstand rührt daher, dass das Kristallfeld jedes Gitterplatzes sowohl die Aufspaltung der ${}^7\text{F}_J$ -Niveaus als auch die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang vom ${}^5\text{D}_0$ -Niveau zum entsprechenden Unterniveau beeinflusst.

Kapitel 3

Ergebnisse und Diskussionen

3.1 Bezeichnung der verschiedenen Nanomaterialien

Alle in Rahmen dieser Arbeit untersuchten Nanokristalle sind vollständig löslich in organischen Lösungsmitteln und ergeben transparente kolloidale Lösungen. Folgende Abkürzungen werden für die verschiedenen Materialien im weiteren Text verwendet:

$\text{LnPO}_4\text{:RE}^{3+}$ steht für Lanthanoidenphosphat-Nanopartikel, die mit RE^{3+} -Ionen (einem anderen Lanthanoid) dotiert sind. Zusätzliche Hüllen um die Partikel werden durch einen dem Kernmaterial folgenden Schrägstrich und dem entsprechenden Hüllenmaterial gekennzeichnet, so steht z.B. $\text{CePO}_4 / \text{LaPO}_4$ für Cerphosphat-Kerne mit einer Lanthanphosphat-Hülle. Befindet sich nur relativ wenig zusätzliches Material auf der Oberfläche der Nanokristalle, das nicht für eine komplette, geschlossene Hülle ausreichen würde, so wird dies wie folgt gekennzeichnet: $\text{LnPO}_4 / \text{Oberflächen-RE}^{3+}$ oder auch verkürzt $\text{LnPO}_4 / \text{OF-RE}^{3+}$.

3.2 Eu^{3+} -dotierte Nanopartikel¹

Die Nanopartikel wurden mit einem Überschuss an Phosphorsäure in einer koordinierenden Lösungsmittelmischung hergestellt, wie in Kapitel 4.1.1 auf Seite 79 beschrieben.^[9] In allen Fällen deuteten die Ausbeuten nach der Synthese auf eine vollständige Umwandlung der Metall-Ionen in Metall-Phosphat-Nanopartikel hin.

3.2.1 Charakterisierung der Nanopartikel

Es wurden von allen synthetisierten Nanomaterialien Röntgendiffraktogramme (XRD) aufgenommen, die zum einen eine Aussage über die Kristallstruktur erlauben und es zum anderen ermöglichen, mittels der Debye-Scherrer-Formel mittlere Teilchengrößen zu bestimmen.

In Abb. 3.1 sind die Röntgen-Pulver-Diffraktogramme aller in diesem Kapitel untersuchter Nanomaterialien zusammengefasst. Für alle Systeme, ausgenommen die „kleinen“ EuPO_4 -Partikel (Abb. 3.1 (c)), sind die Röntgendiffraktogramme den kürzlich veröffentlichten der $\text{CePO}_4:\text{Tb}^{3+}$ -Nanopartikel und der $\text{CePO}_4:\text{Tb}^{3+}$ / LaPO_4 -Kern/Schale-Nanopartikel sehr ähnlich.^[34] Die Positionen der Reflexe und deren Intensitäten stimmen mit den Literaturwerten der entsprechenden makrokristallinen EuPO_4 - und LaPO_4 -Kristalle überein, die beide in der monoklinen Monazitphase kristallisieren (Abb. 3.1 (a) und (d)).^[9] Beim Vergleich der gemessenen Reflexpositionen der dotierten Nanopartikel mit denen des entsprechenden undotierten makrokristallinen Materials ist eine sehr schwache Verschiebung der Reflexe des jeweiligen Diffrak-

¹Die in diesem Kapitel beschriebene Arbeit wurde veröffentlicht: O. Lehmann, K. Kömpe, M. Haase “Synthesis of Eu^{3+} -Doped Core- and Core/Shell-Nanoparticles and Direct Spectroscopic Identification of Dopant Sites at the Surface and in the Interior of the Particles” J. Am. Chem. Soc. **2004**, 126, 14935

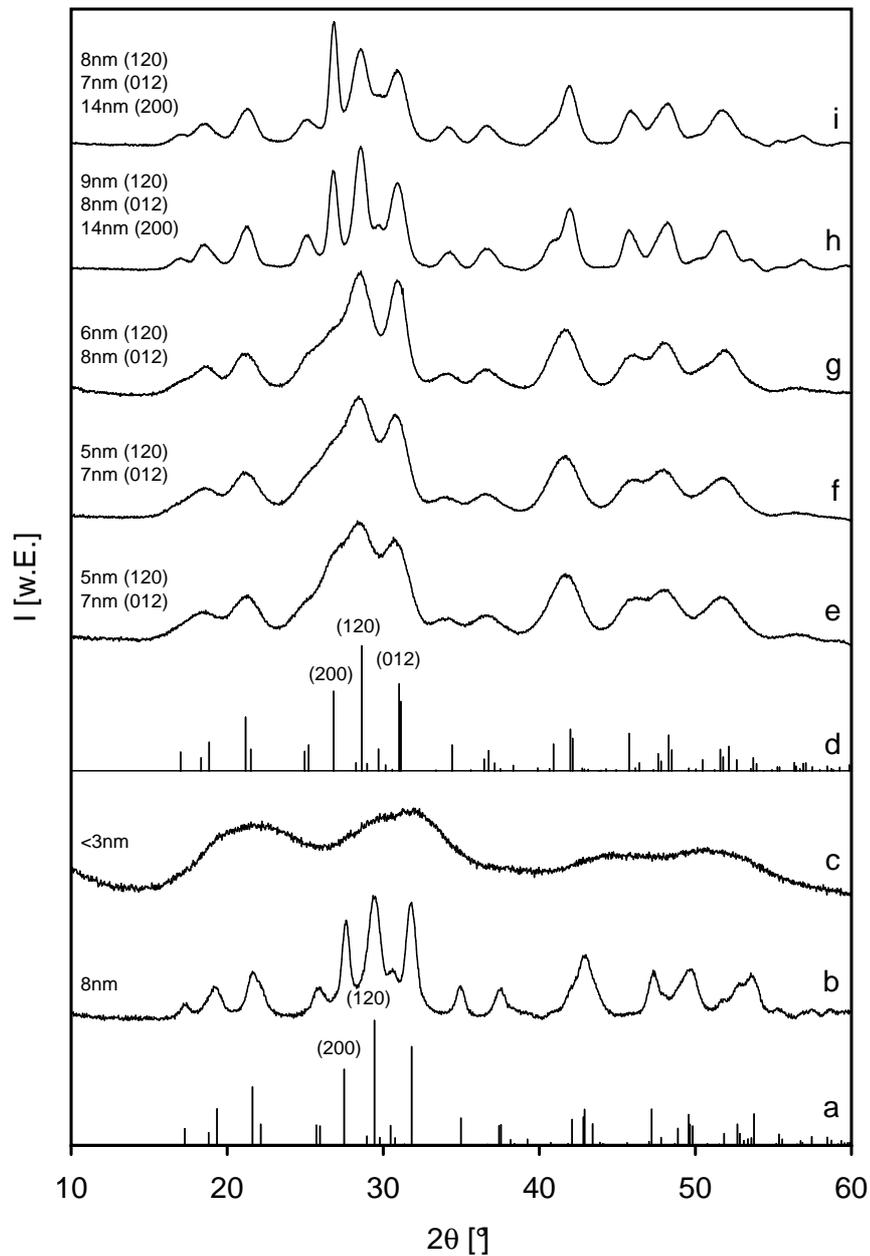


Abbildung 3.1: Röntgendiffraktogramme der verschiedenen Nanopartikel mit den entsprechenden Partikeldurchmessern (auf der linken Seite). (a) Linienpositionen des monoklinen Monazitgitters des EuPO_4 [PDF 83-0656], (b) „großes“ EuPO_4 , (c) „kleines“ EuPO_4 , (d) Linienpositionen des monoklinen Monazitgitters des LaPO_4 [PDF 84-0600], (e) $\text{LaPO}_4 / \text{OF-Eu}^{3+}$, (f) $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}(1\%)$, (g) $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}(5\%)$, (h) $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}(1\%) / \text{LaPO}_4$, (i) $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}(5\%) / \text{LaPO}_4$

togramms zu erwarten, da der Ionenradius des Eu^{3+} -Ions etwa 7% kleiner als der des La^{3+} -Ions ausfällt. Diese Verschiebung kann jedoch in den vorliegenden Proben nicht beobachtet werden, weil die Europium-Konzentration zum einen ziemlich niedrig ist und die Reflexe zum anderen durch die geringe Kristallitgröße stark verbreitert erscheinen. Die schmalsten Linien werden dabei, wie zu erwarten, bei den Kern/Schale-Partikeln beobachtet, d.h. $\text{LaPO}_4\cdot\text{Eu}^{3+}(1\%) / \text{LaPO}_4$ (Abb. 3.1 (h)) und $\text{LaPO}_4\cdot\text{Eu}^{3+}(5\%) / \text{LaPO}_4$ (Abb. 3.1 (i)), bei denen eine Schale eines Materials mit nahezu identischen Gitterkonstanten die Größe der Kerne deutlich erhöht.

Die Größe der Partikel kann, wie bereits erwähnt, mit Hilfe der Debye-Scherrer-Formel abgeschätzt werden. Dies liefert mittlere Partikeldurchmesser von ca. 8 nm für die „großen“ EuPO_4 -Partikel (Abb. 3.1 (b)). Das Diffraktogramm der „kleinen“ EuPO_4 Nanopartikel ist nicht auswertbar, da die Reflexe aufgrund der geringen Partikelgröße so stark verbreitert sind, dass keine Zuordnung der einzelnen Reflexe mehr möglich ist. Für GdPO_4 -Nanopartikel, die unter ähnlichen Bedingungen hergestellt wurden, wurde in früheren Arbeiten ein sehr ähnliches Diffraktogramm gefunden.^[9] Die Partikelgrößen dieser Nanokristalle wurde mittels Kleinwinkel-Röntgenstreuung (SAXS, small-angle X-ray scattering) zu 2,6 nm bestimmt. In der Tat deuten Lichtstreuungsmessungen darauf hin, dass die hier vorliegenden „kleinen“ EuPO_4 -Partikel einen mittleren Durchmesser von unter 3,4 nm besitzen. Weil letztere Technik den Beitrag der Ligandehülle zur Partikelgröße ignoriert, man hier also den hydrodynamischen mit dem kristallinen Radius vergleicht, ist dieser Wert im Einklang mit dem größeren Wert, der über die dynamische Lichtstreuung bestimmt wurde.

Im Falle der $\text{LaPO}_4\cdot\text{Eu}^{3+}$ - (Abb. 3.1 (f), (g)) und der $\text{LaPO}_4 / \text{OF-Eu}^{3+}$ -Partikel (Abb. 3.1 (e)) wurden mittlere Durchmesser von 6 nm bestimmt.

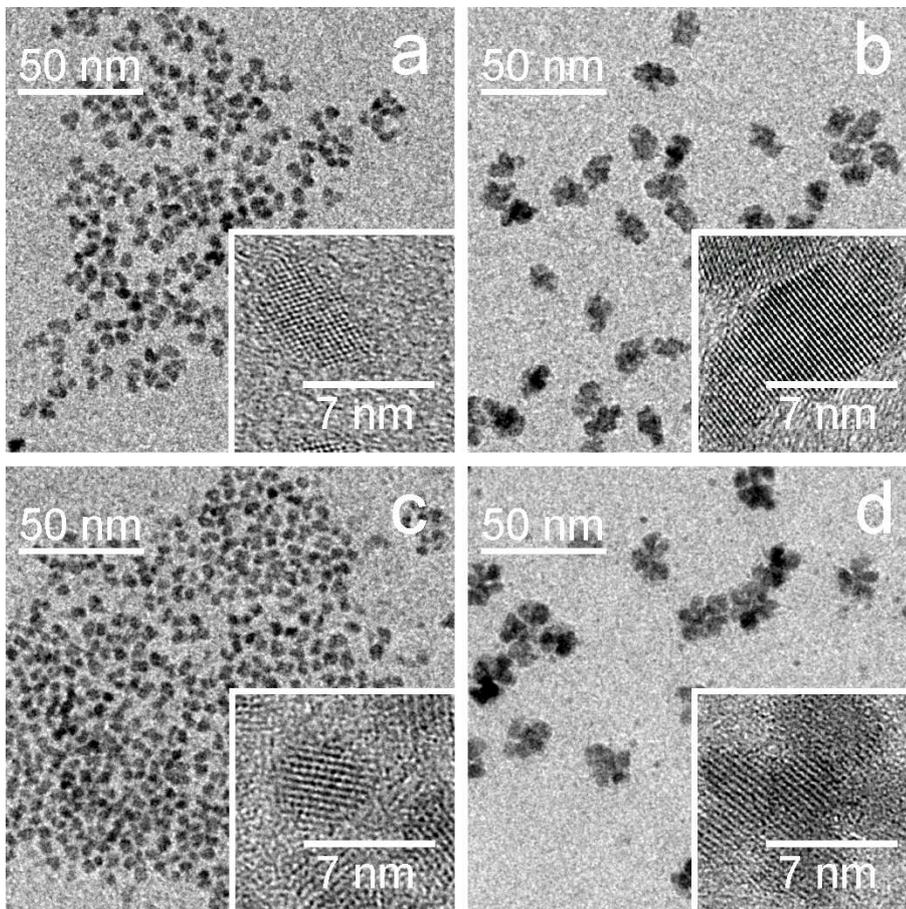


Abbildung 3.2: Transmissionselektronenmikroskop-Bilder (TEM) der (a) $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}(1\%)$ -Partikel, (b) $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}(1\%) / \text{LaPO}_4$ -Kern/Schale-Partikel, (c) $\text{LaPO}_4 / \text{OF-Eu}^{3+}$ -Partikel und der (d) „großen“ EuPO_4 -Partikel. Einschübe: hochauflösende Bilder

Wie im Falle der $\text{CePO}_4:\text{Tb}^{3+} / \text{LaPO}_4$ -Kern/Schale-Partikel wird auch bei den LaPO_4 -Kern/Schale-Systemen eine leichte Anisotropie der Reflexbreiten beobachtet. Insbesondere der (200) Reflex stellt sich schmäler dar als z.B. der (012) oder der (120) Reflex. Dies deutet auf eine leichte Elongation in (100) Richtung hin. Eine Analyse der Reflexbreiten liefert für die Kern/Schale-Partikel (Abb. 3.1 (h), (i)) Partikeldimensionen von etwa 14 nm in der Länge und ca. 8 nm in der Breite. Weitere Ergebnisse der Analyse der Reflexbreiten

sind in Abb. 3.1 an den entsprechenden Diffraktogrammen zu finden.

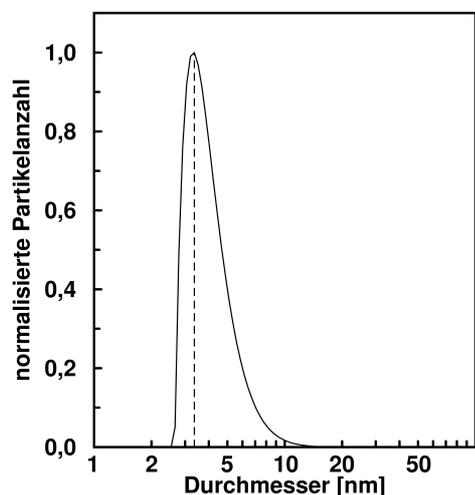


Abbildung 3.3: Größenverteilung der kleinen EuPO_4 Nanopartikel, bestimmt mittels dynamischer Lichtstreuung

mit den bereits besprochenen XRD-Daten und zeigt, dass die Anlagerung der Eu^{3+} -Ionen (d.h. 5 mol-% in Bezug auf den Lanthangehalt) auf der Oberfläche der LaPO_4 / OF- Eu^{3+} -Nanokristalle keine signifikante Vergrößerung der Partikeldurchmessers der LaPO_4 -Kerns nach sich zieht. Im Gegensatz dazu ist die Größe der $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ / LaPO_4 -Kern/Schale-Partikel (b) deutlich erhöht, wenn man mit dem Durchmesser der $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ -Nanopartikel (a) vergleicht, die das Kernmaterial darstellen, da eine große Menge an Lanthan- und Phosphationen für das Schalenwachstum eingesetzt wurde (dreimal soviel La^{3+} -Ionen, wie in Form der Kerne vorlagen, siehe auch im Kapitel 4 ab Seite 79). Die Kern/Schale-Partikel sind nicht sonderlich einheitlich in ihrer Form und die meisten von ihnen erscheinen elongiert. Sie sind im Mittel etwa 14 nm lang und 8 nm breit.

Die „großen“ EuPO_4 -Nanopartikel, die in Abb. 3.2 (d) zu sehen sind, zei-

Abb. 3.2 zeigt neben Übersichts- auch hochauflösende TEM-Bilder (Transmissionselektronenmikroskopie) der $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (1%)-Nanopartikel (a), der $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (1%) / LaPO_4 -Kern/Schale-Partikel (b), der LaPO_4 / OF- Eu^{3+} -Partikel (c) und der „großen“ EuPO_4 -Nanopartikel (d). Die $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (a) und die LaPO_4 / OF- Eu^{3+} -Nanopartikel (c) weisen eine enge Größenverteilung und einen mittleren Partikeldurchmesser von 6 nm auf. Dieser Wert ist in Übereinstimmung

gen bei der Synthese im Unterschied zu den LaPO_4 -Nanopartikeln ein Wachstum, das von Agglomeration und dem teilweisen Zusammenschluss einzelner nanokristalliner Domänen begleitet wird, wie schon früher beschrieben.^[9] Dies kann man auch deutlich in der Abbildung erkennen. Da das Reaktionsgemisch bei der hier verwendeten Synthese nicht so lange erhitzt wurde, blieben die Agglomerate relativ klein und führten nicht zum „Ausfallen“ aus der Lösung. Im Gegensatz zu den „kleinen“ EuPO_4 -Partikeln zeigen die großen Partikel klar die gleiche Monazit-Phase wie das makrokristalline EuPO_4 (Abb. 3.1 (a)).

Die „kleinen“ EuPO_4 -Nanopartikel sind sowohl für die Aufnahme auswertbarer Röntgendiffraktogramme zu klein (Abb. 3.1 (b)) als auch für die Aufnahme hochwertiger TEM-Bilder.

3.2.2 Unterscheidung der Gitterplätze in den Nanopartikeln mittels optischer Spektroskopie

In den folgenden Abschnitten soll nun auf die Untersuchung der verschiedenen Eu^{3+} -dotierten LaPO_4 -Nanopartikel und reinen EuPO_4 -Partikel mittels der in Kapitel 2.5 ab Seite 24 beschriebenen Methode der gitterplatzselektiven Spektroskopie genauer eingegangen werden.

$\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ -Nanopartikel mit 1% und mit 5% Europiumgehalt

Die gitterplatzselektive Anregung der einfachen $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ -Nanopartikel, dotiert mit 1% bzw. mit 5% Europiumionen, zeigt verschiedene Emissionsspektren über einen relativ weiten Bereich der Anregungsenergie, die in den Abbildungen 3.4 bzw. 3.5 dargestellt sind. Ein einzelnes Spektrum (unter Anregung bei 17286 cm^{-1}) sticht dabei jeweils durch die mit Abstand größte Intensität deutlich hervor. Dieses Spektrum ist in den beiden Abbildungen

3.4 und 3.5 gegenüber allen anderen Spektren jeweils auf $1/5$ seiner Intensität reduziert, um die schwächeren Spektren besser erkennen zu können. Ein Vergleich dieses Hauptspektrums mit denen von Dexpert-Ghys et al.^[38] für das makrokristalline Material angegebenen zeigt, dass dieser Gitterplatz auch dort beobachtet wurde und als „M-site“ bezeichnet wird. Die beiden, in der Literatur als „L-“ und „H-site“ bezeichneten, weiteren Gitterplätze sind nur zu erahnen (unter Anregung bei 17279 cm^{-1} und 17294 cm^{-1}) und scheinen von einem oder mehreren anderen Spektren stark überlagert zu werden. Bedingt durch diese starke Überlagerung sind auch kaum Unterschiede zwischen den einander entsprechenden Spektren der in unterschiedlichem Maße dotierten Nanopartikel auszumachen. Auch der Hauptgitterplatz scheint von einem zusätzlichen Spektrum überlagert, dies fällt allerdings durch die sehr hohe Lumineszenzintensität der Europiumionen auf diesen Plätzen deutlich weniger ins Gewicht.

Es scheint also so, dass die vom makrokristallinen Material bekannten Gitterplätze auch im nanokristallinen Material noch vorhanden sind. Allerdings treten zusätzlich zu diesen noch weitere Plätze auf, die relativ breite Signale in den Spektren besitzen und über einen weiten energetischen Bereich angeregt werden können. Die Frage, die sich nun stellt, ist die, woher diese zusätzlichen Spektren kommen, d.h. welche zusätzlichen Gitterplätze in den Nanopartikeln möglich sind. Die Vermutung liegt nahe, dass es sich zumindest zum Teil um Europiumionen auf Oberflächenplätzen handelt (wie bereits erwähnt ist das Verhältnis von Oberflächen- zu Kernplätzen in Nanopartikeln sehr hoch und sinkt mit zunehmender Partikelgröße). Um diese Annahme zu überprüfen, wurden zunächst Nanokristalle aus reinem LaPO_4 hergestellt und auf deren Oberfläche eine kleine Menge Eu^{3+} -Ionen aufgebracht.

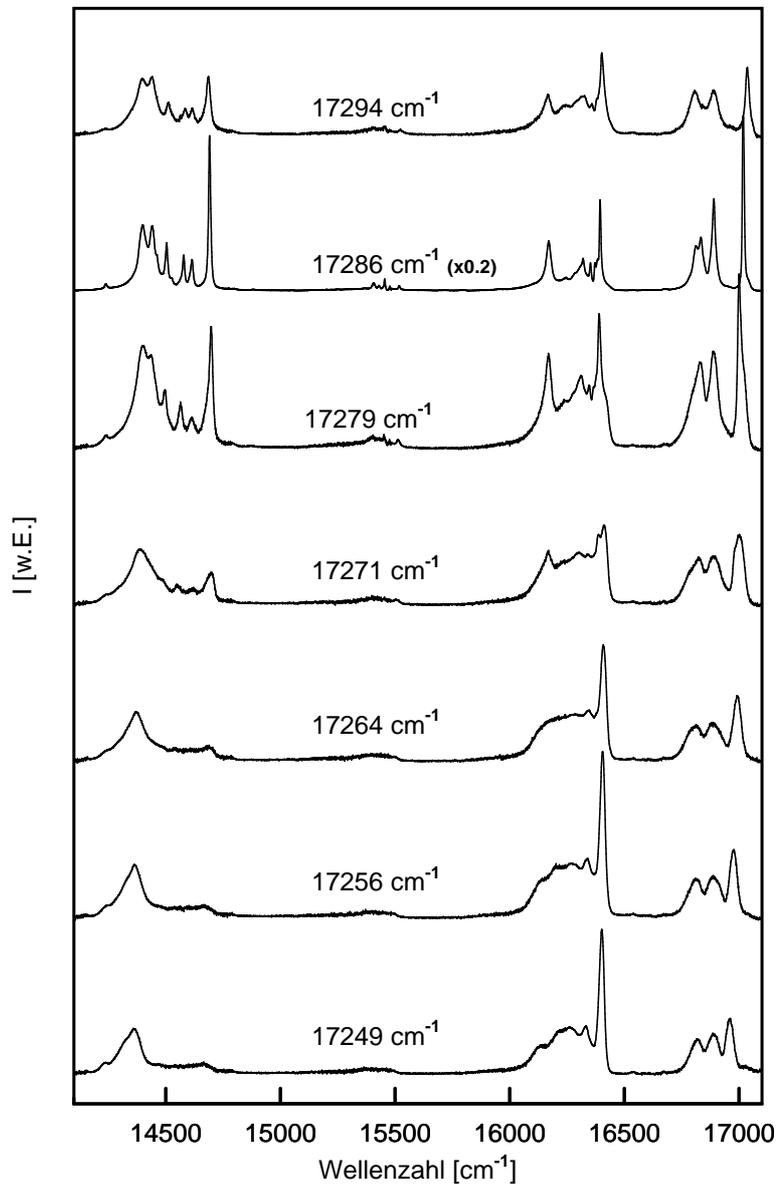


Abbildung 3.4: Gitterplatzselektive Lumineszenzspektren der $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}(1\%)$ -Partikel ohne zusätzliche Schale, angeregt bei 30 K. Die Wellenzahl des anregenden Lichts ist an jedem Spektrum angegeben. Die Partikel zeigen im Vergleich mit dem entsprechenden makrokristallinen Material^[38] Spektren zusätzlicher Eu^{3+} -Gitterplätze über den gesamten Anregungsbereich.

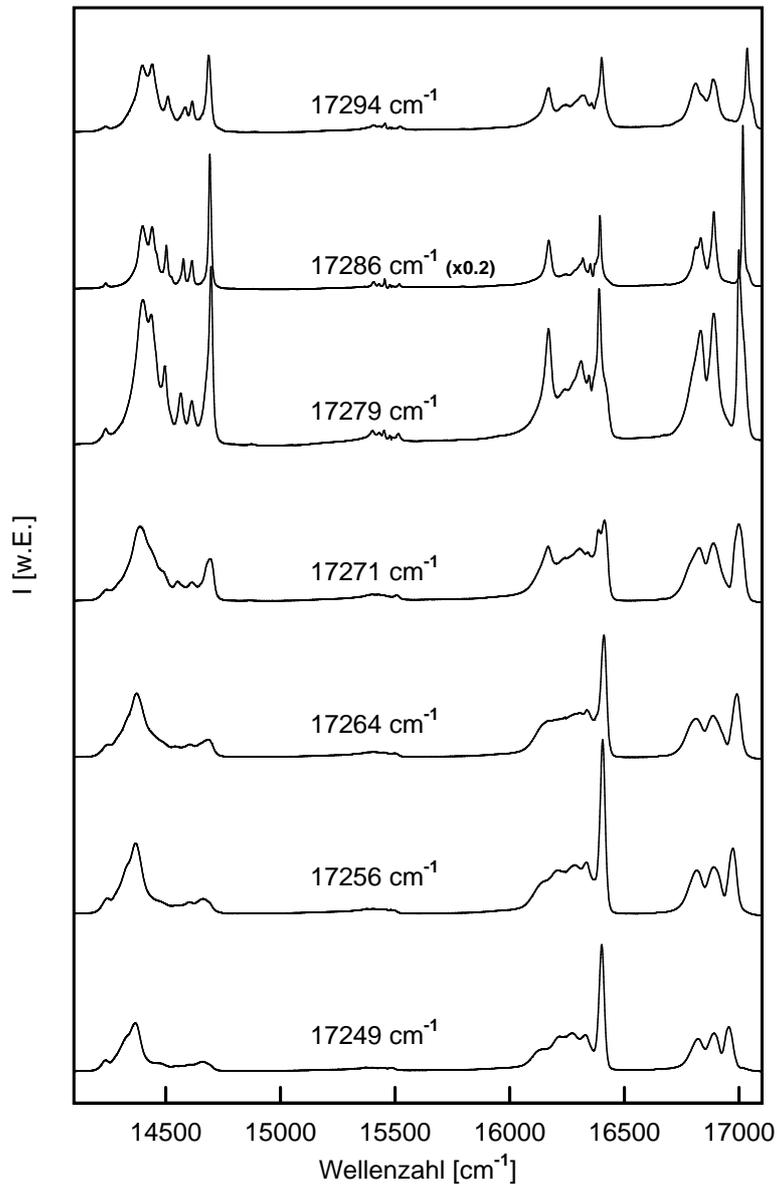


Abbildung 3.5: Gitterplatzselektive Lumineszenzspektren der $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}(5\%)$ -Partikel ohne zusätzliche Schale, angeregt bei 30 K. Die Wellenzahl des anregenden Lichts ist an jedem Spektrum angegeben. Die Partikel zeigen im Vergleich mit dem entsprechenden makrokristallinen Material^[38] Spektren zusätzlicher Eu^{3+} -Gitterplätze über den gesamten Anregungsbereich, genauso wie die $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}(1\%)$ -Partikel.

LaPO_4 / OF- Eu^{3+} -Nanopartikel

Die LaPO_4 / OF- Eu^{3+} -Nanopartikel wurden erhalten, indem Europium- und Phosphationen mit der Oberfläche reiner LaPO_4 -Nanopartikel umgesetzt wurden (siehe Kapitel 4.1.1 ab Seite 79). Es wurde eine Menge von 5% Europiumionen relativ zum Lanthangehalt der Kernpartikel eingesetzt. Die Gitterplatzselektiven Lumineszenzspektren dieses Materials sind in Abb. 3.6 dargestellt. Ein Vergleich mit Abb. 3.4 und Abb. 3.5 zeigt deutlich, dass die Emissionsspektren den Emissionen der $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ -Nanopartikel gleichen, die nicht denen des makrokristallinen Materials entsprechen. Abb. 3.6 zeigt die gleichen relativ breiten Signale, die mit dem Bereich überlappen, in dem die Emissionen der M-, L- und H-Gitterplätze liegen. Dies erklärt die doch deutlichen Unterschiede der Spektren des makrokristallinen und des nanokristallinen Materials, die unter Anregung des L- und des H-Gitterplatzes erhalten werden.

 $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}(1\%)$ / LaPO_4 -Kern/Schale-Nanopartikel

Um die bisherigen Ergebnisse noch weiter zu untermauern, wurden, ähnlich der Synthese der LaPO_4 / OF- Eu^{3+} -Nanopartikel, die einfachen dotierten $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}(1\%)$ -Nanopartikel mit einer Hülle aus reinem LaPO_4 umgeben. Gitterplatzselektive Anregung der $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}(1\%)$ / LaPO_4 -Kern/Schale-Nanopartikel zeigt fast ausschließlich den Eu^{3+} -Hauptgitterplatz in diesem Material, der bei 17286 cm^{-1} angeregt wurde (Abb. 3.7). Das viel schwächere Lumineszenzspektrum eines zweiten Gitterplatzes wird unter Anregung bei 17279 cm^{-1} beobachtet. Zu beachten ist, dass die Lumineszenzintensität des Hauptgitterplatzes in der Abbildung wiederum auf $1/5$ der eigentlichen Intensität reduziert wurde. Ein Vergleich dieser Spektren mit denen von Dexpert-Ghys et al.^[38] für das makrokristalline Material angegebenen zeigt, dass bei-

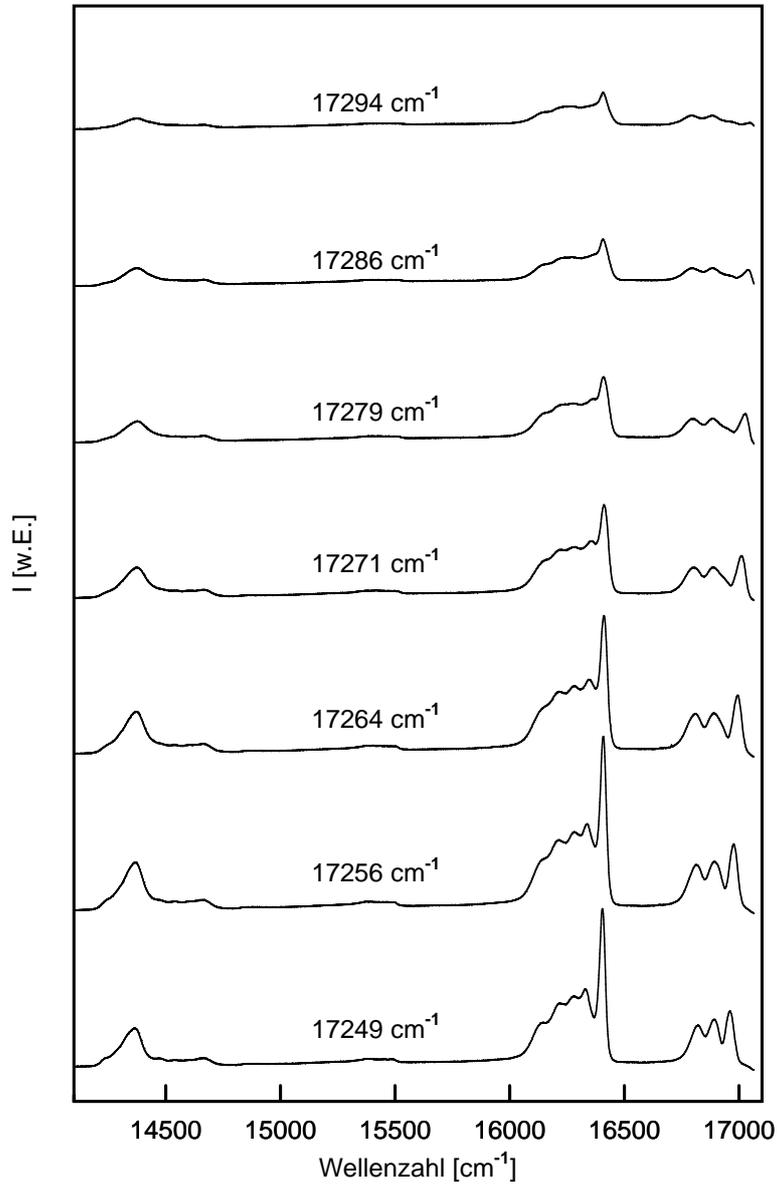


Abbildung 3.6: Gitterplatzselektive Lumineszenzspektren der $\text{LaPO}_4 / \text{OF-Eu}^{3+}$ -Partikel, angeregt bei 30 K. Die Wellenzahl des anregenden Lichts ist an jedem Spektrum angegeben. Nur die zusätzlichen Eu^{3+} -Gitterplätze aus den Abbildungen 3.4 und 3.5 werden beobachtet.

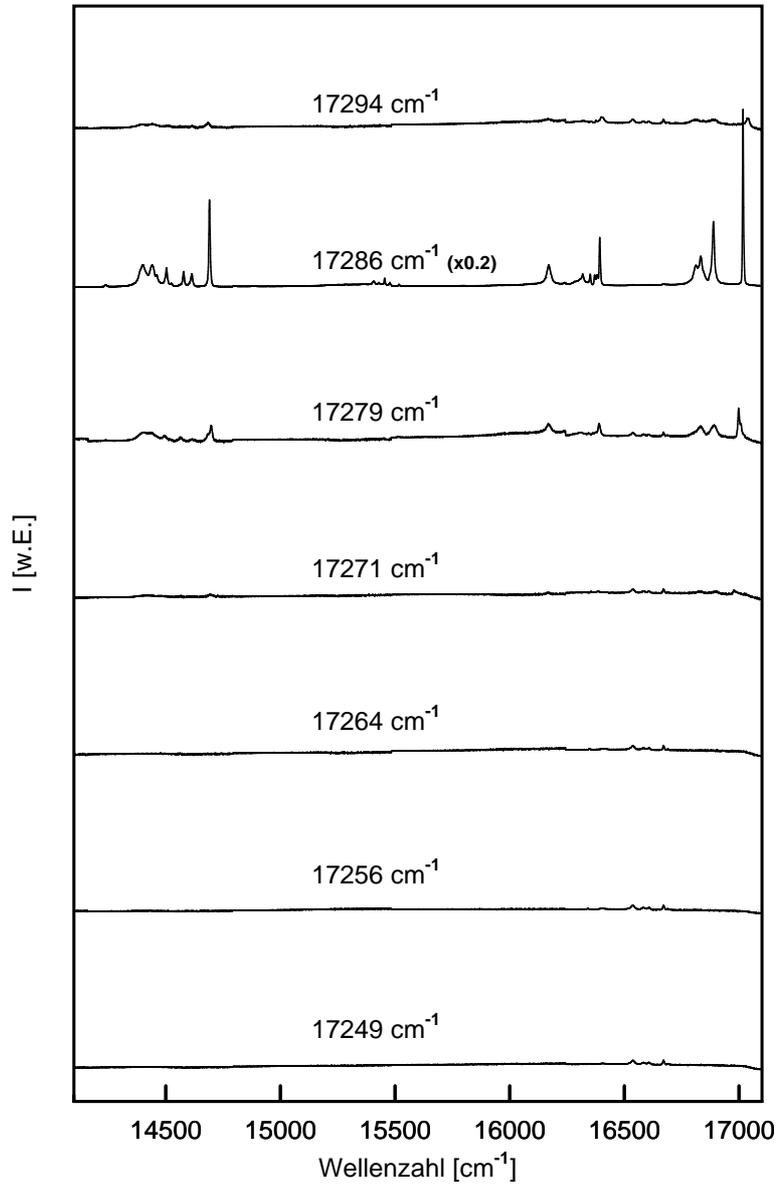


Abbildung 3.7: Gitterplatzselektive Lumineszenzspektren der $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}(1\%) / \text{LaPO}_4$ -Kern/Schale-Partikel, angeregt bei 30 K. Die Wellenzahl des anregenden Lichts ist an jedem Spektrum angegeben. Das Spektrum des Haupteuropiumgitterplatzes ist der Emission der M-Gitterplatzes im makrokristallinen $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ identisch. Die schwache Emission unter Anregung bei 17279 cm^{-1} entspricht dem L-Gitterplatz im makrokristallinen Material.

de Gitterplätze auch dort beobachtet wurden. Der Hauptgitterplatz, der bei 17286 cm^{-1} angeregt wurde, wird, wie bereits erwähnt, als „M-site“ bezeichnet und zeigt zusätzliche vibronische Linien, die in der Literatur schon diskutiert wurden.^[38] Ein weiterer Vergleich mit der Literatur zeigt, dass der Gitterplatz mit der geringeren Intensität im makrokristallinen Material als „L-site“ bezeichnet wird.

Die Breite der Emissionslinien des M-Gitterplatzes des makrokristallinen Materials wird hier nicht mit der des nanokristallinen Materials verglichen, da die bei den Nanopartikeln beobachtete Linienbreite bereits durch die limitierte spektrale Auflösung des verwendeten Monochromators stark beeinflusst wird. Zu erwarten wäre aber eine größere Linienbreite bei den Spektren des Nanokristalle, da in nanokristallinen Materialien die Bindungslängen von Atomen, die nah an der Oberfläche sitzen, etwas verändert sein können. Dies führt zu einem höheren Grad an Unordnung im Vergleich zum makrokristallinen Material.

LaPO₄:Eu³⁺(5%) / LaPO₄-Kern/Schale-Nanopartikel

Abb. 3.8 zeigt die gitterplatzselektiven Lumineszenzspektren der Kern/Schale-Partikel mit einem Europiumgehalt von 5%, d.h. der LaPO₄:Eu³⁺(5%) / LaPO₄-Nanopartikel. Wiederum entsprechen die Lumineszenzspektren denen des makrokristallinen Materials und der Hauptgitterplatz („M-site“), angeregt bei 17286 cm^{-1} , ist derjenige mit der bei weitem größten Intensität. Zwei weitere Spektren sind zu erkennen, unter Anregung bei 17279 cm^{-1} und 17294 cm^{-1} ; sie entsprechen jeweils dem L- und dem H-Gitterplatz des makrokristallinen LaPO₄:Eu³⁺.^[38] Wie in den vorhergehenden Abbildungen ist auch hier die Intensität des M-Gitterplatzes auf $\frac{1}{5}$ der gemessenen Intensität reduziert, damit die

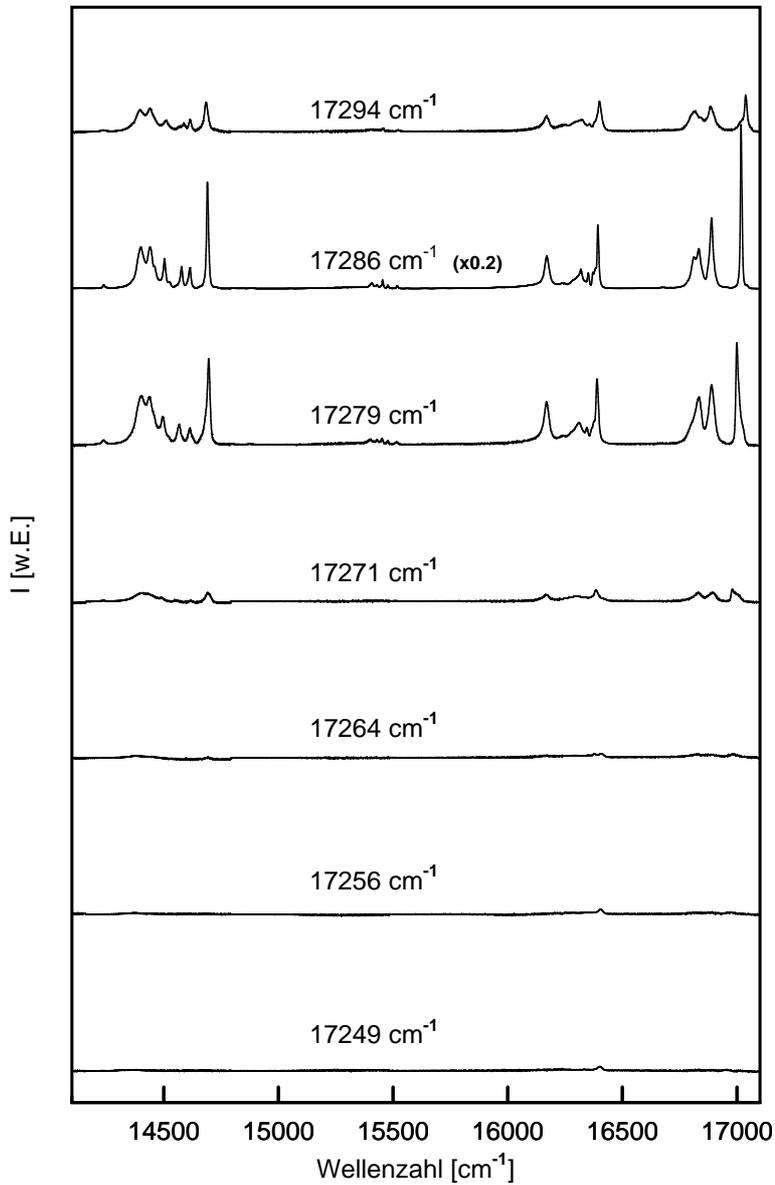


Abbildung 3.8: Gitterplatzselektive Lumineszenzspektren der $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}(5\%) / \text{LaPO}_4$ -Kern/Schale-Partikel, angeregt bei 30 K. Die Wellenzahl des anregenden Lichts ist an jedem Spektrum angegeben. Die Eu^{3+} -Spektren entsprechen den L-Gitterplätzen (17279 cm^{-1} Anregung), M-Gitterplätzen (17286 cm^{-1} Anregung) und H-Gitterplätzen (17294 cm^{-1} Anregung) des makrokristallinen $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$. Durch Energietransferprozesse enthalten die Spektren der L- und H-Gitterplätze schwache Beiträge des Spektrums des M-Gitterplatzes.

schwächer auftretenden Spektren klarer erkennbar sind. Verglichen mit den Kern/Schale-Partikeln, die mit 1% Europiumionen dotiert sind (Abb. 3.7), sind die relativen Intensitäten des L- und des H-Gitterplatzes deutlich erhöht. Dies deutet darauf hin, dass diese Gitterplätze Eu^{3+} -Ionen entsprechen, die zumindest ein weiteres Eu^{3+} -Ion in der nächsten Nachbarschaft haben. Eine Verringerung des Gesamtgehalts an Europium in der Probe macht diese Gitterplätze unwahrscheinlicher, so dass fast ausschließlich der Hauptgitterplatz („M-site“) nachgewiesen wird. Da dieser Hauptgitterplatz relativ zu den anderen Gitterplätzen an Intensität gewinnt, wenn der Europiumanteil in den Proben verringert wird, ist es nahe liegend anzunehmen, dass dieser Gitterplatz im Lanthanphosphat isolierten Eu^{3+} -Ionen entspricht.

Die Spektren der drei verschiedenen Gitterplätze der Kern/Schale-Partikel mit 5% Europiumanteil sind etwas schlechter aufgelöst als die in der Literatur beschriebenen des mit 2% Europium dotierten makrokristallinen Materials, da der höhere Europiumanteil der hier untersuchten Probe die Wahrscheinlichkeit eines Energietransfers zwischen verschiedenen Gitterplätzen erhöht.^[38] Durch diesen Umstand enthalten die Spektren von L- und H-Gitterplätzen einen geringen Anteil des Spektrums des M-Gitterplatzes.

Reine EuPO_4 -Nanopartikel

Man könnte noch argumentieren, dass die neuen Gitterplätze, die bei den Partikeln ohne zusätzliche LaPO_4 -Hülle beobachtet werden, eigentlich nicht Oberflächenplätzen zuzuordnen sind, sondern EuPO_4 -Partikeln, die sich in der Lösung separat von den LaPO_4 -Partikeln gebildet hätten. Aus diesem Grund wurden zusätzlich EuPO_4 -Nanopartikel hergestellt und ihre spektroskopischen Eigenschaften mit denen der dotierten LaPO_4 -Nanokristalle ver-

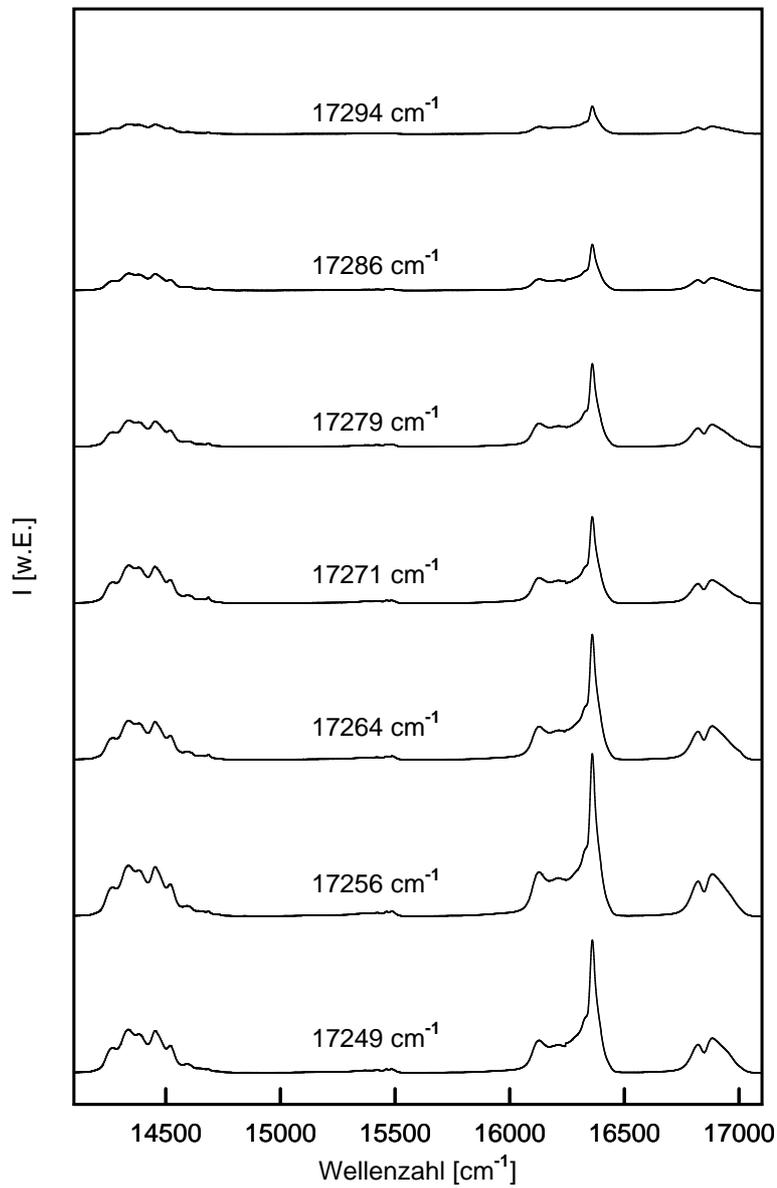


Abbildung 3.9: Gitterplatzselektive Lumineszenzspektren der „kleinen“ EuPO_4 -Partikel, angeregt bei 30 K. Die Wellenzahl des anregenden Lichts ist an jedem Spektrum angegeben. Die Spektren sind denen in Abb. 3.6 ähnlich, gleichen ihnen im Detail aber nicht

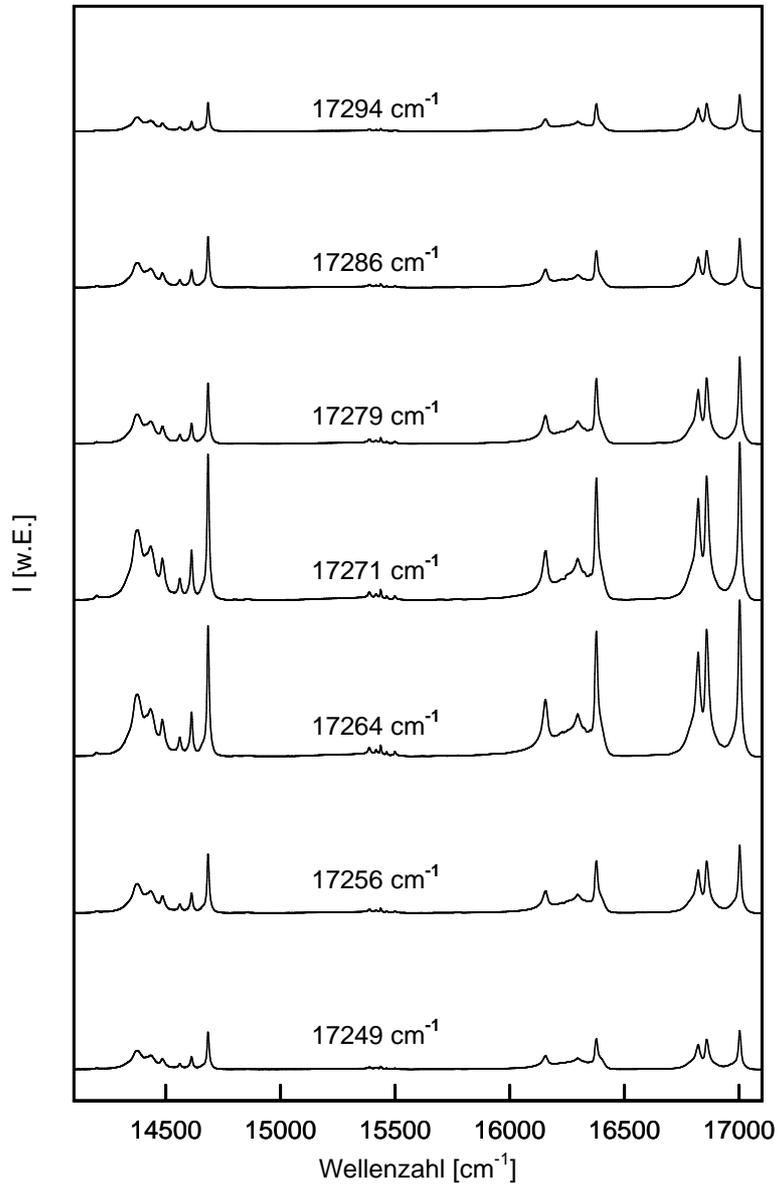


Abbildung 3.10: Gitterplatzselektive Lumineszenzspektren der „großen“ EuPO₄-Partikel, angeregt bei 30 K. Die Wellenzahl des anregenden Lichts ist an jedem Spektrum angegeben

glichen. Im EuPO_4 ist der Transport der Anregungsenergie zwischen den Eu^{3+} -Ionen sehr effektiv, da der Abstand zwischen angrenzenden Eu^{3+} -Ionen kurz ist, bedingt durch die hohe Europiumkonzentration. Diese Energiewanderung über die Europiumplätze findet sogar bei 30 K statt und bewirkt einen vollständigen Verlust der Gitterplatzselektivität. Als Konsequenz sind sich alle Lumineszenzspektren der „kleinen“ EuPO_4 -Partikel in Abb. 3.9 sehr ähnlich, trotz gitterplatzselektiver Anregung der Eu^{3+} -Ionen.

Auf den ersten Blick scheinen die Spektren der „kleinen“ EuPO_4 -Partikel (Abb. 3.9) denen der LaPO_4 / OF- Eu^{3+} -Partikel (Abb. 3.6 auf Seite 40) zu gleichen. Tatsächlich sind auch Ähnlichkeiten der Spektren aus Abb. 3.6 und Abb. 3.9 zu erwarten, da 3 nm große EuPO_4 Partikel ein deutlich größere relative Anzahl Oberflächenatome durch ihr großes Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis beinhalten. Folglich tragen Eu^{3+} -Oberflächenplätze stark zu den Lumineszenzspektren der „kleinen“ EuPO_4 -Nanopartikel in Abb. 3.9 bei. Dennoch zeigt eine genauere Betrachtung der beiden Abbildungen, dass die Details der Spektren recht unterschiedlich sind. Die am meisten hervorstechenden Unterschiede sind die Position des Hauptpeaks, der um 40 cm^{-1} von 16410 cm^{-1} zu 16360 cm^{-1} verschoben ist, die Struktur des ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ -Multiplets, das in zwei anstatt in drei Peaks aufgespalten ist, und das ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ -Multiplet, das im einen Fall deutlich strukturiert ist im anderen jedoch keine besondere Struktur aufweist. Folglich führen die leicht unterschiedlichen Gitterparameter des EuPO_4 im Vergleich zum LaPO_4 , der Beitrag der Gitterplätze im Kern im Falle des EuPO_4 und wahrscheinlich auch die Unterschiede in den Ligandenhüllen der beiden Materialien zu verschiedenen Kristallfeldern an den Eu^{3+} -Oberflächenplätzen; dies erlaubt, die beiden Materialien mittels gitterplatzselektiver Lumineszenzspektroskopie zu unterscheiden.

Auf ähnliche Weise können die „kleinen“ EuPO_4 -Partikel von den „großen“ unterschieden werden (Abb. 3.10). Wie im Falle der „kleinen“ EuPO_4 -Partikel ist auch in den „großen“ Partikeln der Energietransport über benachbarte Eu^{3+} -Ionen sehr effektiv und die Lumineszenzspektren sind trotz gitterplatzselektiver Anregung identisch. Dennoch tragen die Eu^{3+} -Ionen im Inneren der Partikel, bedingt durch das höhere Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis bei den „großen“ Partikeln stärker zu den Lumineszenzspektren bei, als im Falle der „kleinen“ EuPO_4 -Partikel. Als Konsequenz sind die Lumineszenzspektren in Abb. 3.10 bereits den Spektren, die für makrokristallines EuPO_4 veröffentlicht wurden^[38], sehr ähnlich, zeigen allerdings eine sehr viel stärkere inhomogene Verbreiterung der Lumineszenzlinien, bedingt durch den starken Beitrag der Oberflächenplätze zum Gesamtspektrum.

3.2.3 Lumineszenz-Lebensdauern

Da der Energietransfer zwischen den verschiedenen Eu^{3+} -Gitterplätzen zu simultaner Emission von allen Gitterplätzen führt, zeigen die Lumineszenzabklingkurven aller EuPO_4 -Nanopartikel multiexponentielles Verhalten. Die durchschnittlichen Lumineszenzlebensdauern ($1/e$) liegen bei etwa 1,6 ms im Falle der „kleinen“ EuPO_4 -Kristallite und bei etwa 2,5 ms im Falle der „großen“ EuPO_4 -Partikel.

Unter gitterplatzselektiver Anregung bei 30 K zeigen die Europium-Ionen auf den Hauptplätzen („M-sites“) des LaPO_4 -Gitters Lumineszenzabklingkurven mit Lumineszenzlebensdauern von 3,7 ms für die höher dotierten $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}(5\%)$ -Partikel ohne Hülle, 4,0 ms für die geringer dotierten $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}(1\%)$ -Partikel und 4,2 ms für die beiden Kern/Schale-Systeme. Beispielhaft sind in Abb. 3.11 die Abklingkurven des Hauptkerngitterplatzes der $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}(1\%)$ / LaPO_4 -Kern/Schale- und des Hauptoberflächengit-

terplatzes der LaPO_4 / OF- Eu^{3+} -Nanopartikel dargestellt.

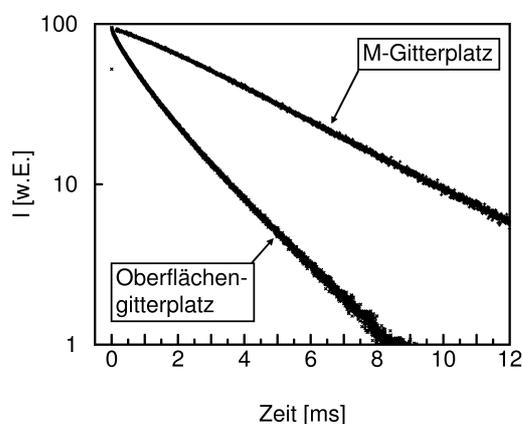


Abbildung 3.11: Lumineszenzabklingkurven des Hauptkerngitterplatzes der $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}(1\%) / \text{LaPO}_4$ Kern/Schale- und des Hauptoberflächengitterplatzes der $\text{LaPO}_4 / \text{OF-Eu}^{3+}$ -Nanopartikel

Die Abklingkurven der Kerngitterplätze weichen etwas von einem reinen monoexponentiellen Verhalten ab, erkennbar durch einen leicht gekrümmten Verlauf in der halblogarithmischen Auftragung in Abb. 3.11. Dies liegt vermutlich an schwachen Energietransferprozessen zwischen den M-, L- und H-Plätzen, wie es schon in der Literatur für das makrokristalline $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}(2\%)$ diskutiert wurde.^[38] Im Gegensatz dazu zei-

gen die Europium-Oberflächenplätze der $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}(5\%)$ -Nanopartikel, der $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}(1\%)$ -Partikel und der $\text{LaPO}_4 / \text{OF-Eu}^{3+}$ -Partikel multiexponentielle Abklingkurven mit mittleren Lebensdauern zwischen 1,6 und 2,3 ms. Die kürzere Lebensdauer ist zu erwarten, da die Nähe zu hochenergetischen Schwingungszuständen organischer Liganden bekanntermaßen die Lumineszenz der Eu^{3+} -Ionen löscht. Bemerkenswert ist jedoch, dass die Lumineszenzlebensdauern der Eu^{3+} -Ionen auf LaPO_4 -Oberflächenplätzen immer noch im Bereich von Millisekunden liegen, zumindest bei der niedrigen Temperatur von 30 K.

3.2.4 Hüllenwachstum um die Nanopartikel

Die hier untersuchten Nanopartikel wurden, wie in Kapitel 4.1.2 auf Seite 81 beschrieben, synthetisiert. Die Ausbeuten der Synthese deuten auf eine

vollständige Umwandlung der Metallionen in Metallphosphat-Nanopartikel hin.

Um ein besseres Verständnis der Vorgänge während des Hüllenwachstums von reinem LaPO_4 um dotierte LaPO_4 -Nanopartikel zu erlangen, wurden während des Hüllenwachstums Proben der Reaktionsmischung genommen und untersucht. Die Ergebnisse dieses Experimentes sind im folgenden beschrieben.

Charakterisierung der Nanopartikel

In Abb. 3.12 sind die XRD-Daten aller in diesem Kapitel betrachteten Nanomaterialien zusammengefasst. Die Positionen und Intensitäten der Reflexe sind in Übereinstimmung mit denen der monoklinen Monazit-Phase des entsprechenden makrokristallinen LaPO_4 (3.12 (a)). Die durch die Dotierung zu erwartende Verschiebung der Reflexe kann aus den bereits in Kapitel 3.2.1 auf Seite 32 erwähnten Gründen nicht beobachtet werden. Die Reflexe sind in allen Fällen durch die geringe Größe der Kristallite stark verbreitert. Während des Wachstums der LaPO_4 -Hülle werden die Reflexe nach und nach schmaler, während die Größe der Kristallite zunimmt. Die Partikelgröße kann mit Hilfe der Debye-Scherrer-Formel ermittelt werden. Dies liefert mittlere Partikeldurchmesser von 4,1 nm für die Partikel vor dem Hüllenwachstum. Nach 30 Minuten des Hüllenwachstums ist dieser Durchmesser auf 5,0 nm vergrößert und nach 90 Minuten, wenn das Wachstum komplettiert ist, auf 8,2 nm gestiegen. Alle Partikel sind in (100) Richtung elongiert; dies wird durch eine leichte Anisotropie der Reflexbreiten angezeigt. Die mittleren Durchmesser in dieser Raumrichtung wurden anhand des (200) Reflexes bestimmt und sind im Detail in Abb. 3.12 angegeben.

In Abb. 3.13 werden Übersichts- und hochauflösende TEM Bilder der ver-

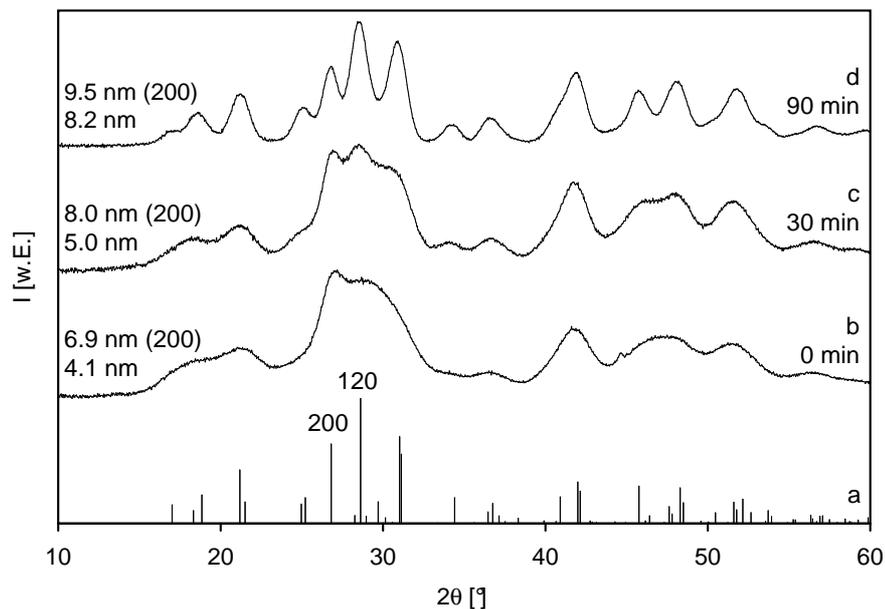


Abbildung 3.12: Röntgen-Diffraktogramme der verschiedenen Nanopartikel. (a) Die Reflexpositionen des makrokristallinen LaPO_4 Monazitgitters [PDF 84-0600]; (b) $\text{LaPO}_4 / \text{OF-Eu}^{3+}$; (c) wie (b) nach einer LaPO_4 Hüllenwachstumszeit von 30 min; (d) wie (b) nach einer Hüllenwachstumszeit von 90 min.

schiedenen Nanopartikel gezeigt. Die Partikel ohne Schale im linken Teil (a) und diejenigen nach 30 minütigem Hüllenwachstum in der Mitte der Abbildung (b) sind leicht elongiert, die mit kompletter Hülle im rechten Teil (c) erscheinen nahezu sphärisch. Die Größen stimmen mit den aus den XRD-Daten ermittelten überein. Die kleineren Partikel ohne Schale scheinen eine engere Partikelgrößenverteilung zu haben als diejenigen mit teilweise gewachsener oder kompletter LaPO_4 -Schale. Die größten Partikel in letzterer Probe zeigen einen Durchmesser von etwa 11 nm, während einige andere derselben Probe nur einen Durchmesser von 5 nm besitzen, gerade einmal 1 nm mehr als die Partikel ohne jegliche Schale. Dies deutet möglicherweise darauf hin, dass einige der Partikel eine dickere Schale besitzen als andere. Auffallend ist noch, dass die Kern/Schale-Partikel eine einheitlichere Form und eine glatte-

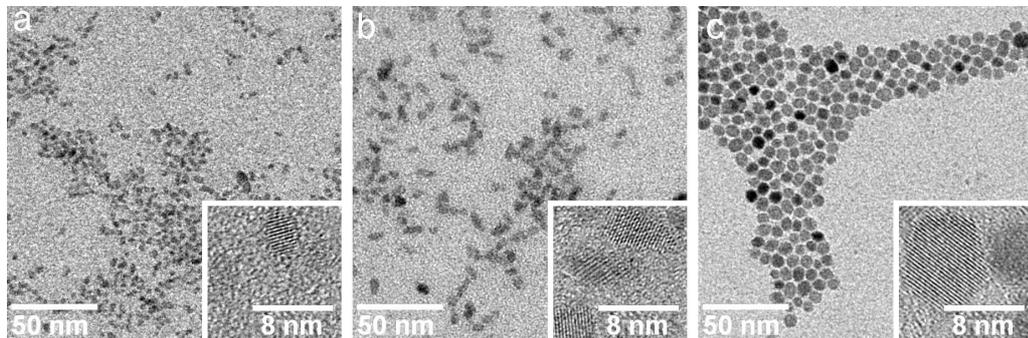


Abbildung 3.13: Transmissionselektronenmikroskop-Bilder (TEM) der (a) LaPO_4 / OF- Eu^{3+} -Partikel ohne Hülle, (b) LaPO_4 / OF- Eu^{3+} / LaPO_4 -Kern/Schale-Partikel nach einer Hüllenwachstumszeit von 30 min und (c) nach einer Hüllenwachstumszeit von 90 min. Einschübe: hochauflösende Bilder.

re Oberfläche zu besitzen scheinen, als diejenigen in Kapitel 3.2.1 (siehe Abb. 3.2 auf Seite 33). Dies liegt vermutlich an der modifizierten Synthese, hier wurden die Lanthanoidenmonomere und die Phosphorsäure gleichzeitig zur Reaktionslösung zugetropft, während bei der Synthese der in Kapitel 3.2.1 besprochenen Partikel sich die Phosphorsäure bereits in der Reaktionsmischung befand und nur die Lanthanchloridlösung zugetropft wurde (vergleiche auch Kapitel 4.1.1 auf Seite 79 und 4.1.2 auf Seite 81).

Beobachtung des Hüllenwachstums mittels gitterplatzselektiver Spektroskopie

Die gitterplatzselektive Spektroskopie wurde, wie in Kapitel 3.2 beschrieben, durchgeführt, wobei hier jede Probe nur bei zwei verschiedenen Laserenergien, entsprechend dem Hauptoberflächengitterplatz (angeregt bei 17256 cm^{-1}) und dem Hauptkerngitterplatz (angeregt bei 17286 cm^{-1}), angeregt wurde. Gitterplatzselektive Anregung der LaPO_4 -Partikel mit EuPO_4 auf der Oberfläche zeigt erwartungsgemäß nur Oberflächengitterplätze (siehe unteres Spektrum auf der linken Seite der Abb. 3.14). Das Spektrum gleicht

dem der OF- Eu^{3+} -Spektren aus Kapitel 3.2, die Signale sind vergleichsweise breit und erscheinen über einen weiten Anregungsbereich, beginnend bei etwa 17230 cm^{-1} und endend bei etwa 17310 cm^{-1} . Die maximale Intensität wird um 17256 cm^{-1} beobachtet und Licht dieser Wellenzahl wurde für die Anregung in den hier beschriebenen Messungen genutzt. Das Spektrum auf der rechten Seite in Abb. 3.14 wurde unter Anregung bei 17286 cm^{-1} aufgenommen. Unter diesen Bedingungen würden Eu^{3+} -Ionen auf Hauptgitterplätzen angeregt (wenn diese existierten), aber es ist nur die schwache und vergleichsweise breite Lumineszenz der Oberflächenplätze erkennbar, die bei dieser Wellenzahl noch schwach angeregt werden.

Lässt man eine Schale aus LaPO_4 um diese Partikel, durch Zugabe von Lanthan-Monomeren und Phosphorsäure über einen Zeitraum von 90 Minuten (siehe Kapitel 4.1.2 auf Seite 81), wachsen, reduziert sich langsam die Intensität der Oberflächenlumineszenz und folglich die Anzahl der Eu^{3+} -Oberflächenplätze. Gleichzeitig entstehen drei verschiedene Kerngitterplätze, anregbar bei 17279 cm^{-1} , 17286 cm^{-1} und 17294 cm^{-1} , und erlangen mehr und mehr Intensität. Diese Gitterplätze sind bereits in Kapitel 3.2 erwähnt. In Abb. 3.14 wird nur die Lumineszenz des Hauptkerngitterplatzes („M-site“) gezeigt, um die Umwandlung der Oberflächen- in Kerngitterplätze anschaulicher zu machen. Solange die Bildung der Hülle nicht vollständig ist, enthält das Spektrum einen schwachen Beitrag der Oberflächengitterplätze. Dieser Beitrag wird während der Synthese schwächer und verschwindet gegen Ende fast vollständig. Nahezu alle Europium-Oberflächenplätze wurden in Kernplätze umgewandelt, die denen des makrokristallinen Materials entsprechen.

Die $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ / LaPO_4 -Nanopartikel, die in Kapitel 3.2 beschrieben werden und die unter vergleichbaren Bedingungen hergestellt wurden, zeigen überhaupt keine Oberflächenplätze, aber die entsprechenden $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ -

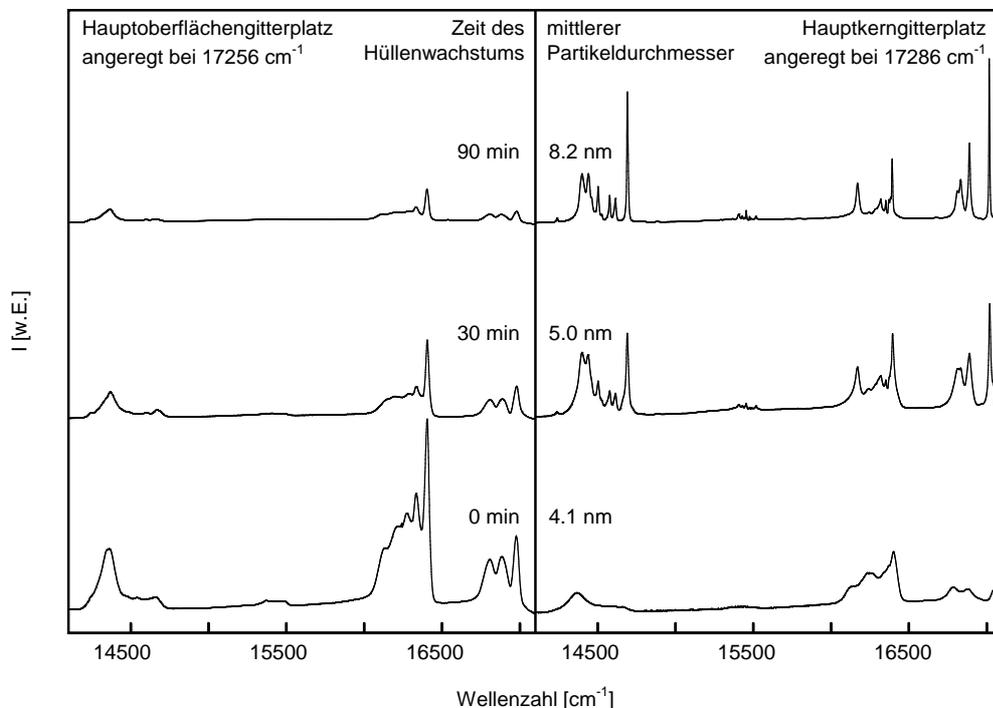


Abbildung 3.14: Gitterplatzselektive Fluoreszenzspektren der verschiedenen Nanopartikel. Der Oberflächengitterplatz (links, Anregung bei 17256 cm^{-1}) wird schwächer je dicker die LaPO_4 -Hülle wird und ist nach 90 min Hüllenwachstum nahezu vollständig verschwunden. Der Hauptkerngitterplatz (rechts, Anregung bei 17286 cm^{-1}) ist zu Beginn nicht präsent (es kann nur ein Oberflächenplatz beobachtet werden) und gewinnt Intensität während die Hülle wächst. Zunächst sind nur Oberflächenplätze zu beobachten, die später in Kernplätze umgewandelt werden.

Kernnanopartikel besitzen auch weniger Eu^{3+} -Ionen an der Oberfläche als die LaPO_4 / OF- Eu^{3+} -Partikel, bei denen aber trotz der 5% Eu^{3+} -Ionen, die sich ausschließlich auf der Oberfläche der Kernpartikel befinden, die Oberflächengitterplätze nach dem Hüllenwachstum fast vollständig in den Lumineszenzspektren verschwinden.

Dieser Umstand beweist, dass die Europiumionen von Oberflächen- in Kernionen umgewandelt wurden, ohne während der Reaktion von der Oberfläche gelöst und wieder an diese angelagert zu werden. Die große Zahl an

Europiumionen auf der Oberfläche der hier betrachteten Nanopartikel beeinflusst aber offenbar das Hüllenwachstum, insbesondere auf der (200) Oberfläche. Dies wird durch die schwächere Elongation der hier untersuchten Partikel im Vergleich zu den $\text{LaPO}_4\text{:Eu}^{3+}$ / LaPO_4 -Partikeln angedeutet.

Es wurde bereits in Kapitel 3.2 gezeigt, dass Eu^{3+} -Ionen auf Oberflächenplätzen von denen auf Kernplätzen mittels gitterplatzselektiver Lumineszenzspektroskopie unterschieden werden können. Nach der Synthese der verschiedenen Eu^{3+} -dotierten LaPO_4 -Nanopartikel gab es keinen Hinweis auf eine gleichzeitige Bildung von reinen EuPO_4 -Nanopartikeln. Die Oberflächen-Gitterplätze verschwanden nachdem eine Hülle aus reinem LaPO_4 auf die Kristallite aufgebracht worden war.

Die in diesem Kapitel beschriebenen Experimente zeigen nun zusätzlich, dass die Oberflächen- Eu^{3+} -Ionen während des Hüllenwachstums nicht einfach gegen La^{3+} -Ionen ausgetauscht wurden, sondern in Kernionen umgewandelt wurden, indem sie überwachsen wurden.

3.2.5 Ergebnisse

Ein Vergleich der Abbildungen 3.5 (Seite 38) und 3.6 (Seite 40) mit den Abbildungen 3.9 (Seite 45) und 3.10 (Seite 46) zeigt, dass sich die gitterplatzselektiven Lumineszenzspektren der „kleinen“ und der „großen“ EuPO_4 -Partikel von denen der LaPO_4 / OF- Eu^{3+} - und $\text{LaPO}_4\text{:Eu}^{3+}$ -Partikel deutlich unterscheiden. Man kann daraus schließen, dass der zusätzliche Eu^{3+} -Gitterplatz in den $\text{LaPO}_4\text{:Eu}^{3+}$ -Kernpartikeln Oberflächenplätzen in diesem Material und nicht Eu^{3+} -Plätzen in zusätzlich in der Probe anwesenden EuPO_4 -Partikeln zuzuordnen sind.

Bleibt die Frage, warum die Lumineszenzlinien der Oberflächen- Eu^{3+} -Plätze so viel breiter als die Linien des M-Platzes ausfallen. Eine wahr-

scheinlich Erklärung wäre, dass die Lösungsmittelmoleküle und die organischen Liganden an Europiumionen an der Oberfläche der Nanopartikel koordinieren. Ist die Anzahl und die Konformation dieser Moleküle nicht für alle Oberflächen-Eu³⁺-Ionen identisch, resultieren unterschiedliche Kristallfelder. Wenn ein größerer Anteil dieser Oberflächen-Eu³⁺-Ionen nicht voneinander isoliert vorliegen, wird der Energietransfer zwischen benachbarten Eu³⁺-Ionen zu einer inhomogenen Verbreiterung des Spektrums führen, wie in allen konzentrierten Eu³⁺-Materialien. Darüber hinaus könnten kleine Inseln oder Cluster von EuPO₄ an der Oberfläche der LaPO₄:Eu³⁺-Nanopartikel existieren mit ähnlichen aber nicht identischen spektroskopischen Eigenschaften wie die einzelnen „kleinen“ EuPO₄-Nanopartikel. In diesem Fall muss man jedoch voraussetzen, dass sich diese Cluster auflösen, wenn eine LaPO₄-Hülle um die Nanopartikel gebildet wird. Dies muss man aus dem Grund annehmen, da die LaPO₄:Eu³⁺ (1%)-Nanopartikel nach dem Hüllenwachstum hauptsächlich den M-Gitterplatz zeigen, d.h. den Platz an dem die Europiumionen kein weiteres Europium in direkter Nachbarschaft haben.

Letztlich bleibt noch zu erwähnen, dass die meisten der Eu³⁺-dotierten LaPO₄-Nanokristalle Spuren von divalentem Europium (Eu²⁺) enthalten, da die Nanopartikel unter reduzierenden Bedingungen synthetisiert wurden und weil die La³⁺-Ionen und die Eu²⁺-Ionen eine vergleichbare Größe besitzen. Außerdem sind in der Reaktionslösung Protonen vorhanden, die zum Ladungsausgleich dienen können. Im Gegensatz zu den Eu³⁺ *f-f*-Übergängen, die hier diskutiert wurden, besteht der optisch erlaubte *d-f*-Übergang der Eu²⁺-Ionen aus einer breiten Absorptionsbande mit hohem Absorptionsquerschnitt und einer breiten stokesverschobenen Emission mit kurzer Lumineszenzlebensdauer. Spuren von Eu²⁺-Ionen können folglich effektiv zwischen etwa 340 und 400 nm (ca. 29400 und 25000 cm⁻¹) angeregt werden; dies

führt zu einer breiten und unstrukturierten Emissionsbande zwischen etwa 400 und 550 nm (ca. 25000 und 18200 cm^{-1}).

Im Endergebnis wurden somit die früheren Ergebnisse bestätigt, dass das Kristallgitter der LaPO_4 -Nanopartikel erfolgreich mit Eu^{3+} -Ionen über eine Synthese bei niedrigen Temperaturen dotiert werden kann. Die Dotierungionen besetzen Gitterplätze im Inneren und an der Oberfläche der Nanopartikel, wie es durch gitterplatzselektive Spektroskopie gezeigt wurde. Es wurde beobachtet, dass die Eu^{3+} -Ionen im Inneren der Nanopartikel die gleichen Gitterplätze besetzen wie im makrokristallinen Material und dass sich die spektroskopischen Eigenschaften der Eu^{3+} -Ionen auf Oberflächenplätzen deutlich von denen im Inneren der Partikel unterscheiden. Da die Emissionslinien der ersteren breiter und von geringerer Intensität sind, wird das normale Lumineszenzspektrum der $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ -Nanopartikel von der Emission der Gitterplätze, die sich im Inneren der Nanopartikel befinden, dominiert und spiegelt somit das Spektrum des makrokristallinen Materials wieder.

Dotierte Nanokristalle ohne Oberflächen Eu^{3+} -Gitterplätze wurden durch das Wachstum einer LaPO_4 -Hülle um die $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ -Nanopartikel erhalten. Es ist recht außergewöhnlich, dass diese Nanopartikel trotz ihrer geringen Größe unterhalb von 15 nm nahezu keine anderen Dotierungsplätze enthalten als die vom entsprechenden makrokristallinen Material bekannten.

3.3 Spektroskopie an Tb³⁺-dotierten Nanopartikeln

Die in diesem Kapitel untersuchten Nanopartikel wurden analog den Eu³⁺-dotierten LaPO₄-Nanopartikeln aus Kapitel 3.2 hergestellt. Die nach der Synthese erhaltenen Ausbeuten deuten auch hier in allen Fällen auf einen kompletten Umsatz der Metallionen in Metallphosphat-Nanopartikel hin. In den Abbildungen 3.15 und 3.16 sind die Röntgendiffraktogramme (XRD) aller in diesem Kapitel auftauchenden Nanomaterialien zusammengefasst.

3.3.1 Charakterisierung der Nanopartikel

Bei allen Systemen sind die erhaltenen Diffraktogramme den kürzlich veröffentlichten der CePO₄:Tb³⁺ / LaPO₄-Kern/Schale-, der CePO₄:Tb³⁺- und der LaPO₄-Nanopartikel sehr ähnlich.^[34] Die Positionen und Intensitäten der verschiedenen Reflexe sind in Übereinstimmung mit den Literaturwerten der entsprechenden makrokristallinen Materialien, die in der monoklinen Monazitphase kristallisieren (siehe auch Abb. 3.15 (a) und Abb. 3.16 (a)). Die Reflexe sind, wie bereits in Kapitel 3.2 für die Eu³⁺-dotierten Nanopartikel erwähnt, durch die geringe Größe der Partikel stark verbreitert, so dass die Größe der Kristallite mittels Debye-Scherrer-Formel einfach bestimmt werden kann. Dies liefert mittlere Partikeldurchmesser um 4,0 nm für die unterschiedlichen CePO₄-Kernpartikel, 6,6 nm für die CePO₄ / TbPO₄ / LaPO₄- und 7,0 nm für die CePO₄ / LaPO₄-Kern/Schale-Nanopartikel (siehe Abb. 3.15 für Details). Im Falle der Tb³⁺-dotierten LaPO₄-Partikel erhält man Durchmesser von etwa 3,5 nm für die Kernpartikel und 5,7 nm für die LaPO₄:Tb³⁺ / LaPO₄-Kern/Schale-Partikel (siehe Abb. 3.16). Anzumerken ist, dass bei allen Systemen eine leichte Anisotropie der Reflexbreiten fest-

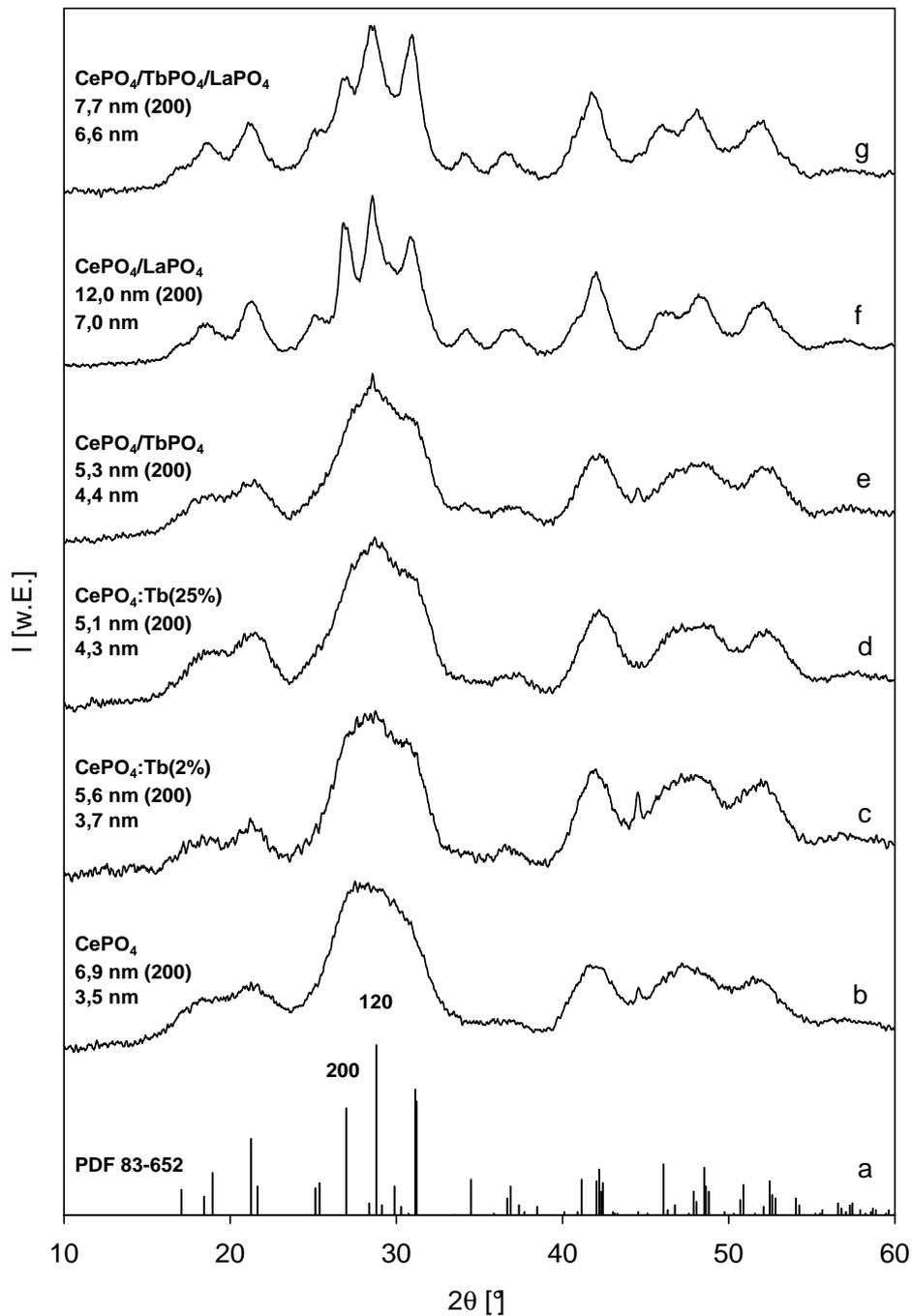


Abbildung 3.15: Röntgendiffraktogramme der verschiedenen Nanopartikel mit den entsprechenden Partikeldurchmessern (auf der linken Seite). (a) Linienpositionen des monoklinen Monazitgitters des $CePO_4$ [PDF 83-0652], (b) $CePO_4$, (c) $CePO_4:Tb^{3+}(2\%)$, (d) $CePO_4:Tb^{3+}(25\%)$, (e) $CePO_4 / TbPO_4$, (f) $CePO_4 / LaPO_4$, (g) $CePO_4 / TbPO_4 / LaPO_4$.

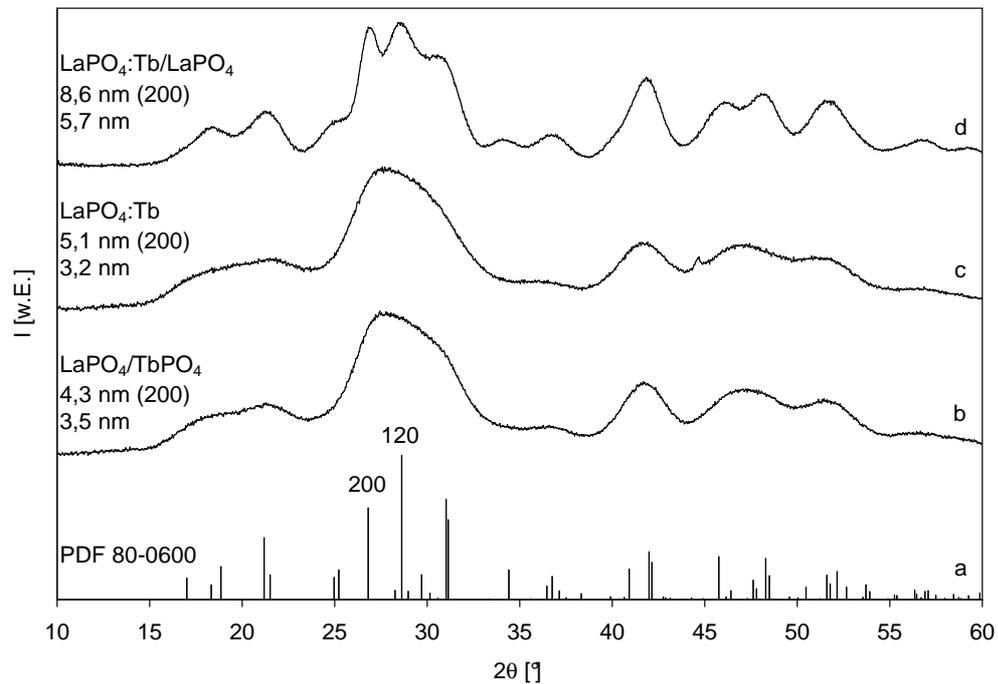


Abbildung 3.16: Röntgendiffraktogramme der verschiedenen Nanopartikel mit den entsprechenden Partikeldurchmessern (auf der linken Seite). (a) Linienpositionen des monoklinen Monazitgitters des LaPO_4 [PDF 80-0600], (b) $\text{LaPO}_4 / \text{TbPO}_4$, (c) $\text{LaPO}_4\cdot\text{Tb}^{3+}$ (5%), (d) $\text{LaPO}_4\cdot\text{Tb}^{3+} / \text{LaPO}_4$.

zustellen ist. Genauso wie schon für die LaPO_4 -Nanopartikel in Kapitel 3.2 beobachtet, erscheint besonders der (200) Reflex schmaler. Dies deutet auch hier auf eine Elongation der Partikel in (100) Richtung hin. Die genauen, sich aus den Daten ergebenden Abmessungen sind in den Abbildungen 3.15 und 3.16 angegeben.

Für die Kern/Schale-Partikel beobachtet man insgesamt die schmalsten Reflexe, da sie auch die Gruppe der Partikel mit den größten Durchmessern bilden. Der Unterschied zwischen dem CePO_4 - und dem LaPO_4 -Kristallgitter ist allerdings nur sehr gering, beide Materialien kristallisieren in der monoklinen Monazitphase und die Durchmesser der Metallionen sind sich sehr ähnlich (La^{3+} : 115 pm, Ce^{3+} : 111 pm). Die Unterschiede, die sich daraus für

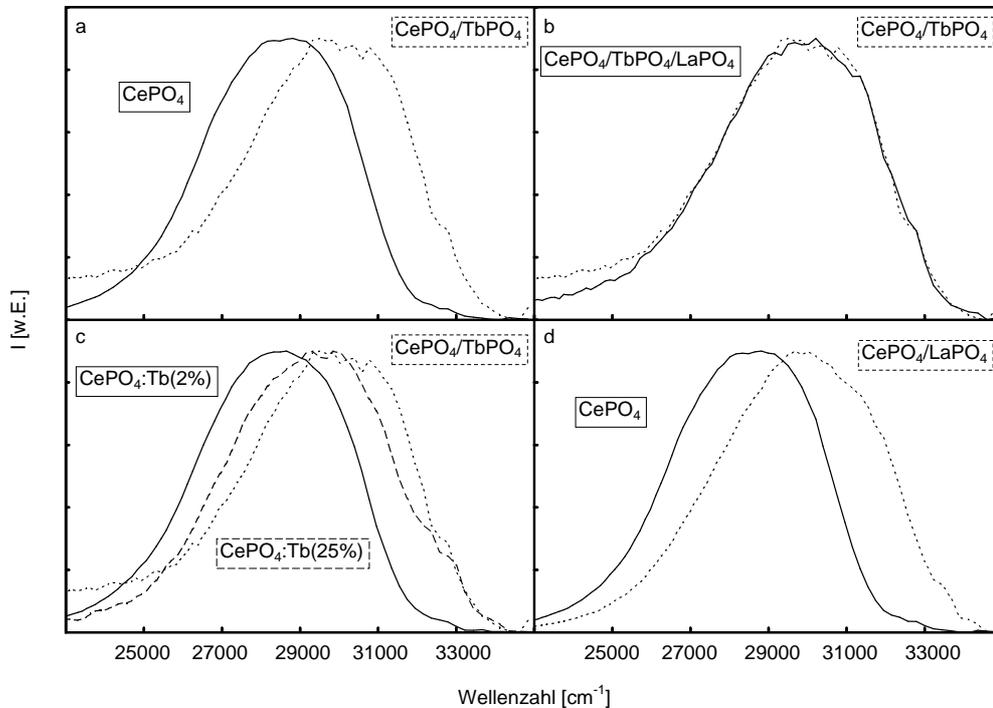


Abbildung 3.17: Diese Lumineszenzspektren zeigen den normalisierten Ce^{3+} $d-f$ -Übergang unter Anregung mit Licht der Wellenzahl 35715 cm^{-1} (270 nm). Die entsprechenden Signale der Tb^{3+} -dotierten und mit $TbPO_4$ umhüllten Partikel sind zu höheren Wellenzahlen verschoben.

die Reflexpositionen ergeben liegen um $0,2^\circ 2\theta$, während die Halbwertsbreiten der Reflexe größer als $1^\circ 2\theta$ sind.

3.3.2 Spektroskopische Untersuchungen an den Nanopartikeln

In Abb. 3.17 sind die auf das Intensitätsmaximum normierten Ce^{3+} -Lumineszenzspektren der verschiedenen Ce^{3+} -beihaltenden Nanopartikel dargestellt. Sie sind alle unter Anregung mit Licht der Wellenzahl 35715 cm^{-1} (270 nm) entstanden und zeigen, im Gegensatz zu den bisher gezeigten Spek-

tren, einen $d-f$ -Übergang. Das Spektrum der reinen CePO_4 -Partikel wird in Abb. 3.17 (a) mit demjenigen der Partikel mit einer TbPO_4 -Schale verglichen. Die Umhüllung führt zu einer Verschiebung des Maximums von etwa 28500 cm^{-1} zu höheren Energien von 30000 cm^{-1} . Eine zusätzliche Schale aus reinem LaPO_4 führt zu keiner weiteren Verschiebung (siehe Abb. 3.17 (b)); dies deutet auf eine bereits vollständige TbPO_4 -Schale um die CePO_4 -Kerne hin. Auch eine direkte Umhüllung der CePO_4 -Kerne mit LaPO_4 führt zu einer Verschiebung um den gleichen Betrag.

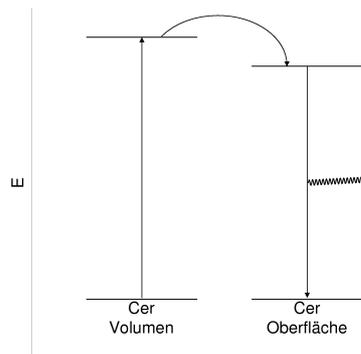


Abbildung 3.18: Energieschema der Ce^{3+} -Ionen in den Nanopartikeln. Die Energie wird auf Oberflächenionen übertragen und dort als Fluoreszenzlicht abgegeben.

Werden reine CePO_4 -Nanopartikel mit Tb^{3+} -Ionen dotiert, ist eine schwächere Verschiebung zu beobachten. Während 2% Tb^{3+} -Ionen keinen wahrnehmbaren Effekt zeigt, bewirken 25% Tb^{3+} -Ionen eine Verschiebung zu 29500 cm^{-1} . Die Auswirkungen sind also etwas kleiner als bei den umhüllten Partikeln. Der beobachteten Verschiebung der Ce^{3+} -Lumineszenzbande liegt wahrscheinlich ein Energietransfer zwischen Ce^{3+} -Ionen im Partikelinneren und an der Partikeloberfläche zugrunde. Ce^{3+} -Ionen an der Oberfläche könnten wegen des schwächeren Kristallfeldes an der Oberfläche bei tieferen Energien emittieren; dies ist in Abb. 3.18 angedeutet. Dabei ist noch anzumerken, dass hier die Energiezustände eigentlich durch das Kristallfeld aufgespalten sind; dies wird in der Abbildung der Einfachheit halber nicht berücksichtigt. Bei Anwesenheit von Tb^{3+} -Ionen an der Oberfläche der Partikel ist die Lumineszenz dieser Ce^{3+} -Ionen gelöscht, siehe auch Abb. 3.19. Durch diese

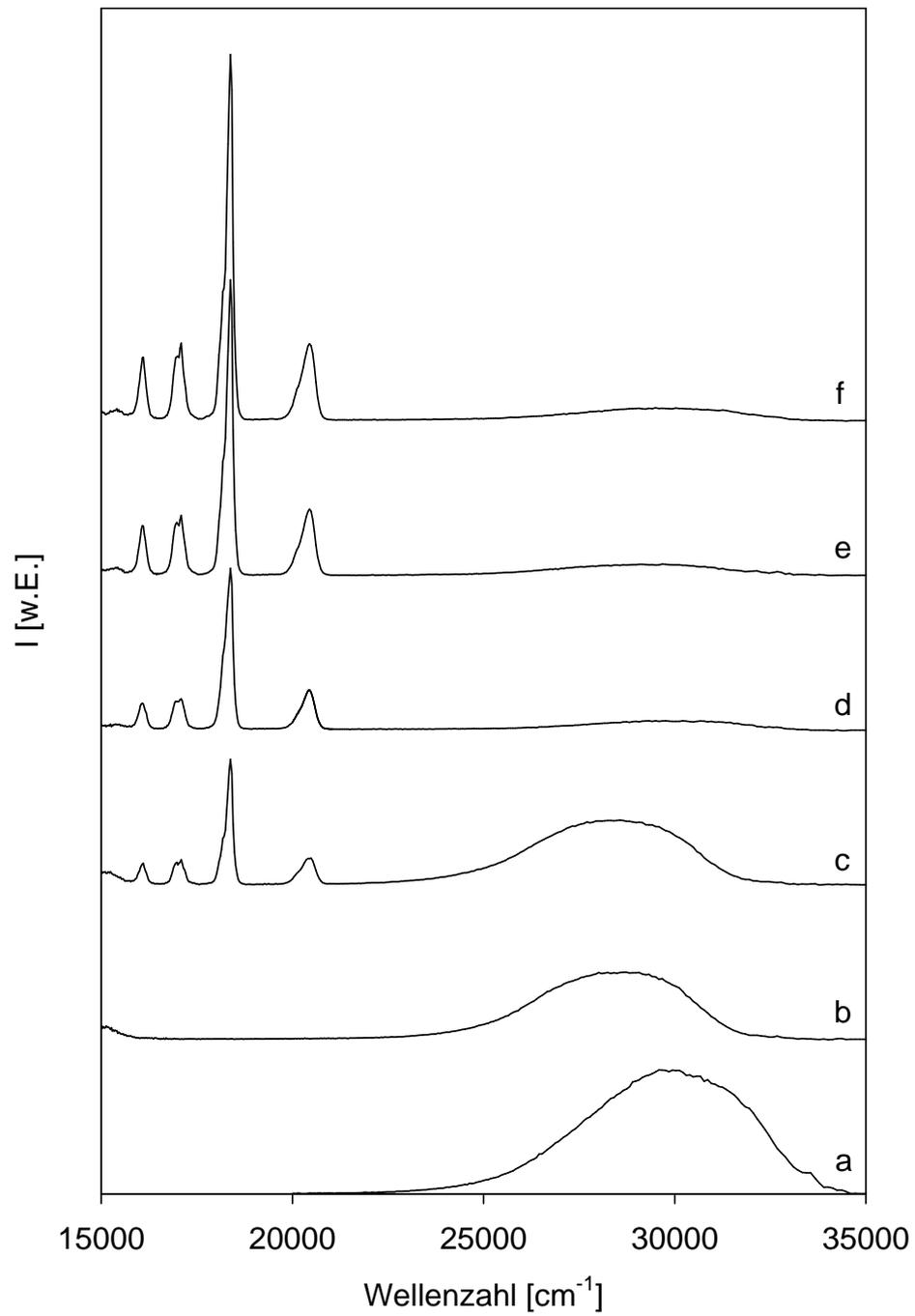


Abbildung 3.20: Lumineszenzspektren der verschiedenen Nanopartikellösungen identischer optischer Dichte bei der Anregungsenergie von 35715 cm^{-1} . (a) $\text{CePO}_4 / \text{LaPO}_4$, (b) CePO_4 , (c) $\text{CePO}_4:\text{Tb}^{3+}$ (2%), (d) $\text{CePO}_4 / \text{TbPO}_4$ (25%), (e) $\text{CePO}_4:\text{Tb}^{3+}$ (25%), (f) $\text{CePO}_4 / \text{TbPO}_4 / \text{LaPO}_4$.

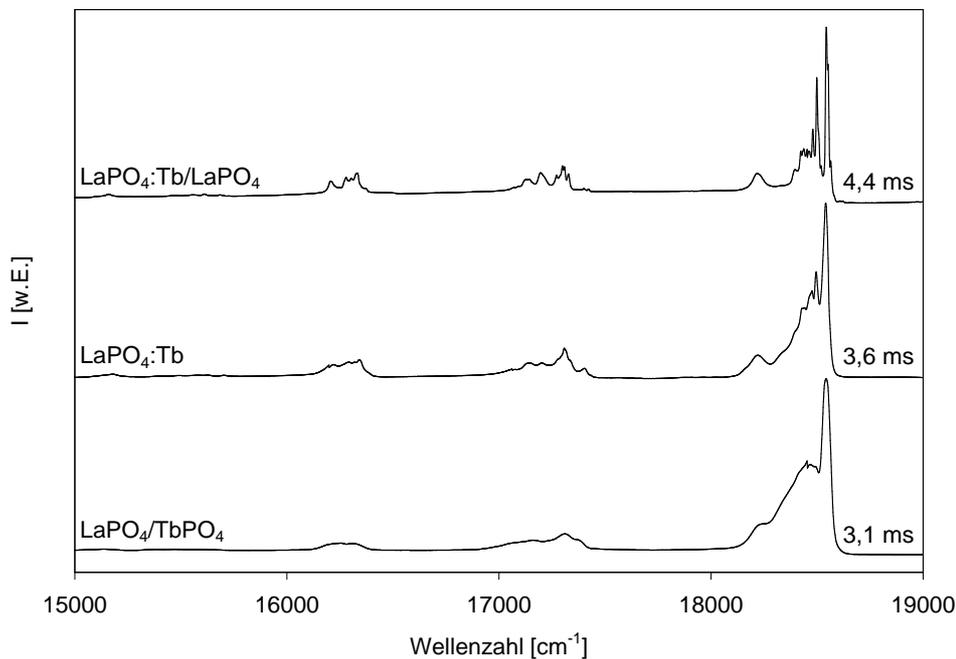


Abbildung 3.21: Lumineszenz Spektren der verschiedenen Tb^{3+} -haltigen $LaPO_4$ -Nanopartikel unter Anregungslicht der Wellenzahl 20590 cm^{-1} bei 30 K. An den Spektren sind rechts die entsprechenden Lumineszenzlebensdauern vermerkt.

des Terbiiums an der Oberfläche der letzteren Partikel stattfindet. Dies kann durch Oberflächendefekte oder durch die Verbindungen zu den organischen Molekülen der Ligandenhülle der Partikel bedingt sein. Wird die gleich Menge an Terbiium in das $CePO_4$ -Gitter dotiert, bleibt die Löschung der Ce^{3+} -Lumineszenz in etwa gleichstark, aber die Tb^{3+} -Lumineszenz verdoppelt beinahe ihre Intensität.

Es liegt nahe anzunehmen, dass hier der Anteil an Terbiium in der Partikeloberfläche reduziert ist. Der gleiche Effekt kann nämlich erzielt werden, wenn um die $CePO_4 / TbPO_4$ -Partikel eine zusätzliche $LaPO_4$ -Schale gewachsen wird, so dass sich keine Terbiiumionen mehr auf der Oberfläche der Partikel befinden.

Um mehr Details über die Struktur der Kristallite herauszufinden, böte sich hier der Einsatz der gitterplatzselektiven Spektroskopie an. Dafür ist es jedoch unumgänglich, die Terbiumionen direkt anzuregen. Dazu wurde eine Auswahl an Nanopartikeln auf der Basis von LaPO_4 synthetisiert: $\text{LaPO}_4 / \text{OF-Tb}^{3+}(1\%)$ -, $\text{LaPO}_4:\text{Tb}^{3+}(1\%)$ - und $\text{LaPO}_4:\text{Tb}^{3+}(1\%) / \text{LaPO}_4$ -Nanopartikel.

Im Vergleich mit Europium fällt auf, dass die Multiplets des Terbiums invertiert sind, die energetisch tiefsten Zustände sind diejenigen mit der höchsten Quantenzahl J (siehe Abb. 2.2 auf Seite 19).^[31,39] Da durch die niedrige Symmetrie des monoklinen Kristallgitters die beteiligten Zustände in $2J + 1$ Unterzustände aufgespalten sind, führt dieser Umstand zu einem komplexeren Spektrum. Die Tb^{3+} -Ionen werden über ihren ${}^7\text{F}_5 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ -Übergang angeregt. Selbst wenn die Probe auf 30 K gekühlt wird, sind einige höhere Zustände bevölkert, da einzelnen Energie-Niveaus nur durch eine kleine Lücke getrennt sind. Es ist also unter diesen Bedingungen nicht möglich, Details der verschiedenen Terbium-Gitterplätze in den Nanopartikeln zu beobachten.

Wie bei den Eu^{3+} -dotierten Nanokristallen unterscheiden sich die Lumineszenzspektren der verschiedenen gekühlten Nanopartikelpulver aber auch in der Linienbreite der einzelnen Übergänge (siehe Abb. 3.21). Wieder weisen Tb^{3+} -Ionen, die sich im Inneren der Kristallite befinden, schmalere Linien auf, als solche auf der Oberfläche. Dies fällt besonders auf, wenn man das Spektrum der $\text{LaPO}_4 / \text{OF-Tb}^{3+}$ -Partikel mit dem der Tb^{3+} -dotierten vergleicht. Dies deutet darauf hin, dass sich bei den Tb^{3+} -dotierten Proben zumindest einige der Tb^{3+} -Ionen im Inneren der Kristallite befinden müssen. Die Partikel mit einer zusätzlichen Schale aus LaPO_4 zeigen noch schmalere Linien. Daraus lässt sich schließen, dass im Falle der Partikel ohne zusätzliche Schale zumindest einige Tb^{3+} -Ionen auf der Partikeloberfläche zu finden

sind. Das Spektrum der $LaPO_4:Tb^{3+}$ -Partikel scheint also eine Mischung aus den Spektren der beiden anderen Kristallite zu sein.

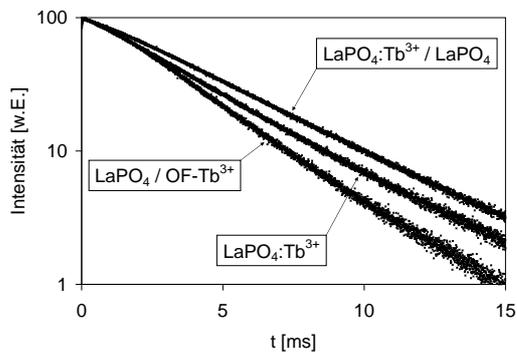


Abbildung 3.22: Lumineszenz-Abklingkurven der $LaPO_4 / OF-Tb^{3+}$ (3,1 ms), der $LaPO_4:Tb^{3+}$ (3,6 ms) und der $LaPO_4:Tb^{3+} / LaPO_4$ (4,4 ms) Nanopartikel.

mit angegeben. Je größer der Anteil der Terbiumionen, der sich im Inneren der Partikel befindet, desto länger werden die Lebensdauern; die Löschung der Lumineszenz, die an der Oberfläche der Partikel am wahrscheinlichsten ist, wird immer mehr vermieden.

Obwohl eine wirkliche gitterplatzselektive Spektroskopie unter den Gegebenheiten nicht durchführbar ist, können doch zumindest Oberflächen-Terbiumionen von denen im Inneren der Kristallite unterschieden werden.

Die mittleren Lumineszenz-Lebensdauern unterstützen diese Annahme. Sie wurden mit einer monoexponentiellen Anpassung ermittelt, da die logarithmische Auftragung der Abklingkurven der Tb^{3+} -Lumineszenz der verschiedenen Systeme einen annähernd linearen Verlauf zeigen (siehe Abb. 3.22). Die daraus folgenden Lebensdauern sind in Abb. 3.21

3.4 Spektroskopie an Er³⁺-dotierten Nanopartikeln²

In diesem Kapitel werden erste Ergebnisse der Lumineszenz einiger dotierter LuPO₄-Nanomaterialien diskutiert werden. In den vorhergehenden Kapiteln konnte gezeigt werden, dass Eu³⁺-Ionen erfolgreich in das Monazit-Kristallgitter der LaPO₄-Nanopartikel dotiert werden können. In diesem Kapitel wird nun gezeigt, dass auch etwa 5 nm große Partikel, die in der tetragonalen Xenotimstruktur kristallisieren, auf einem analogen Syntheseweg dotiert werden können.

In Abb. 3.23 sind die Absorptionsspektren kolloidaler Lösungen von YbPO₄:Er³⁺- und Lu_{0,5}Yb_{0,5}PO₄:Er³⁺-Nanopartikeln, gelöst in Toluol, dargestellt. In diesen Nanokristallen sind jeweils 5 % der gesamten Metallatome durch Erbium ersetzt. Die Lösungen waren trotz der relativ hohen Konzentration von etwa 1 Gew.% an Nanopartikeln optisch klar. Beide Spektren zeigen eine vergleichsweise starke und breite Absorptionsbande bei etwa 10200 cm⁻¹, die vom ²F_{5/2} ← ²F_{7/2}-Übergang der Ytterbiumionen verursacht wird, und eine Reihe zusätzlicher schwächerer Linien, die den *f-f*-Übergängen der Erbiumionen zuzuordnen sind. Die Ytterbium-Absorptionsbande ist im Falle des Lu_{0,5}Yb_{0,5}PO₄:Er³⁺, wie zu erwarten war, weniger intensiv, da der Ytterbiumgehalt des Kristallgitters geringer als im Falle der YbPO₄:Er³⁺-Kolloide ist.

Beide Kolloide zeigen sowohl durch direkte Anregung der Erbiumionen bei 26455 cm⁻¹ als auch durch Anregung der Ytterbiumionen bei

²Die in diesem Kapitel beschriebene Arbeit wurde veröffentlicht: O. Lehmann, H. Meysamy, K. Kömpe, H. Schnablegger, M. Haase "Synthesis, Growth, and Er³⁺ Luminescence of Lanthanide Phosphate Nanoparticles" J. Phys. Chem. B **2003**, 107, 7449

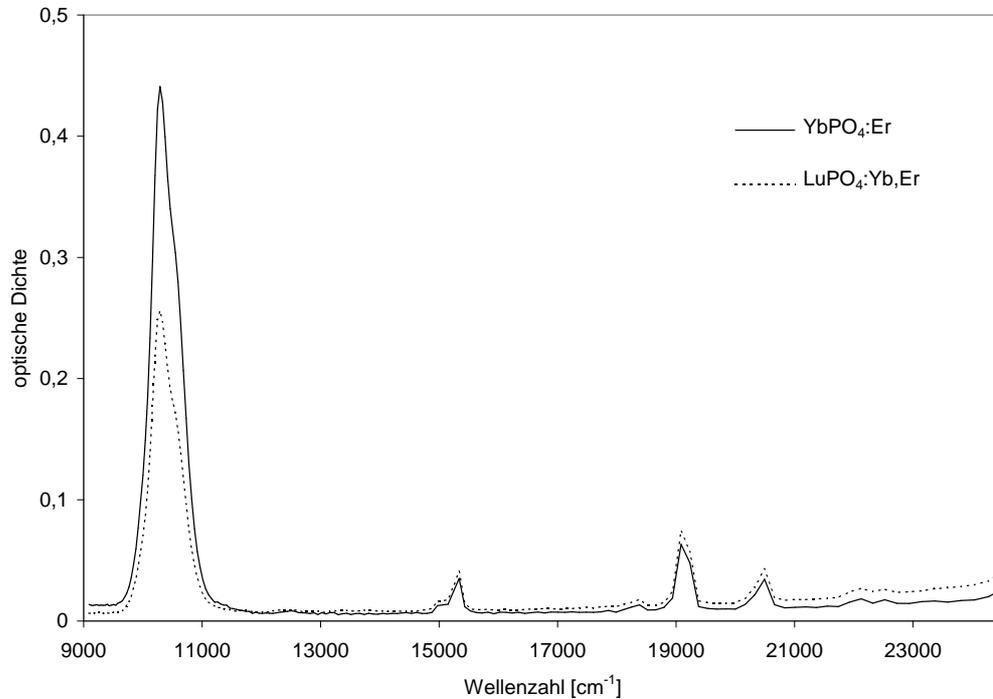


Abbildung 3.23: UV-Vis-NIR-Absorptionsspektren der kolloidalen Lösungen der $YbPO_4:Er^{3+}$ - und $Lu_{0,5}Yb_{0,5}PO_4:Er^{3+}$ -Nanopartikel. Beide Lösungen beinhalten etwa 1 Gew-% Nanopartikel.

10200 cm^{-1} , Er^{3+} -Emission um 6450 cm^{-1} . In Abb. 3.24 sind die im Falle der $Lu_{0,5}Yb_{0,5}PO_4:Er^{3+}$ -Kolloide resultierenden Emissionsspektren unter den beiden unterschiedlichen Anregungen dargestellt, die denen der $YbPO_4:Er^{3+}$ -Kolloide gleichen. Offensichtlich findet in beiden Nanomaterialien ein Energietransfer von den Yb^{3+} - zu den Er^{3+} -Ionen statt, da auch unter alleiniger Anregung der Ytterbiumionen Erbiumlumineszenz zu beobachten ist. Dieser Energietransferprozess ist für mögliche Anwendungen dieser Materialien wichtig, da der Absorptionswirkungsquerschnitt des Ytterbium-Übergangs bei 10200 cm^{-1} sehr viel höher liegt als der des Erbium-Übergangs. Deshalb können Yb^{3+} -Ionen als Sensibilisatoren für die Lumineszenz der Er^{3+} -Ionen

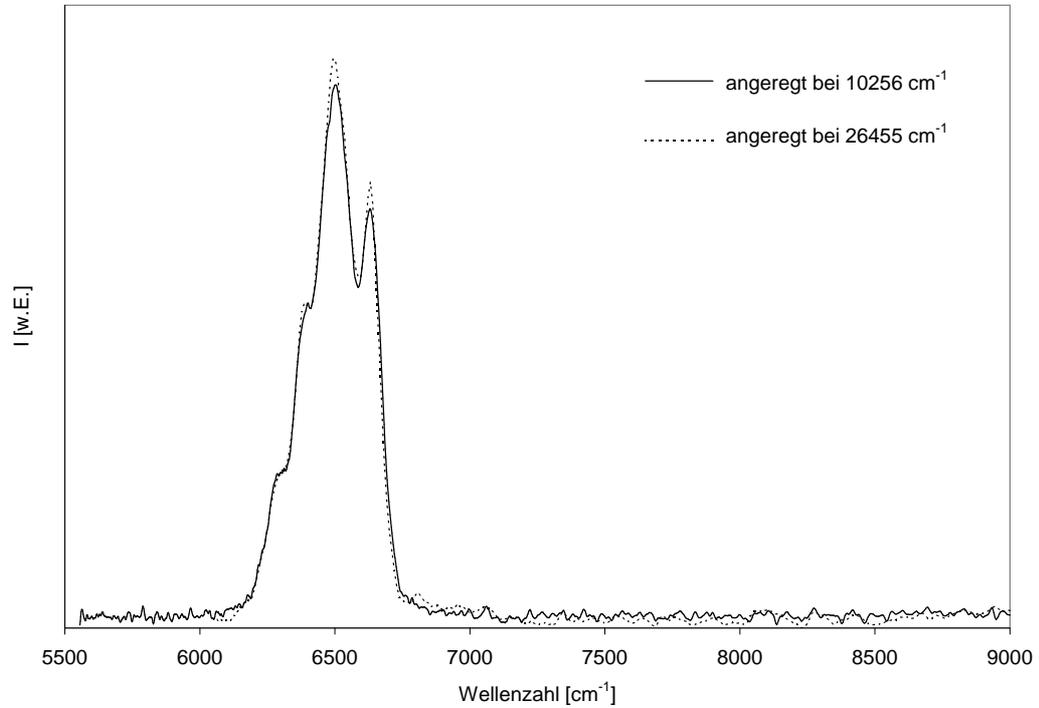


Abbildung 3.24: Er³⁺-Lumineszenzspektren der kolloidalen Lösungen von Lu_{0,5}Yb_{0,5}PO₄:Er³⁺-Nanopartikeln, aufgenommen bei Raumtemperatur unter Anregung der Er³⁺-Ionen bei 26455 cm⁻¹ und unter Anregung der Yb³⁺-Ionen bei 10200 cm⁻¹.

eingesetzt werden.

Der Energietransfer zwischen Yb³⁺- und Er³⁺-Ionen ist darüber hinaus bei der so genannten „Upconversion-Lumineszenz“ wichtig, auf die im nächsten Kapitel näher eingegangen wird.

3.5 Upconversion-Emission in kolloidaler Lösung³

Neben den bereits in Kapitel 1 auf Seite 9 erwähnten Anwendungen für verschiedene lanthanoiddotierte Nanokristalle, könnten diese Materialien auch sehr interessant für das Phänomen der Photonen-Upconversion sein, bei der das emittierte Licht eine kürzere Wellenlänge hat als das anregende. Upconversion-Emissionen wurden bereits in zahlreichen makrokristallinen dotierten Materialien beobachtet und untersucht; meist in Oxiden oder Halogeniden. Die effizientesten derzeit bekannten Upconversion-Leuchtstoffe beruhen auf den am häufigsten verwendeten Upconversion-Ionen Er^{3+} (von NIR nach grün) und Tm^{3+} (von NIR nach blau), oft in Kombination mit Yb^{3+} -Ionen als sensibilisierende Komponente.^[40] Mögliche Anwendungen reichen vom Nachweis des nahen Infrarots^[41] bis zur Bilderzeugung und zu Lasermaterialien.^[42] Ein rot-, grün- und blau-emittierendes dreidimensionales Farbdisplay, basierend auf Upconversion-Prozessen in einem Glas, wurde ebenfalls beschrieben.^[43]

In der Literatur gibt es bereits eine Reihe von Berichten über Upconversion-Lumineszenz in Nanomaterialien.^[44–47] Allerdings wurden alle diese Untersuchungen an Pulvern ausgeführt. Der entscheidende Test ist, die Partikel in einer völlig transparenten kolloidalen Lösung zu dispergieren, um dann die Upconversion im flüssigen Zustand anzuregen. Damit wird nicht nur

³Die in diesem Kapitel beschriebene Arbeit wurde veröffentlicht: Stephan Heer, Olaf Lehmann, Markus Haase, Hans-Ulrich Güdel “Blue, Green, and Red Upconversion Emission from Lanthanide-Doped LuPO_4 and YbPO_4 Nanocrystals in a Transparent Colloidal Solution” *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**. Die spektroskopischen Messungen dieses Kapitels wurden von Stephan Heer an der Universität Bern durchgeführt, die Synthese der Nanokristalle jedoch wurde innerhalb der Doktorarbeit entwickelt

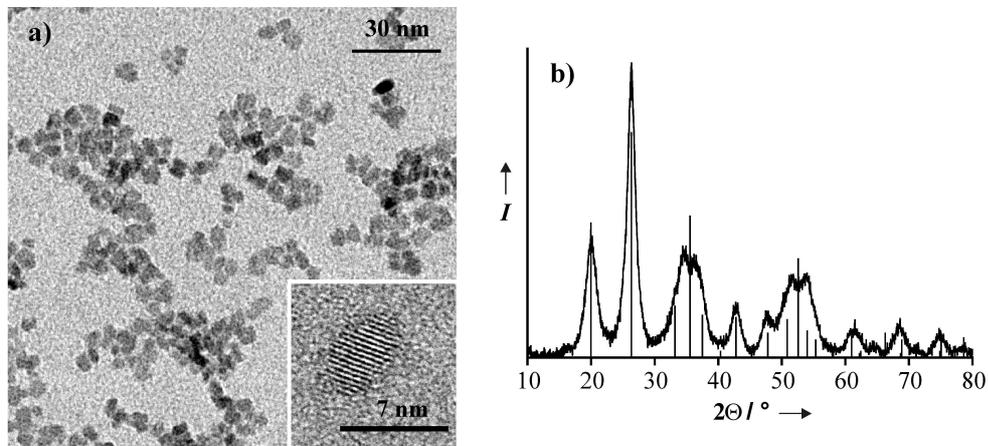


Abbildung 3.25: (a) Transmissionselektronenmikroskop-Bilder (TEM) der $\text{LuPO}_4:\text{Yb}^{3+}(49\%),\text{Tm}^{3+}(1\%)$ -Nanopartikel, Einschub: hochauflösendes Bild und (b) Röntgendiffraktogramm der selben Probe.

die Partikelqualität getestet, sondern darüber hinaus die Voraussetzung geschaffen, um das Upconversion-Prinzip für Bilderzeugungs- und Markierungsanwendungen in Lösung einsetzen zu können. Neben guter Kristallinität der Partikel erfordert dieser Ansatz eine akzeptable Teilchengrößenverteilung und eine geeignete Modifizierung der Teilchenoberflächen, um die kolloidale Löslichkeit der Partikel zu gewährleisten. In diesem Kapitel werden die hinreichend beschriebenen Upconversion-Paare $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ und $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ verwendet, um die prinzipielle Möglichkeit einer Anregung und Anwendung der Upconversion in Lösungen zu demonstrieren.^[40]

Nanopartikel aus Liganden-stabilisierten Lanthanoidphosphaten, die nach der in Kapitel 4.1.4 auf Seite 83 angegebenen Methode hergestellt wurden, sind, wie bereits erwähnt, in organischen Lösungsmitteln leicht dispergierbar und bilden kolloidale Lösungen aus gut separierten Partikeln.^[7-9,19] Abb. 3.25 (a) zeigt Aufnahmen der $\text{LuPO}_4:\text{Yb}^{3+}(49\%),\text{Tm}^{3+}(1\%)$ -Nanopartikel im Transmissions-Elektronenmikroskop (TEM). Die Probe weist die für diese Herstellungsmethode typische enge Teilchengrößenverteilung sowie

einen mittleren Teilchendurchmesser zwischen 6 und 8 nm auf. Analog den $\text{YbPO}_4:\text{Er}^{3+}$ (5%)-Nanopartikeln (Kapitel 3.4) zeigen auch die Pulver-Röntgendiffraktogramme (XRD-Daten) der $\text{LuPO}_4:\text{Yb}^{3+}$ (49%), Tm^{3+} (1%)-Nanopartikel (Abb. 3.25 (b)) stark verbreiterte Reflexe bei denjenigen Positionen, die der tetragonalen Xenotimstruktur von makrokristallinem YbPO_4 und LuPO_4 entsprechen (siehe auch Kapitel 3.4). Aus den Halbwertsbreiten der Reflexe wird mit der Debye-Scherrer-Gleichung eine Teilchengröße von etwa 7 nm berechnet. Dieser Wert entspricht recht gut der mittleren Größe, die aus den TEM-Aufnahmen bestimmt wurde.

In Abb. 3.26 (a) ist ein Übersichts-Absorptionsspektrum einer transparenten kolloidalen Lösung von $\text{YbPO}_4:\text{Er}^{3+}$ (5%)-Nanokristallen (6,7 Gew.-%) in Chloroform abgebildet. Es wird dominiert durch die sehr starke NIR-Absorptionsbande des ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$ -Übergangs der Yb^{3+} -Ionen bei etwa 10500 cm^{-1} . Die schwachen Absorptionsbanden im Vis-Bereich können, wie in der Abb. 3.26 (a) oberhalb des Spektrums angegeben, f - f -Übergängen von Er^{3+} zugeordnet werden. Darunter, in Abbildung 3.26 (b), wird das Upconversion-Lumineszenzspektrum derselben Lösung unter Anregung mit einer Laserleistung von 300 mW beim besonders intensiven Yb^{3+} -Absorptionspeak bei 10230 cm^{-1} (Pfeil in Abbildung 3.26 (a)) gezeigt. Diese Lumineszenz ist mit dem bloßen Auge sichtbar und erscheint grün.

Abb. 3.27 schließlich zeigt das Upconversion-Lumineszenzspektrum einer transparenten kolloidalen Lösung von $\text{LuPO}_4:\text{Yb}^{3+}$ (49%), Tm^{3+} (1%)-Nanokristallen (6,7 Gew.-%) in Chloroform unter 300 mW-Anregung des ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$ -Übergangs der Yb^{3+} -Ionen bei 10230 cm^{-1} (Pfeil in Abb. 3.27 (a)). Diese Upconversion-Lumineszenz setzt sich aus blauen und roten Anteilen zusammen. Für beide Proben entsprechen die hier nicht gezeigten Upconversion-Anregungsspektren der ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$ -Absorptionsbande der

Yb^{3+} -Ionen in Abbildung 3.26 (a).

Der Nachweis von Upconversion-Lumineszenz in Lösung durch Augenschein und mithilfe der Spektroskopie ist bemerkenswert und konnte bislang noch nicht erbracht werden. Frühere Versuche, Upconversion-Lumineszenz in gelösten molekularen Komplexen von Er^{3+} und Tm^{3+} anzuregen, waren fehlgeschlagen.^[48] Die hier beobachtete Upconversion-Lumineszenz in den kolloidalen Lösungen ist vermutlich auf eine hohe Kristallqualität der untersuchten Nanopartikel zurückzuführen.

Aufgrund der räumlichen Nähe zu hochenergetischen N-H- und C-H-Schwingungszuständen

der Dodecylamin-Liganden und des Lösungsmittels ist es jedoch sehr unwahrscheinlich, dass Lanthanoidionen auf der Nanokristalloberfläche Upconversion zeigen. Um dies genauer untersuchen zu können, wären Nanopartikel mit einer zusätzlichen LuPO_4 -Schale, ähnlich dem in Kapitel 3.2 beschriebenen $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ / LaPO_4 -System, sehr hilfreich. Bisher ist es jedoch noch nicht gelungen ein entsprechendes Syntheseverfahren zum Hüllenwachstum auf die Synthese von Nanopartikeln, die wie LuPO_4 und

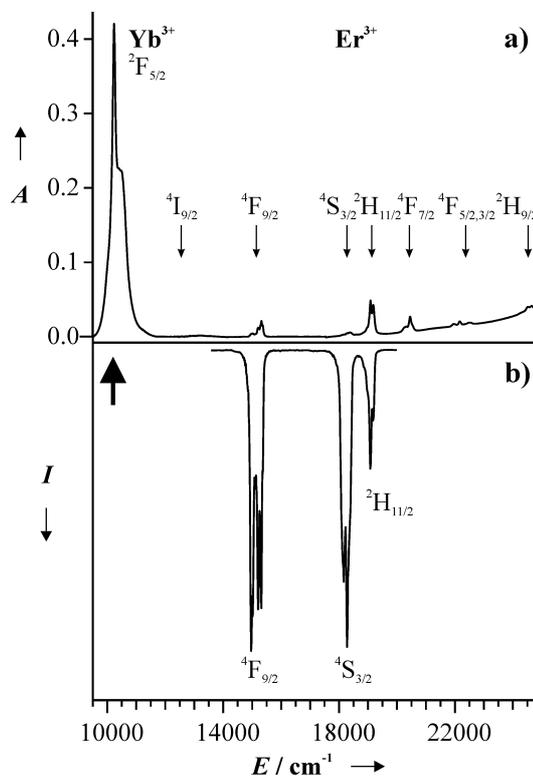


Abbildung 3.26: (a) Absorptionsspektrum und (b) Upconversion-Lumineszenzspektrum (Anregung bei 10230 cm^{-1} (siehe Pfeil) mit einer Laserleistung von 300 mW) der kolloidalen $\text{YbPO}_4:\text{Er}^{3+}$ (5%)-Nanokristalllösung.

YbPO₄ in der tetragonalen Xenotimstruktur kristallisieren, zu übertragen.

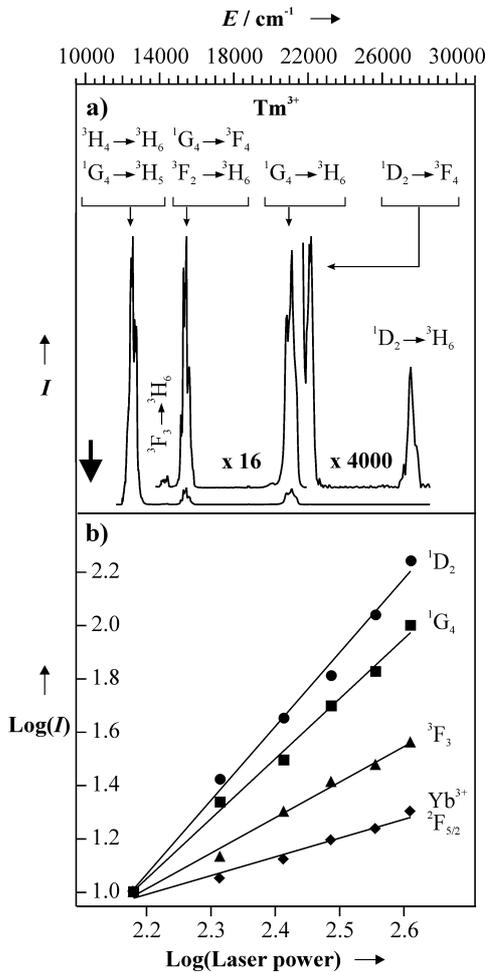


Abbildung 3.27: (a) Wie in Abbildung 3.26 (b), aber für LuPO₄:Yb³⁺(49%),Tm³⁺(1%). (b) Leistungsabhängigkeit der LuPO₄:Yb³⁺(49%),Tm³⁺(1%)-Upconversion-Intensität der Banden bei 22000 cm⁻¹ (●, ¹D₂ → ³F₄), 21000 cm⁻¹ (■, ¹G₄ → ³H₆), 14000 cm⁻¹ (▲, ³F₃ → ³F₄) und 10000 cm⁻¹ (◆, ²F_{5/2} → ²F_{7/2} von Yb³⁺).

In molekularen Komplexen der Lanthanoiden führen Schwingungszustände, die denen ähneln, die an der Oberfläche der Nanopartikel zu erwarten sind, jedenfalls zu einer effizienten Löschung der angeregten metastabilen Zustände. Die beobachtete Upconversion-Lumineszenz ist folglich den Er³⁺- und Tm³⁺-Ionen zuzuschreiben, die die entsprechenden Yb³⁺- und Lu³⁺-Ionen im Inneren des Nanokristalls ersetzen, also den Ionen, die von der Oberfläche abgeschirmt sind.

Die beobachteten Upconversion-Spektren in Abbildung 3.26 (a) und Abbildung 3.27 (a) gleichen den entsprechenden Spektren der makrokristallinen, mit Er³⁺- und Tm³⁺-dotierten Oxide, sodass wir analoge Upconversion-Mechanismen erwarten können. In unserer YbPO₄:Er³⁺(5%)-Probe fungiert das Wirtsgitter als Sensibilisator, ähnlich dem Ce³⁺ in den in Kapitel 3.3 beschriebenen CePO₄:Tb³⁺-Nanopartikeln. In einem

ersten strahlungslosen Energietransferschritt wird die Energie des durch ein NIR-Photon angeregten $^2F_{5/2}$ -Zustandes eines Yb^{3+} -Ions (etwa 10230 cm^{-1}) auf ein Er^{3+} -Ion übertragen und regt dieses in den $^4I_{11/2}$ -Zustand an. Ein zweites zusätzliches NIR-Photon regt das Er^{3+} -Ion anschließend in einen hochenergetischen Zustand an, dessen Energie im sichtbaren Spektralbereich liegt. Emission von $^2H_{11/2}$ und $^4S_{3/2}$ führen zur dominanten grünen Lumineszenz zwischen 19300 cm^{-1} und 18000 cm^{-1} . Die rote Emission mit dem Zentrum bei 15200 cm^{-1} stammt vom $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ -Übergang der Er^{3+} -Ionen. In makrokristallinen Upconversion-Materialien aus Yb^{3+}/Er^{3+} kann das Intensitätsverhältnis von grünen und roten Emissionen durch Veränderung der Yb^{3+} - und Er^{3+} -Konzentrationen abgestimmt werden. Der gleiche Effekt ist auch für die Nanopartikel zu erwarten, wurde jedoch nicht untersucht.

Das $LuPO_4:Yb^{3+}(49\%),Tm^{3+}(1\%)$ -System zeigt ein noch wesentlich reicheres Upconversion-Schema (Abb. 3.28). Die Energie von bis zu vier angeregten $^2F_{5/2}$ -Zuständen (bei etwa 10230 cm^{-1}) der Yb^{3+} -Ionen kann sequenziell durch strahlungslosen Energietransfer auf ein Tm^{3+} -Ion übertragen werden, das damit bis zum 1D_2 -Niveau im nahen UV angeregt wird. Dies ist in Einklang mit den experimentellen Ergebnissen. Upconversion-Emissionen wird hier von vier unterschiedlichen Niveaus mit einer dominanten blauen Bande um 21000 cm^{-1} , die dem $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ -Übergang der Tm^{3+} -Ionen zuzuordnen ist, beobachtet. Die Zuordnungen in Abbildung 3.27 (a), die spektroskopisch direkt aus Energiebetrachtungen abgeleitet werden können, werden durch die experimentelle Leistungsabhängigkeit der zugehörigen Upconversion-Emissionsintensitäten bestätigt. In Abbildung 3.27 (b) ist die Abhängigkeit von der eingestrahlten Laserleistung für die vier unterschiedliche Emissionen dargestellt.

Die experimentellen Daten zeigen in der doppelt-logarithmischen Dar-

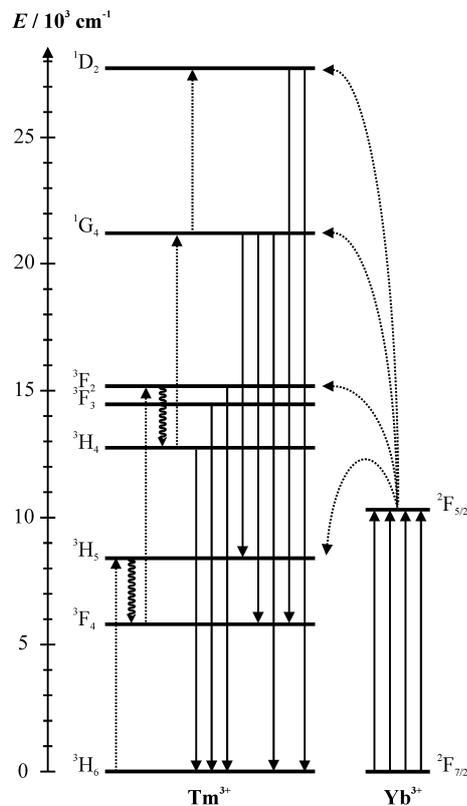


Abbildung 3.28: Energieniveau- und Upconversion-Schema für $\text{LuPO}_4:\text{Yb}^{3+}(49\%),\text{Tm}^{3+}(1\%)$. Volle, gepunktete bzw. gewellte Pfeile markieren strahlende Übergänge, strahlungslosen Energietransfer- bzw. Mehrfach-Phononenrelaxationsprozesse.

stellung Steigungen von 2.9, 2.2, 1.3 und 0.7, die gemäß Literatur^[49] gut mit den in Abbildung 3.28 schematisch dargestellten Vier-, Drei-, Zwei- und Ein-Photonenanregungsprozessen übereinstimmen.

Es konnte die Möglichkeit demonstriert werden, die Emission von blauem, grünem und rotem Licht in transparenten kolloidalen Lösungen durch Upconversion-Anregung im nahen IR zu erzeugen. Diese Ergebnisse stellen einen ersten und wichtigen Schritt zur Entwicklung von Materialien mit Anwendungspotenzial für Displays und Lumineszenz-Marker in flüssigen Medi-

en dar. Extrem intensive und kostengünstige Halbleiterlichtquellen sind für den Spektralbereich um 980 nm erhältlich, und die Upconversion-Anregung von sichtbarer Lumineszenz wäre eine elegante Alternative für solche Anwendungen. Die Gesamteffizienz des Upconversion-Prozesses in den hier untersuchten Proben ist verglichen mit Pulvern der besten makrokristallinen Upconversion-Leuchtstoffe noch sehr gering. Allerdings gibt es eine ganze Reihe möglicher Verbesserungen, die in Zukunft untersucht werden sollten. Eine nahe liegende Möglichkeit ist die Verwendung von Wirtsgittern mit niedrigeren Phononenenergien, um Mehrfach-Phononenrelaxationsprozesse abzuschwächen und dadurch die Lebensdauer der metastabilen Zustände zu vergrößern, die an den Upconversion-Prozessen beteiligt sind. Eine andere Richtung ist die Abkapselung der Nanokristalle von hochenergetischen Schwingungszuständen durch Aufbringen einer kristallinen Schicht einer inerten Ummantelung.

Kapitel 4

Experimentelles

4.1 Synthese der Nanopartikel

4.1.1 Eu^{3+} -dotierte LaPO_4 -Nanopartikel

Die Europium dotierten LaPO_4 - und die EuPO_4 -Nanopartikel wurden in hochsiedenden koordinierenden Lösungsmitteln entsprechend einer modifizierten Literaturprozedur^[9] synthetisiert: Zu einer klaren Lösung von Lanthanoidenchlorid-Hexahydrat (insgesamt 10 mmol Lanthanoidenchlorid, also 9,9 mmol LaCl_3 mit 0,1 mmol EuCl_3 im Falle der $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (1%)-Nanopartikel) in etwa 10 mL Methanol p.a. wurden 40 mmol Tributylphosphat hinzugegeben und das Methanol danach mit einem Rotationsverdampfer entfernt (im Falle der „großen“ EuPO_4 -Nanopartikel wurden nur 20 mmol Tributylphosphat eingesetzt). 30 mL Diphenylether wurden hinzugefügt und das Wasser wurde unter reduziertem Druck abdestilliert, indem die Temperatur langsam von 20 °C auf 100 °C erhöht wurde. Anschließend wurden 30 mmol Trihexylamin und 7,0 mL einer trockenen 2 molaren Phosphorsäurelösung (in Dihexylether) hinzugegeben und die Mischung unter tro-

ckener Stickstoffatmosphäre auf 200 °C erhitzt. Nach 16 Stunden ließ man die Lösung abkühlen. Anschließend wurden $\frac{3}{4}$ der Reaktionsmischung (die gesamte Mischung im Falle der EuPO_4 -Nanopartikel) aus dem Reaktionsgefäß entfernt und wie weiter unten angegeben weiterverarbeitet, um die Nanopartikel als trockene Pulver zu isolieren. Das übrige $\frac{1}{4}$ der Reaktionsmischung wurde für die Präparation der Kern/Schale-Nanopartikel wie folgt verwendet:

Separat von der Reaktionsmischung wurden 15 mmol Tributylphosphat zu einer klaren Lösung von Lanthanchlorid-Hexahydrat (7,5 mmol) in etwa 10 mL Methanol p.a. gegeben und das Methanol anschließend am Rotationsverdampfer entfernt. Diphenylether (23 mL) wurde zugesetzt und das Wasser wie bereits oben beschrieben entfernt. Die Lösung wurde mit 22,5 mmol Trihexylamin vermischt und in einen Tropftrichter überführt, der an das Reaktionsgefäß angeschlossen war. Als nächstes wurden 5 mL der 2 molaren Phosphorsäurelösung (in Dihexylether) der Reaktionsmischung zugefügt, die dann abermals auf 200 °C unter trockener Stickstoffatmosphäre erhitzt wurde. Die Lösung im Tropftrichter wurde Tropfen für Tropfen über einen Zeitraum von 2 Stunden der Reaktionsmischung zugeführt, die auf 200 °C gehalten wurde. Nach 16 Stunden ließ man die Lösung abkühlen.

Die LaPO_4 / OF- Eu^{3+} -Nanopartikel wurden präpariert, indem zunächst LaPO_4 -Partikel auf gleiche Art wie die $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ -Partikel hergestellt wurden. Dann wurde eine Lösung von 0,5 mmol $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 1,5 mL Diphenylether, 2 mmol Tributylphosphat und 1,5 mmol Trihexylamin hergestellt und das Wasser entfernt, wie oben beschrieben. Diese Lösung wurde in einen Tropftrichter überführt und Tropfen für Tropfen innerhalb von 45 Minuten der Reaktionsmischung der LaPO_4 -Partikel zugeführt, die auf 200 °C unter trockener Stickstoffatmosphäre gehalten wurde. Danach wurde die Reaktionsmischung für weiter 16 Stunden auf 200 °C gehalten und dann auf

Raumtemperatur abgekühlt.

Anschließend wurde jede Reaktionsmischung mit etwa 250 mL Methanol verdünnt und in eine Rührzelle (Diafiltrationszelle, Berghof) gefüllt, die mit einem 10.000 Da oder 30.000 Da Filter bestückt war (Millipore). Im Falle der EuPO_4 -Nanopartikel wurde wegen ihrer kleinen Größe von etwa 3 nm ein 5.000 Da Filter genutzt. Unter Nutzung eines Stickstoffdruckes von 3,5 bar wurde die Lösung durch den Filter gedrückt, bis das Volumen der Lösung auf ungefähr 30 mL verringert war. Danach wurde die übrig gebliebene Lösung erneut mit 250 mL Methanol verdünnt und der Reinigungsprozess viermal wiederholt. Abschließend wurden die Nanopartikel aus der gereinigten Lösung isoliert, indem das Methanol mittels Rotationsverdampfer entfernt wurde. Weiße Nanopartikel-Pulver wurden im Gramm-Maßstab erhalten.

4.1.2 LaPO_4 -Hüllenwachstum um LaPO_4 / OF-Eu³⁺-Nanopartikel

Die Kern LaPO_4 / OF-Eu³⁺-Nanopartikel wurden, wie in Kapitel 4.1.1 beschrieben, hergestellt. Anstelle des Trihexylamins wurde jedoch Tridodecylamin verwendet und die Reaktionsmischung nicht 16 Stunden, sondern nur 2 Stunden erhitzt. Der bei Zugabe von etwa 250 mL Methanol zu der abgekühlten Mischung entstandene weiße Niederschlag wurde zentrifugiert, zweimal mit etwa 250 mL Methanol gewaschen und unter Vakuum getrocknet. 3,4 g weißes Nanopartikelpulver wurden erhalten.

Um die Hülle zu präparieren wurden 30 mmol Tributylphosphat zu einer klaren Lösung von 7,5 mmol Lanthanchlorid-Hexahydrat in 10 mL Methanol p.a. gegeben und danach das Methanol mittels Rotationsverdampfer abdestilliert. Diphenylether (30 mL) wurden zugefügt und das Wasser, wie bereits

in Kapitel 4.1.1 beschrieben, entfernt. Die Lösung wurde mit 22,5 mmol Tridodecylamin versetzt und in einen Tropftrichter gefüllt.

In einen zweiten Tropftrichter wurde eine Mischung aus 20 mL Diphenylether und 5,0 mL einer 2 molaren Phosphorsäurelösung in Dihexylether gegeben.

In einem Reaktionskolben wurden 1,7 g der LaPO_4 / OF-Eu³⁺-Nanopartikel (entsprechend 5 mmol Lanthanoidengehalt) in 150 mL Diphenylether gelöst. Die Tropftrichter wurden mit dem Reaktionskolben verknüpft und die gelösten Nanopartikel wurden unter trockener Stickstoffatmosphäre auf 200 °C erhitzt. Danach wurden die beiden Lösungen in den Tropftrichtern gleichzeitig über einen Zeitraum von 90 Minuten zugegeben. Während dieses Zeitraums wurden nach 30 Minuten 50 mL der Reaktionsmischung entnommen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach 90 Minuten wurde auch die Mischung im Reaktionskolben abgekühlt.

Die Nanopartikel wurden durch Zugabe von etwa 100 mL Methanol gefällt und dreimal gewaschen, wie bereits beschrieben. Weiße Nanopartikel-Pulver wurden im Gramm-Mengen erhalten.

4.1.3 Tb³⁺-dotierte LaPO_4 -, CePO_4 - und LaCePO_4 -Nanopartikel

Die verschiedenen Cer- und Terbium-haltigen Nanopartikel wurden analog der in Kapitel 4.1.1 beschriebenen Methode hergestellt. Im Falle der dotierten LaPO_4 -Nanopartikel wurde einfach anstelle des Europiumchlorides das entsprechende Terbiumchlorid eingesetzt. Um die Hülle um diese Partikel zu präparieren wurden nach der in Kapitel 4.1.2 beschriebenen Methode verfahren.

Bei den verschiedenen (dotierten und undotierten) CePO_4 -Nanopartikeln

wurde anstelle des Trihexylamins Tridodecylamin eingesetzt. Dadurch konnten die Partikel nach der Synthese durch Zugabe von Methanol gefällt werden. Der Niederschlag wurde daraufhin noch zweimal mit Methanol gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

Für die Herstellung der CePO_4 / TbPO_4 -Kern/Schale-Partikel wurden eine Lösung von 2,5 mmol TbCl_3 , 10 mmol Tributylphosphat und 7,5 mmol Tridodecylamin in 17 mL Diphenylether und eine Lösung von 7 mL einer trockenen 2 molaren Phosphorsäurelösung in Dihexylether mit 50 mL Diphenylether in jeweils einen Tropftrichter gefüllt und dann unter Stickstoffatmosphäre gleichmäßig parallel innerhalb von einer Stunde zu einer auf 200 °C geheizten Lösung von CePO_4 -Kernen (entsprechend 7,5 mmol Ce^{3+}) in 50 mL Diphenylether zugetropft. Danach wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt und mit ca. 200 mL Methanol versetzt. Der entstandene weiße Niederschlag wurde abzentrifugiert, zweimal mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Bei der Herstellung der mit LaPO_4 umhüllten Partikel wurde wie im vorigen Absatz beschrieben verfahren, einzig dass in die Tropftrichter die dreifachen Mengen aller Chemikalien gegeben und anstelle des TbCl_3 LaCl_3 eingesetzt wurden und diese Lösungen zu einem Drittel der Kerne (lediglich 2,5 mmol Lanthanoidenionen entsprechend) in 50 mL Diphenylether zuge tropft wurden.

4.1.4 Er^{3+} -dotierte YbPO_4 - und $\text{Lu}_{0,5}\text{Yb}_{0,5}\text{PO}_4$ -Nanopartikel

Er^{3+} -dotierte LuPO_4 - und YbPO_4 -Nanopartikel wurden analog der bereits in Kapitel 4.1.1 ab Seite 79 beschriebenen Methode hergestellt, wobei $\text{LuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ verwendet wurde.

Die Oberfläche der Partikel wurde anschließend modifiziert, um ihre Löslichkeit in Chloroform zu erhöhen. Dazu wurden unter Stickstoff bei 100 °C 500 mg $\text{LuPO}_4:\text{Yb}^{3+}$ (49%), Tm^{3+} (1%) oder $\text{YbPO}_4:\text{Er}^{3+}$ (5%) in 5 g Dodecylamin gelöst. Nach einer Stunde bei 100 °C ließ man die Lösung auf etwa 50 °C abkühlen; danach wurde mit 5-10 mL Toluol gemischt. Die Nanopartikel wurden aus dieser Lösung durch Zugabe von 20-30 mL Methanol gefällt, der Niederschlag durch Zentrifugation abgetrennt, dreimal mit Methanol gewaschen und zum Schluss bei Raumtemperatur getrocknet. Die Proben für diese Arbeit wurden durch Lösen von 300 mg des Nanopartikel-Pulvers in 3,00 mL CHCl_3 (Fluka, $\geq 99.5\%$) hergestellt, wobei eine nahezu transparente Dispersion mit einer Konzentration von 6.7 Gew.-% erhalten wurde. Eine optisch vollkommen transparente Dispersion wurde durch Filtern der Lösung über einen 0.2- μm -Filter erhalten.

4.1.5 $\text{YbPO}_4:\text{Er}^{3+}$ (5%)- und

$\text{LuPO}_4:\text{Yb}^{3+}$ (49%), Tm^{3+} (1%)-Nanopartikel

Die verschiedenen in Kapitel 3.4 beschriebenen Nanopartikel wurden, wie bereits in Kapitel 4.1.1 beschrieben, hergestellt, es wurde jedoch anstelle des Trihexylamins, wie in Kapitel 4.1.2 bereits erwähnt, mit Tridodecylamin gearbeitet. Diese Änderung der Synthese erspart bei der Aufarbeitung den Einsatz einer Diafiltrationszelle, die Partikel können einfach mit Methanol gefällt und gewaschen werden.

4.2 Verwendete Geräte

Röntgendiffraktogramme der pulverförmigen Proben wurden mit einem Philips X'pert System gemessen.

Hochauflösende elektronenmikroskopische Bilder der Partikel wurden mit einem Philips CM 300 UT Transmissions-Elektronenmikroskop (TEM) aufgenommen, das bei einer Beschleunigungsspannung von 300 kV betrieben wurde. Das Mikroskop war mit einer CCD Kamera ausgerüstet (Gatan, Modell Nr. 694).

Für die Messung der gitterplatzselektiven Fluoreszenzspektren wurden die Nanopartikelpulver in einem Kryostaten (closed cycle refrigerator cryostat, Leybold) auf 30 K hinuntergekühlt und mit einem Continuum Sunlite EX OPO angeregt, der mit einem Continuum Precision II Nd:YAG Laser gepumpt wurde. Das Fluoreszenzlicht wurde mittels zweier Quarzglaslinsen mit $f=200$ mm in einen TRIAX 320 Monochromator (Jobin Yvon, Gitter mit 1800 Linien pro mm, Blaze-Winkel optimal für 400 nm) fokussiert und dort zerlegt und mit einer stickstoffgekühlten CCD 3000 Kamera (Jobin Yvon) detektiert. Die Lumineszenzspektren wurden aufgenommen, indem die Emission über mindestens 20 Anregungspulse gemittelt wurde. Die Lumineszenzabklingkurven wurden mit einem Hamamatsu R928 Photomultiplier in Kombination mit einem digitalen Oszilloskop (Tektronix TDS 3032B) aufgenommen.

Absorptionsspektren der Kolloide wurden auf einem Varian-Cary-5E-Spektralphotometer in Küvetten mit 1 cm Schichtdicke (Hellma, QX) gemessen.

Für die Messungen der Upconversion-Lumineszenz an der Universität Bern wurden die Proben im NIR mit einem durchstimmbaren Ti-Saphirlaser (Spectra Physics 3900S) angeregt, der durch einen frequenzverdoppelten Nd:YVO₄-Laser (Spectra Physics Millennia SX-FRU) gepumpt wurde. Die Lumineszenz wurde mit einem 0.85-m-Doppelmonochromator (Spex 1402) analysiert, wobei ein Gitter mit 1200 Linien pro mm verwendet wurde (Blaze-

Winkel optimal für 500 nm). Nachgewiesen wurde die Strahlung mit einem gekühlten Photomultiplier (Hamamatsu3310-01), unter Verwendung eines Photonenzählsystems (Stanford Research SR400). Alle Spektren wurden bezüglich der Empfindlichkeit des Monochromators und des Nachweissystems sowie bezüglich des Brechungsindex der Luft (Vakuumkorrektur) korrigiert und als Photonenflussdichte gegen Wellenzahlen aufgetragen. In allen Versuchen wurde der Anregungslaser mit einer Linse mit $f=53$ mm fokussiert.

Kapitel 5

Zusammenfassung

Eine Auswahl redispergierbarer Eu^{3+} -dotierter LaPO_4 -Nanopartikel ist in einer hochsiedenden Mischung koordinierender Lösungsmittel präpariert, in diesen Materialien die Eu^{3+} -Ionen auf unterschiedlichen Kristallgitterplätzen mit einem abstimmbaren schmalbandigen Lasersystem selektiv angeregt und durch ihre Lumineszenzspektren unterschieden worden („gitterplatzselektive Spektroskopie“). Abhängig von der Konzentration der Dotierungionen konnten bis zu drei verschiedene Gitterplätze im Inneren der LaPO_4 -Nanopartikel identifiziert werden. Diese Gitterplätze entsprechen denen des makrokristallinen LaPO_4 . Zusätzlich wurde eine Auswahl verschiedener Oberflächenplätze beobachtet, die vollständig in Kernplätze umgewandelt werden konnten, indem die Nanopartikel mit einer Hülle reinen LaPO_4 umwachsen wurden. Die Oberflächenplätze gleichen denen, die erhalten werden, wenn Eu^{3+} -Ionen mit der Oberfläche reiner LaPO_4 -Nanopartikel reagieren. Die spektroskopischen Eigenschaften der Eu^{3+} -dotierten LaPO_4 -Nanopartikel unterscheiden sich von denen reiner EuPO_4 -Nanopartikel, die auch untersucht wurden. Bemerkenswert ist, dass die Synthese der Kern/Schale-Partikel es ermöglicht, dotierte Nanopartikel herzustellen, die praktisch keine anderen Gitterplätze

der Dotierungionen beinhalten als diejenigen, die vom entsprechenden makrokristallinen Material bereits bekannt sind.

Außerdem wurde eine Reihe verschiedener Ce^{3+} - und Tb^{3+} -haltiger Lanthanoidenphosphat-Nanopartikel auf analoge Weise präpariert und spektroskopisch untersucht. Dabei wurde eine Verschiebung der Ce^{3+} -Lumineszenz zu höheren Energien beobachtet, wenn der Tb^{3+} -Gehalt der Nanomaterialien erhöht bzw. die Löschung der Ce^{3+} -Lumineszenz durch Anwesenheit von Tb^{3+} -Ionen verstärkt wurde oder die Partikel mit reinem LaPO_4 umhüllt wurden. Gitterplatzselektive Spektroskopie war unter den gegebenen Umständen bedingt durch das invertierte Multiplet der Tb^{3+} -Ionen nicht möglich. Es konnte jedoch aufgrund von Vergleichen der Linienbreiten der Lumineszenzspektren unterschiedlicher Proben zumindest gezeigt werden, dass sich in mit Tb^{3+} -Ionen dotierten LaPO_4 -Nanopartikeln die Dotierungionen zum Teil auf der Oberfläche der Partikel befinden und zum Teil im Inneren. Diese Beobachtung wurde durch die zusätzlich bestimmten Lumineszenz-Lebensdauern noch gestützt. Durch Umhüllung der Nanokristalle mit LaPO_4 konnten auch hier Oberflächenionen in Kernionen umgewandelt werden.

Am Beispiel von $\text{YbPO}_4:\text{Er}^{3+}$ - und $\text{LuPO}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ -Nanopartikeln konnte die erfolgreiche Dotierung von Partikeln nachgewiesen werden, die in der tetragonalen Xenotim-Struktur kristallisieren. Bei diesen Partikeln wurde ein Energietransfer bei Anregung der Yb^{3+} -Ionen zu den Er^{3+} -Ionen beobachtet; die gemessenen Lumineszenzspektren unter Anregung der Yb^{3+} -Ionen gleichen denen unter Anregung der Er^{3+} -Ionen. Dieser Energietransfer ist nur möglich, wenn diese beiden Ionen in direkter Nachbarschaft zueinander vorliegen.

Schließlich war es mit diesen Nanopartikeln möglich, zum erstenmal Up-

conversion-Lumineszenz vom nahen Infrarot (NIR) zum sichtbaren Spektralbereich (Vis) in transparenter Lösungen zu beobachten. Zum einen konnte an $\text{YbPO}_4:\text{Er}^{3+}$ (5%)-Nanopartikeln bei Anregung der Yb^{3+} -Ionen im infraroten Bereich grüne Emission der Er^{3+} -Ionen beobachtet werden, zum anderen zeigten $\text{LuPO}_4:\text{Yb}^{3+}$ (49%), Tm^{3+} (1%)-Partikel bei gleicher Anregung blaue und rote Emissionen der Tm^{3+} -Ionen. Die grüne Emission entspricht einer Zwei-Photonen-Anregung der Er^{3+} -Ionen, wogegen die blaue Emission durch eine schrittweise Anregung der Tm^{3+} -Ionen durch vier IR-Photonen verursacht wird. Diese Beobachtung stellt allerdings nur den ersten Schritt in Hinblick auf neue Anwendungen dar, da die Gesamteffizienz des Upconversion-Prozesses in den hier untersuchten Proben verglichen mit Pulvern der besten makrokristallinen Upconversion-Leuchtstoffe noch sehr gering ausfällt.

Kapitel 6

summary

A variety of redispersible Eu^{3+} -doped LaPO_4 -nanoparticles has been prepared in a high-boiling mixture of coordinating solvents. The Eu^{3+} -ions occupying different lattice-sites in these materials were selectively excited with a tuneable narrow-bandwidth lasersystem and distinguished by their luminescence-spectra (“site-selective spectroscopy”). Depending on the concentration of the dopant, up to three different lattice-sites could be identified in the interior of the LaPO_4 -nanoparticles. These sites correspond to those known from bulk LaPO_4 . In addition, a variety of surface-sites was observed, which could be converted completely into bulk-sites by overgrowing the nanoparticles with a shell of pure LaPO_4 . The surface-sites are identical to those obtained by reacting Eu^{3+} -ions with the surface of pure LaPO_4 -nanoparticles. The spectroscopic properties of Eu^{3+} -doped LaPO_4 -nanoparticles differ from those of pure EuPO_4 -nanoparticles, which were also investigated. Remarkably, the core/shell-synthesis investigated here allows one to prepare doped nanoparticles that contain no other dopant-sites than those known from the corresponding bulk material.

Moreover a variety of different Ce^{3+} - and Tb^{3+} -doped lanthanide-

phosphate-nanoparticles were prepared on an analogous way and investigated spectroscopically. A shift of the Ce^{3+} -luminescence towards higher energies could be observed, if the Tb^{3+} -content of the nanoparticles was enlarged or if a shell of pure LaPO_4 or TbPO_4 was grown around the particles. Site-selective spectroscopy was not possible, because of the inverted multiplet structure of the Tb^{3+} -ions. However, by the linewidths of the peaks in the luminescence-spectra of the different samples it could be shown that in the case of the Tb^{3+} -doped LaPO_4 -nanoparticles the dopant-ions are in part on the surface of the particles and in part in the interior. This observation was supported by additional luminescence-lifetime-measurements.

The successful doping of particles that crystallize in the tetragonal xenotime-structure (unlike the LaPO_4 -particles which have a monoclinic monazite-structure) could be demonstrated for $\text{YbPO}_4:\text{Er}^{3+}$ - and $\text{LuPO}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ -nanoparticles. These particles show an energy-transfer from the excited Yb^{3+} -ions to the Er^{3+} -ions. The luminescence-spectra observed under excitation of the Yb^{3+} -ions resemble the ones observed under excitation of the Er^{3+} -ions. This energy-transfer is only possible, if these two ions are in the direct neighborhood of each other.

Finally we were able to observe upconversion-luminescence from the near infrared (NIR) to the visible spectral region (Vis) in a transparent colloidal solution of lanthanide-doped nanoparticles for the first time. On the one hand $\text{YbPO}_4:\text{Er}^{3+}(5\%)$ -nanoparticles showed a green emission of the Er^{3+} -ions, if the Yb^{3+} -ions were excited in the infrared region, on the other hand $\text{LuPO}_4:\text{Yb}^{3+}(49\%),\text{Tm}^{3+}(1\%)$ -particles showed blue and red emission of the Tm^{3+} -ions under the same excitation. The green emission corresponds to a two-photon excitation of the Er^{3+} -ions whereas the blue emission is caused by the stepwise excitation of the Tm^{3+} -ions by four IR-photons.

Literaturverzeichnis

- [1] A. Henglein, J. Phys. Chem. **1993**, 97, 5457
- [2] P. Mulvaney, Langmuir **1996**, 12, 788
- [3] H. Weller, Angew. Chem. **1993**, 105, 43
- [4] A. A. Kaminskii, Laser Crystals, Springer, Berlin, **1994**
- [5] T. Jüstel, H. Nikol, C. Ronda, Angew. Chem. Int. Ed. **1998**, 37, 3084
- [6] J.W. Stouwdam, G.A. Hebbink, J. Huskens, F.C.J.M. Van Veggel, Chem. Mater. **2003**, 15, 24, 4604
- [7] H. Meyssamy, K. Riwozki, A. Kornowski, S. Naused, M. Haase, J. Phys. Chem. B **2000**, 104, 2824
- [8] K. Riwozki, H. Meyssamy, H. Schnablegger, A. Kornowski, M. Haase, Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 573
- [9] O. Lehmann, H. Meyssamy, K. Kömpe, H. Schnablegger, M. Haase, J. Phys. Chem. B **2003**, 107, 7449
- [10] M. Yin, W. Zhang, S. Xia, J.-C. Krupa, J. Lumin. **1996**, 68, 335
- [11] G. E. S. Brito, S. J. L. Rebeiro, V. Briois, J. Dexpert-Ghys, C. V. Santilli, S. H. Pulcinelli, J. Sol-Gel Sci. Technol. **1997**, 8, 261
- [12] B.M. Tissue, Chem. Mater. **1998**, 10, 2837
- [13] K. Riwozki, M. Haase, J. Phys. Chem. B, **1998**, 102, 10129
- [14] Y. L. Soo, S.W. Huang, Z. H. Ming, Y. H. Kao, G. C. Smith, E. Goldburt, R. Hodel, B. Kulkarni, J. V. D. Veliadis, R. N. Bhargava, J. Appl. Phys. **1998**, 83, 5404
- [15] T. Schmidt, G. Müller, L. Spanhel, K. Kerkel, A. Forchel, Chem. Mater. **1998**, 10, 65

- [16] H. Meyssamy, K. Riwozki, A. Kornowski, S. Nausef, M. Haase, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 840
- [17] A. Huignard, T. Gacoin, J.-P. Boilot, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 1090
- [18] Z. Wie, L. Sun, C. Liao, C. Yan, S. Huang, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 80, 1447
- [19] G. A. Hebbink, J. W. Stouwdam, D. N. Reinhoudt, F. J. M. van Veggel, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 1147-1150
- [20] P. Schuetz, F. Caruso, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 4509
- [21] G.K. Liu, H.Z. Zhuang, X.Y. Chen, *Nano Lett.* **2002**, 2, 5, 535
- [22] G.K. Liu, X.Y. Chen, H.Z. Zhuang, S. Li, R.S. Niedbala, *J. Sol. St. Chem.* **2003**, 171, 123
- [23] X. Peng, J. Wickham, A.P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 5343
- [24] D.V. Talapin, A.L. Rogach, E.V. Shevchenko, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 5782
- [25] F.V. Mikulec, M. Kuno, M. Bennati, D.A. Hall, R.G. Griffin, M.G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 2532
- [26] C. McGinley, H. Borchert, M. Pflughoefft, S. Al Moussalami, A.R.B. de Castro, M. Haase, H. Weller, T. Möller, *Phys. Rev. B* **2001**, 64, 245312/1
- [27] A. Huignard, V. Buissette, G. Laurent, T. Gacoin, J.-P. Boilot, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 2264
- [28] A. Huignard, V. Buissette, A.-C. Franville, T. Gacoin, J.-P. Boilot, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 6754
- [29] R.Y. Wang, E. Lifshitz, *J. Lumin.*, in print
- [30] D.K. Williams, H. Yuan, B. M. Tissue, *J. Lumin.* **1999**, 83-84, 297
- [31] G. Blasse, B.C. Grabmaier, "Luminescent Materials", Springer-Verlag, Berlin **1994**
- [32] N. Hashimoto, Y. Takada, K. Sato, S. Ibuki, *J. Lumin.* **1991**, 48-49, 893
- [33] B.M.J. Smets, *Mater. Chem. Phys.* **1987**, 16, 283
- [34] K. Kömpe, H. Borchert, J. Storz, A. Lobo, S. Adam, T. Möller, M. Haase, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5513

- [35] Bergmann, Schaefer „Lehrbuch der Experimentalphysik - Band 3 - Optik“ Walter de Gruyter, Berlin **1993**
- [36] W. Demtröder „Experimentalphysik 2 - Elektrizität und Optik“ Springer, Berlin **2004**
- [37] H.C. van de Hulst, “Light Scattering by Small Particles”, Dover Publications **1981** (ISBN 0486642283)
- [38] J. Dexpert-Ghys, R. Mauricot, M.D. Faucher, J. Lum. **1996**, 69, 203
- [39] W.T. Carnall, G.L. Goodman, K. Rajnak, R.S. Rana, J. Chem. Phys. **1989**, 90, 3443
- [40] “Upconversion Phosphors”: M. P. Hehlen, M. L. F. Phillips, N. J. Cockroft, H. U. Güdel, Encyclopedia of Materials: Science and Technology, Vol. 10, Pergamon/Elsevier, Oxford, **2001**, S. 9456
- [41] N. Bloembergen, Phys. Rev. Lett. **1959**, 2, 84
- [42] W. Lenth, R. M. Mcfarlane, J. Lumin. **1990**, 45, 346
- [43] E. Downing, L. Hesselink, J. Ralston, R. Macfarlane, Science **1996**, 273, 1185
- [44] D. Matsuura, Appl. Phys. Lett. **2002**, 81, 4526
- [45] G. Yi, B. Sun, F. Yang, D. Chen, Y. Zhou, J. Cheng, Chem. Mater. **2002**, 14, 2910
- [46] J. A. Cabobianco, J. C. Boyer, F. Vetrone, A. Speghini, M. Bettinelli, Chem. Mater. **2002**, 14, 2915
- [47] A. Amitava, C. S. Friend, R. Kapoor, P. N. Prasad, J. Phys. Chem. B **2002**, 106, 1909
- [48] C. Reinhard, H. U. Güdel, Inorg. Chem. **2002**, 41, 1048
- [49] M. Pollnau, D. R. Gamelin, S. R. Lüthi, M. P. Hehlen, H. U. Güdel, Phys. Rev. B **2000**, 61, 3337

Anhang A

Abkürzungen und Symbole

c	Lichtgeschwindigkeit, $c = 2,99792458 \cdot 10^8 ms^{-1}$
\mathbf{E}	Feldstärke
h	Plancksche Konstante, $h = 6,62608 \cdot 10^{-34} Js$
\hbar	$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,05457 \cdot 10^{-34} Js$
J	Gesamtdrehimpulsquantenzahl
\mathbf{k}	Einfallrichtung
L	Gesamtbahndrehimpulsquantenzahl
Ln^{3+}	Lanthanoiden-Ion, siehe auch RE^{3+}
\mathbf{P}	Polarisation
RE^{3+}	Seltenerd-Ion, siehe auch Ln^{3+}
S	Gesamtspinquantenzahl
t	Zeit
w.E.	willkürliche Einheiten
χ_n	Suszeptibilität n-ter Ordnung
ε_0	Dielektrizitätskonstante des Vakuums, $\varepsilon_0 = 8,85419 \cdot 10^{-12} C^2 J^{-1} m^{-1}$
λ	Wellenlänge
ν	Frequenz
ω	Kreisfrequenz

Anhang B

Gefahrstoffhinweise

Cer(III)chlorid Heptahydrat

(CAS-)Registry: 18618-55-8
Summenformel: $\text{CeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Molmasse: 372.59
Schmelzpunkt (°C): 822
Entsorgung: 2
R-Sätze: 36/37/38
S-Sätze: 26-36
Gefahrenhinweise: Xi

Dihexylether

(CAS-)Registry: 112-58-3
Summenformel: $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}$
Dichte: 0.79
Siedepunkt (°C): 219 - 222 (1013 hPa)
Flammpunkt (°C): 77
Entsorgung: 1

Diphenylether

(CAS-)Registry: 101-84-8
Summenformel: $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}$
Molmasse: 170.21
Dichte: 1.06
Siedepunkt (°C): 259
Schmelzpunkt (°C): 25 - 27
Brechungsindex: 1.5785 (25 °C)
Entsorgung: 1
MAK mg/m³: 7
MAK ml/m³: 1

Erbium(III)chlorid Hexahydrat

(CAS-)Registry: 10025-75-9
Summenformel: $\text{Cl}_3\text{Er} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Molmasse: 381.71
Entsorgung: 2
R-Sätze: 36/37/38
S-Sätze: 26-37/39

Europium(III)chlorid Hexahydrat

(CAS-)Registry: 13759-92-7
Summenformel: $\text{Cl}_3\text{Eu} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Molmasse: 366.41
Entsorgung: 2
S-Sätze: 22-24/25

Lanthan(III)chlorid Heptahydrat

(CAS-)Registry: 10025-84-0
Summenformel: $\text{Cl}_3\text{La} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Molmasse: 371.38
Schmelzpunkt (°C): 91
Entsorgung: 2
R-Sätze: 36/37/38
S-Sätze: 26-36

Lutetium(III)chlorid Hexahydrat

(CAS-)Registry: 15230-79-2
Summenformel: $\text{Cl}_3\text{Lu} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Molmasse: 389.42
Entsorgung: 2
R-Sätze: 36/37/38
S-Sätze: 26-36

Methanol

(CAS-)Registry:	67-56-1
Summenformel:	CH ₄ O
Molmasse:	32.04
Pack-Kategorie:	A
Dichte:	0.79
Siedepunkt (°C):	65
Schmelzpunkt (°C):	-98
Flammpunkt (°C):	11
Brechungsindex:	1.3288 (20 °C)
Entsorgung:	1
R-Sätze:	11-23/25
MAK mg/m ³ :	260
MAK ml/m ³ :	200
S-Sätze:	2-7-16-24
Gefahrenhinweise:	T, F, D
Hautresorption:	Ja

Phosphorsäure

(CAS-)Registry:	7664-38-2
Summenformel:	H ₃ O ₄ P
Molmasse:	98.00
Siedepunkt (°C):	213
Schmelzpunkt (°C):	42
Entsorgung:	2
R-Sätze:	34
S-Sätze:	26
Gefahrenhinweise:	C

Tridodecylamin

(CAS-)Registry:	102-87-4
Summenformel:	C ₃₆ H ₇₅ N
Molmasse:	522.01
Dichte:	0.82
Entsorgung:	1
R-Sätze:	36/37/38
Gefahrenhinweise:	Xi

Terbium(III)chlorid Hexahydrat

(CAS-)Registry:	13798-24-8
Summenformel:	Cl ₃ Tb · 6H ₂ O
Molmasse:	373.38
Entsorgung:	2
R-Sätze:	36/38
S-Sätze:	26-36

Tributylphosphat TBP

(CAS-)Registry:	126-73-8
Summenformel:	C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P
Molmasse:	266.32
Dichte:	0.98
Siedepunkt (°C):	161 (20 hPa)
Schmelzpunkt (°C):	-79
Brechungsindex:	1.425 (20 °C)
Entsorgung:	2
R-Sätze:	22
S-Sätze:	25
Gefahrenhinweise:	Xn

Trihexylamin

(CAS-)Registry:	102-86-3
Summenformel:	C ₁₈ H ₃₉ N
Molmasse:	269.52
Dichte:	0.797
Siedepunkt (°C):	150 - 159 (16 hPa)
Brechungsindex:	1.442 (20 °C)
Entsorgung:	1
R-Sätze:	20/21/22-36/37/38
S-Sätze:	44-26-28-36/37/39
Gefahrenhinweise:	Xn

Ytterbium(III)chlorid Hexahydrat

(CAS-)Registry:	10035-01-5
Summenformel:	Cl ₃ Yb · 6H ₂ O
Molmasse:	387.49
Entsorgung:	2
R-Sätze:	36/37/38
S-Sätze:	26-37/39

Abkürzungen

C	Ätzend
F	Leichtentzündlich
D	Fruchtschädigend
Xi	Reizend
Xn	Gesundheitsschädlich
T	Giftig

Anhang C

Entsorgung

- 1 Organische Lösungsmittel und Lösungen organischer Stoffe, die keine Halogene enthalten.
- 2 Salzlösungen; in diesem Gefäß ist ein pH-Wert von 6-8 einzustellen.

Anhang D

R- und S-Sätze

Bezeichnungen der besonderen Gefahren (R-Sätze)

R1:	In trockenem Zustand explosionsgefährlich.
R2:	Durch Schlag, Reibung, Feuer oder andere Zündquellen explosionsgefährlich.
R3:	Durch Schlag, Reibung, Feuer oder andere Zündquellen besonders explosionsgefährlich.
R4:	Bildet hochempfindliche explosionsgefährliche Metallverbindungen.
R5:	Beim Erwärmen explosionsfähig.
R6:	Mit und ohne Luft explosionsfähig.
R7:	Kann Brand verursachen.
R8:	Feuerefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen.
R9:	Explosionsgefahr bei Mischung mit brennbaren Stoffen.
R11:	Leichtentzündlich.
R12:	Hochentzündlich.
R14:	Reagiert heftig mit Wasser.
R15:	Reagiert mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase.
R15.1:	Reagiert mit Säure unter Bildung hochentzündlicher Gase.
R16:	Explosionsgefährlich in Mischung mit brandfördernden Stoffen.
R17:	Selbstentzündlich an Luft.
R18:	Bei Gebrauch Bildung explosiver/ leicht entzündlicher Dampf - Luftgemische möglich.
R19:	Kann explosionsfähige Peroxide bilden.
R20:	Gesundheitsschädlich beim Einatmen.
R21:	Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut.
R22:	Gesundheitsschädlich beim Verschlucken.
R23:	Giftig beim Einatmen.
R24:	Giftig bei Berührung mit der Haut.
R25:	Giftig beim Verschlucken.
R26:	Sehr giftig beim Einatmen.
R27:	Sehr giftig bei Berührung mit der Haut.
R28:	Sehr giftig beim Verschlucken.
R29:	Entwickelt bei Berührung mit Wasser giftige Gase.
R30:	Kann bei Gebrauch leicht entzündlich werden.
R31:	Entwickelt bei Berührung mit Säure giftige Gase.

R32:	Entwickelt bei Berührung mit Säure sehr giftige Gase.
R33:	Gefahr kumulativer Wirkung.
R34:	Verursacht Verätzungen.
R35:	Verursacht schwere Verätzungen.
R36:	Reizt die Augen.
R37:	Reizt die Atmungsorgane.
R38:	Reizt die Haut.
R39:	Ernste Gefahr irreversiblen Schadens.
R40:	Irreversibler Schaden möglich.
R41:	Gefahr ernster Augenschäden.
R42:	Sensibilisierung durch Einatmen möglich.
R43:	Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich.
R44:	Explosionsgefahr bei Erhitzen unter Einschluß.
R45:	Kann Krebs erzeugen.
R46:	Kann vererbare Schäden verursachen.
R48:	Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition.
R49:	Kann Krebs erzeugen beim Einatmen.
R50:	Sehr giftig für Wasserorganismen.
R51:	Giftig für Wasserorganismen.
R52:	Schädlich für Wasserorganismen.
R53:	Kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.
R54:	Giftig für Pflanzen.
R55:	Giftig für Tiere.
R56:	Giftig für Bodenorganismen.
R57:	Giftig für Bienen.
R58:	Kann längerfristig schädliche Wirkungen auf die Umwelt haben.
R59:	Gefährlich für die Ozonschicht.
R60:	Kann die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen.
R61:	Kann das Kind im Mutterleib schädigen.
R62:	Kann möglicherweise die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen.
R63:	Kann möglicherweise das Kind im Mutterleib schädigen.
R64:	Kann Säuglinge über die Muttermilch schädigen.
R65:	Gesundheitsschädlich: Kann beim Verschlucken Lungenschäden verursachen.

Kombinationen der R-Sätze

R14/15:	Reagiert heftig mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase.
R15/29:	Reagiert mit Wasser unter Bildung giftiger und hochentzündlicher Gase.
R20/21:	Gesundheitsschädlich beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
R20/21/22:	Gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.
R21/22:	Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.
R23/24:	Giftig beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
R23/25:	Giftig beim Einatmen und Verschlucken.
R23/24/25:	Giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.
R24/25:	Giftig bei Berührung mit der Haut und Verschlucken.
R26/27:	Sehr giftig beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
R26/28:	Sehr giftig beim Einatmen und Verschlucken.

R26/27/28:	Sehr giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.
R27/28:	Sehr giftig bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.
R36/37:	Reizt die Augen und die Atmungsorgane.
R36/38:	Reizt die Augen und die Haut.
R36/37/38:	Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut.
R37/38:	Reizt die Atmungsorgane und die Haut.
R39/23:	Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen.
R39/24:	Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut.
R39/25:	Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Verschlucken.
R39/23/24:	Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
R39/23/25:	Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken.
R39/24/25:	Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
R39/23/24/25:	Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
R39/26:	Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen.
R39/27:	Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut.
R39/28:	Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Verschlucken.
R39/26/27:	Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
R39/26/28:	Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken.
R39/27/28:	Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
R39/26/27/28:	Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
R40/20:	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen.
R40/21:	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Verschlucken.
R40/20/21:	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen und Berührung mit der Haut.
R40/20/22:	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen und Verschlucken.
R40/21/22:	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
R40/20/21/22:	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und Verschlucken.
R42/43:	Sensibilisierung durch Einatmen möglich.
R48/20:	Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen.
R48/21:	Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut.
R48/22:	Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Verschlucken.
R48/20/21:	Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und Berührung mit der Haut.

- R48/20/22: Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und Verschlucken.
- R48/21/22: Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut und Verschlucken.
- R48/20/21/22: Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R48/23: Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen.
- R48/24: Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut.
- R48/25: Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Verschlucken.
- R48/23/24: Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und Berührung mit der Haut.
- R48/23/25: Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und Verschlucken.
- R48/24/25: Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut und Verschlucken.
- R48/23/24/25: Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R50/53: Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben.
- R51/53: Giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben.
- R52/53: Schädlich für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben.
- R E20: Auch gesundheitsschädlich beim Einatmen.
- R E21: Auch gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut.
- R E22: Auch gesundheitsschädlich beim Verschlucken.
- R E23: Auch giftig beim Einatmen.
- R E24: Auch giftig bei Berührung mit der Haut.
- R E25: Auch giftig beim Verschlucken.
- R E26: Auch sehr giftig beim Einatmen.
- R E27: Auch sehr giftig bei Berührung mit der Haut.
- R E28: Auch sehr giftig beim Verschlucken.
- R E20/21: Auch gesundheitsschädlich beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- R E20/21/22: Auch gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.
- R E21/22: Auch gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.
- R E23/24: Auch giftig beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- R E23/25: Auch giftig beim Einatmen und Verschlucken.
- R E23/24/25: Auch giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.
- R E24/25: Auch giftig bei Berührung mit der Haut und Verschlucken.
- R E26/27: Auch sehr giftig beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- R E26/28: Auch sehr giftig beim Einatmen und Verschlucken.
- R E26/27/28: Auch sehr giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der

- Haut.
- R E27/28: Auch sehr giftig bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.
- R E39/27/28: Auch sehr giftig; ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R E39/26/27/28: Auch sehr giftig; ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R E39/23: Auch giftig; ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen.
- R E39/24: Auch giftig; ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut.
- R E39/25: Auch giftig; ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Verschlucken.
- R E39/23/24: Auch giftig; ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- R E39/23/25: Auch giftig; ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken.
- R E39/24/25: Auch giftig; ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R E40/20: Auch gesundheitsschädlich; Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen.
- R E40/21: Auch gesundheitsschädlich; Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Verschlucken.
- R E40/20/21: Auch gesundheitsschädlich; Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen und Berührung mit der Haut.
- R E40/20/22: Auch gesundheitsschädlich; Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen und Verschlucken.
- R E40/21/22: Auch gesundheitsschädlich; Möglichkeit irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R E40/20/21/22: Auch gesundheitsschädlich; Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und Verschlucken.
- R E42/43: Auch Sensibilisierung durch Einatmen möglich.
- R E48/20: Auch gesundheitsschädlich; Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen.
- R E48/21: Auch gesundheitsschädlich; Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut.
- R E48/22: Auch gesundheitsschädlich; Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Verschlucken.
- R E48/20/21: Auch gesundheitsschädlich; Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und Berührung mit der Haut.
- R E48/20/22: Auch gesundheitsschädlich; Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und Verschlucken.
- R E48/21/22: Auch gesundheitsschädlich; Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut und Verschlucken.
- R E48/20/21/22: Auch gesundheitsschädlich; Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R E48/23: Auch giftig; Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen.
- R E48/24: Auch giftig; Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut.
- R E48/25: Auch giftig; Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition

durch Verschlucken.

Sicherheitsratschläge (S-Sätze)

- S1: Unter Verschuß aufbewahren.
 S2: Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen.
 S3: Kühl aufbewahren.
 S4: Von Wohnplätzen fern halten.
 S5: Unter ... aufbewahren (geeignete Flüssigkeit vom Hersteller anzugeben).
 S5.1: Unter Wasser aufbewahren.
 S5.2: Unter Petroleum aufbewahren.
 S5.3: Unter Paraffinöl aufbewahren.
 S6: Unter ... aufbewahren (inertes Gas vom Hersteller anzugeben).
 S6.1: Unter Stickstoff aufbewahren.
 S6.2: Unter Argon aufbewahren.
 S6.3: Unter Kohlendioxid aufbewahren.
 S7: Behälter dicht geschlossen halten.
 S8: Behälter trocken halten.
 S9: Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren.
 S11: Denken hilft.
 S12: Behälter nicht gasdicht verschließen.
 S13: Von Nahrungsmitteln, Getränken und Futtermittel fernhalten.
 S14: Von ... fernhalten (inkompatible Substanzen sind vom Hersteller anzugeben).
 S14.1: Von Reduktionsmitteln, Schwermetallverbindungen, Säure und Alkalien fernhalten.
 S14.2: Von oxidierenden und sauren Stoffen sowie Schwermetallverbindungen fernhalten.
 S14.3: Von Eisen fernhalten.
 S14.4: Von Wasser und Laugen fernhalten.
 S14.5: Von Säuren fernhalten.
 S14.6: Von Laugen fernhalten.
 S14.7: Von Metallen fernhalten.
 S14.8: Von oxidierenden und brennbaren Stoffen fernhalten.
 S14.9: Von brennbaren organischen Substanzen fernhalten.
 S14.10: Von Säuren, Reduktionsmitteln und brennbaren Materialien fernhalten.
 S14.11: Von brennbaren Stoffen fernhalten.
 S15: Vor Hitze schützen.
 S16: Von Zündquellen fernhalten- Nicht rauchen.
 S17: Von brennbaren Stoffen fernhalten.
 S18: Behälter mit Vorsicht öffnen und handhaben.
 S20: Bei der Arbeit nicht essen und trinken.
 S21: Bei der Arbeit nicht rauchen.
 S22: Staub nicht einatmen.
 S23: Gas/Rauch/Dampf/Aerosol nicht einatmen (Bezeichnung ist vom Hersteller anzugeben).
 S23.1: Gas nicht einatmen.
 S23.2: Dampf nicht einatmen.
 S23.3: Aerosol nicht einatmen.
 S23.4: Rauch nicht einatmen.

- S23.5: Dampf/Aerosol nicht einatmen.
- S24: Berührung mit der Haut vermeiden.
- S25: Berührung mit den Augen vermeiden.
- S26: Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser spülen und Arzt konsultieren.
- S27: Beschmutzte, getränkte Kleidung sofort ausziehen.
- S28: Bei Berührung mit der Haut sofort waschen mit viel ... (vom Hersteller anzugeben).
- S28.1: Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser.
- S28.2: Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser und Seife.
- S28.3: Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser und Seife, möglichst auch mit Polyethylenglycol 400.
- S28.4: Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Polyethylenglycol 300 und Ethanol (2:1) und anschließend mit viel Wasser und Seife.
- S28.5: Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Polyethylenglycol 400.
- S28.6: Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Polyethylenglycol 400 und anschließend Reinigung mit viel Wasser.
- S28.7: Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser und saurer Seife.
- S29: Nicht in die Kanalisation gelangen lassen.
- S30: Niemals Wasser hinzugießen.
- S33: Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladung treffen.
- S35: Abfälle und Behälter müssen in gesicherter Weise beseitigt werden.
- S35.1: Abfälle und Behälter müssen durch Behandlung mit 2 % iger Natronlauge beseitigt werden.
- S36: Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen.
- S37: Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe tragen.
- S38: Bei unzureichender Belüftung Atemschutzgerät tragen.
- S39: Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.
- S40: Fußboden und verunreinigte Geräte mit ... reinigen (Material vom Hersteller anzugeben).
- S40.1: Fußboden und verunreinigte Gegenstände mit viel Wasser reinigen.
- S41: Explosions- und Brandgase nicht einatmen.
- S42: Beim Räuchern/Versprühen geeignetes Atemschutzgerät anlegen (Bezeichnung vom Hersteller anzugeben).
- S43: Zum Löschen ... verwenden (vom Hersteller anzugeben).
- S43.1: Zum Löschen Wasser verwenden.
- S43.2: Zum Löschen Wasser oder Pulverlöschmittel verwenden.
- S43.3: Zum Löschen Pulverlöschmittel, kein Wasser verwenden.
- S43.4: Zum Löschen Kohlendioxid, kein Wasser verwenden.
- S43.6: Zum Löschen Sand, kein Wasser verwenden.
- S43.7: Zum Löschen Metallbrandpulver, kein Wasser verwenden.
- S43.8: Zum Löschen Sand, Kohlendioxid oder Pulverlöschmittel, kein Wasser verwenden.
- S45: Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich, dieses Etikett vorzeigen).
- S46: Bei Verschlucken sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder Etikett vorzeigen.

- S47: Nicht bei Temperaturen über ... °C aufbewahren (vom Hersteller angeben).
- S48: Feucht halten mit ... (vom Hersteller angeben).
- S48.1: Feucht halten mit Wasser.
- S49: Nur im Originalbehälter aufbewahren.
- S50: Nicht mischen mit ... (vom Hersteller angeben).
- S50.1: Nicht mischen mit Säuren.
- S50.2: Nicht mischen mit Laugen.
- S51: Nur in gut belüfteten Bereichen verwenden.
- S52: Nicht großflächig für Wohn- und Aufenthaltsräume zu verwenden.
- S53: Exposition vermeiden - vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen.
- Nur für den berufsmäßigen Verwender -
- S56: Diesen Stoff und seinen Behälter der Problemabfallentsorgung zuführen.
- S57: Zur Vermeidung einer Kontamination der Umwelt geeigneten Behälter verwenden.
- S59: Informationen zur Wiederverwendung/Wiederverwertung beim Hersteller/Lieferanten erfragen.
- S60: Dieser Stoff und/oder sein Behälter sind als gefährlicher Abfall zu entsorgen.
- S61: Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen/Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen.
- S62: Bei Verschlucken kein Erbrechen herbeiführen. Sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder Etikett vorzeigen.

Kombination der S-Sätze

- S1/2: Unter Verschluss und für Kinder unzugänglich aufbewahren.
- S3/7: Behälter dicht geschlossen halten und an einem kühlen Ort aufbewahren.
- S3/9: Behälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort aufbewahren.
- S3/9/14: An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von ... aufbewahren (inkompatible Substanzen sind vom Hersteller anzugeben).
- S3/9/14.1: An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Reduktionsmitteln, Schwermetallverbindungen, Säuren und Alkalien aufbewahren.
- S3/9/14.2: An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von oxidierenden und sauren Stoffen sowie Schwermetalloxidverbindungen aufbewahren.
- S3/9/14.3: An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Eisen aufbewahren.
- S3/9/14.4: An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Wasser und Laugen aufbewahren.
- S3/9/14.5: An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Säuren aufbewahren.
- S3/9/14.6: An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Laugen aufbewahren.
- S3/9/14.7: An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Metallen aufbewahren.
- S3/9/14.8: An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von oxidierenden und sauren Stoffen aufbewahren.
- S3/9/14/49: Nur im Originalbehälter an einem kühlen gut gelüfteten Ort, entfernt von ... aufbewahren (inkompatible Substanzen sind vom Hersteller anzugeben).
- S3/9/14.1/49: Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Reduktionsmitteln, Schwermetallverbindungen, Säuren und Alkalien aufbewahren.
- S3/9/14.2/49: Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von oxidierenden und sauren Stoffen sowie Schwermetalloxidverbindungen

- aufbewahren.
- S3/9/14.3/49: Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Eisen aufbewahren.
- S3/9/14.4/49: Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Wasser und Laugen aufbewahren.
- S3/9/14.5/49: Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Säuren aufbewahren.
- S3/9/14.6/49: Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Laugen aufbewahren.
- S3/9/14.7/49: Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Metallen aufbewahren.
- S3/9/14.8/49: Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von oxidierenden und sauren Stoffen aufbewahren.
- S7/8: Behälter trocken und dicht geschlossen halten.
- S7/9: Behälter dicht geschlossen an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren.
- S7/47: Behälter dicht geschlossen halten und nicht bei Temperaturen über ... °C aufbewahren (vom Hersteller anzugeben).
- S20/21: Bei der Arbeit nicht essen, trinken und rauchen.
- S24/25: Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden.
- S29/56: Nicht in die Kanalisation gelangen lassen und diesen Stoff und seinen Behälter der Problemabfallentsorgung zuführen.
- S36/37: Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung und Schutzhandschuhe tragen.
- S36/37/39: Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Gesichtsschutz/Schutzbrille tragen.
- S36/39: Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.
- S37/39: Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.
- S47/49: Nur im Originalbehälter bei einer Temperatur von nicht über ... °C aufbewahren (vom Hersteller anzugeben).

Anhang E

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Horst Weller danke ich für die gewährte Freiheit und die Aufnahme in die Arbeitsgruppe.

Herrn Prof. Dr. Makrus Haase danke ich für die Bereitstellung des interessanten Forschungsthemas und ganz besonders für die hervorragende Betreuung.

Herrn Dr. Karsten Kömpe danke ich für die Hilfestellungen vor allem bei den Synthesen und die sehr gute Zusammenarbeit.

Herrn Andreas Kornowsky und Frau Sylvia BartholdiNawrath danke ich für die Erstellung der TEM-Aufnahmen.

Frau Sandra Hirzberger und Frau Almut Barck danke ich für die Durchführung der XRD-Messungen.

Herrn Frank Bürli danke ich für die Hilfe beim Aufbau des OPO-Messsystems.

Frau Pakula danke ich für die stete Hilfsbereitschaft bei bürokratischen Angelegenheiten.

Herrn Christoph Gimmler danke ich für das angenehme „Raumklima“ im Büro.

Allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe danke ich für das angenehme Arbeitsklima und die gute Zusammenarbeit.

Den Glasbläsern und der Feinmechanikwerkstatt danke ich für die Herstellung vieler kleinerer und größerer Gerätschaften.

Meinen Eltern danke ich für ihre Unterstützung.

Anhang F

Lebenslauf

Olaf Lehmann

13.02.1975 geboren in Leonberg

Schulbildung

1981 - 1985 Besuch der Grundschule Flintbek

1985 - 1994 Besuch der Humboldt-Schule (Gymnasium), Kiel

1994 Erreichen des Abiturs

1994 - 1995 Wehrdienst

Hochschulstudium und Promotion

1995 - 2001 Chemie (Diplom) an der Technischen Universität Braunschweig

1997 Diplomvorprüfung

2001 Diplomarbeit in physikalischer Chemie unter Betreuung von Prof. Dr. K.-D. Becker, Technische Universität Braunschweig, mit dem Thema: „Mössbauerspektroskopie an Gläsern“;

Erwerb der Sachkenntnis §5 Chemikalien-Verbotsverordnung

Seit Feb.2002 Promotion in physikalischer Chemie unter Betreuung von
Prof. Dr. M. Haase

Anhang G

Veröffentlichungen

- D. Benne, C. Rüssel, O. Lehmann, M. Menzel, D. Niemeier, K. D. Becker “Square-wave voltammetry and Mössbauer spectroscopy in tin-doped soda-silicate and soda-lime-silicate glasses” *J. Non-Cryst. Sol.* **2003**, 318, 202-212
- O. Lehmann, H. Meyssamy, K. Kömpe, H. Schnablegger, M. Haase “Synthesis, Growth and Er^{3+} -Luminescence of Lanthanide Phosphate Nanoparticles” *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 7449-7453
- S. Heer, O. Lehmann, M. Haase, H.U. Güdel “Blue, green and red upconversion emission from lanthanide doped LuPO_4 and YbPO_4 nanocrystals in a transparent colloidal solution” *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 27, 3179-3182
- O. Lehmann, K. Kömpe, M. Haase “Synthesis of Eu^{3+} -Doped Core- and Core/Shell-Nanoparticles and Direct Spectroscopic Identification of Dopant Sites at the Surface and in the Interior of the Particles” *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 14935

Anhang H

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfaßt und alle verwendeten Quellen und Hilfsmittel als solche gekennzeichnet habe.

Diese Arbeit ist zuvor in gleicher oder ähnlicher Form keiner anderen Prüfungsbehörde zur Erlangung des Doktorgrades vorgelegt worden.

Hamburg, den 9. Juni 2005

Olaf Lehmann