

Synthese und optische Untersuchung
seltenerd-dotierter, lumineszierender Nanokristallite

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

im Fachbereich Chemie

der Universität Hamburg

vorgelegt von

Karsten Riwozki

aus Nienburg / Weser

März 2001

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

Es wurden die Regeln der reformierten deutschen Rechtschreibung angewendet.

1. Gutachter : Prof. Dr. H. Weller
2. Gutachter : Prof. Dr. S. Förster

Praktische Tipps für Forscher

Mache das Udenkbare!

Je außergewöhnlicher das Ergebnis ist, desto mehr sollte man versuchen, es durch kritische Experimente zu widerlegen. Man muss bereit sein, seinen eigenen geistigen Nachwuchs zu vernichten! Denn wenn sich die außergewöhnliche Wissenschaft als korrekt erweist, wird man ohnehin nicht in der Lage sein, sie zu vernichten.

Selbst wenn sich das, was du tust, als falsch herausstellt, wirst du aufrichtig gegenüber deiner Wissenschaft gewesen sein und wirst von den Kollegen wegen deines intellektuellen Mutes und der Hingabe an das wissenschaftliche Ethos bewundert werden.

Nicholas J. Turro

Für Marion,

die beste Ehefrau

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Horst Weller danke ich für die Möglichkeit, dieses interessante Thema in seiner Gruppe zu bearbeiten, sowie für die mir gewährte Unterstützung und Freiheit bei meiner Forschungstätigkeit.

Herrn Dr. Markus Haase gilt mein ganz besonderer Dank für seine engagierte Betreuung und zahlreichen Hilfestellungen in Theorie und Praxis. Seine unermüdliche Diskussionsbereitschaft und Aufgeschlossenheit für neue Ideen waren stets überaus anregend für mich.

Für TEM-Aufnahmen und deren optimale Präsentation danke ich *Herrn Dipl.-Ing. Andreas Kornowski*, *Frau Sabine Naused* und *Frau Sylvia Bartholdi-Nawrath*. *Frau Heike Meyssamy* bin ich für die Synthese und Bereitstellung der in organischen Lösungsmitteln präparierten Proben sehr dankbar.

Herrn Priv.-Doz. Alexander Eychmüller sei für seine Unterstützung und Einführung in die Kryotechnologie herzlich gedankt. Für vielfache Hilfe bei technischen Fragestellungen danke ich außerdem *Herrn Frank Bürlü* und dem Werkstatt-Team von *Herrn Ruth*.

Den Herren *Dr. Klaska* und *Ludwig* im Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität Hamburg bin ich für Kooperation und Durchführung der Pulver-XRD-Messungen und für die Unterstützung bei der Auswertung dieser Daten sehr verbunden. Für weitere P-XRD-Messungen sei *Frau Dipl.-Chem. Joanna Kolny* gedankt.

Herrn Dr. Jörg Rockenberger danke ich recht herzlich für die stete und konstruktiv-kritische Begleitung meiner Forschungstätigkeiten, sowie für die fröhlichen Stunden, auf welchem Kontinent auch immer.

Der gesamten Arbeitsgruppe bin ich für die offene Atmosphäre und die allseitige Hilfsbereitschaft dankbar. Insbesondere *Herrn Wig*, *Kathrin*, *Stephan*, *Kirsten*, *Claudia* und *Andrea* danke ich sehr herzlich für ihre Freundschaft und die vielen schönen Stunden im und außerhalb des Labor/s.

Den Studenten Marc, Kolja, Ertaç, Tim und Taraneh, die bei mir mehrwöchige Forschungspraktika absolviert haben, danke ich für ihre Beiträge zu dieser Arbeit.

Dankend erwähnt werden sollen auch alle die guten Freunde nah und fern, die immer noch an mich denken, auch wenn ich bisweilen zu „busy“ bin, vor Allem Atze, Anna, Katja, Gaby, Knip und Bettina.

Ganz herzlich danke ich schließlich meiner Familie, insbesondere meinen Eltern und meinem Bruder. Für die Kraft ihrer Liebe geht all mein Dank an die Frau an meiner Seite – und für das Korrekturlesen der vorliegenden Arbeit.

INHALT

Titel	i
Danksagung.....	v
Inhalt.....	vi
Verzeichnis der Abkürzungen.....	viii
1. Einleitung.....	1
1.1 Gegenstand der vorliegenden Arbeit.....	1
1.2 Synthese dotierter Nanokristallite.....	4
1.3 Zielsetzung der vorliegenden Arbeit.....	7
1.4. Literatur zu Kapitel 1.....	8
2. Strukturelle Charakterisierung der $YV_{1-x}P_xO_4:Eu$-Nanokristallite.....	11
2.1. Kristallstruktur.....	11
2.2. Teilchengröße.....	15
2.3. Morphologie.....	18
2.4. Oberfläche.....	19
2.5. Literatur zu Kapitel 2.....	22
3. Optische Eigenschaften des Wirtsgitters Yttriumvanadat.....	23
3.1. Phononenprogression: Stokes-Shift und Huang-Rhys-Faktor.....	23
3.2. Der emittierende Zustand des Vanadat-Anions.....	29
3.3. Energietransfer via Vanadat-Gruppen.....	38
3.4. Literatur zu Kapitel 3.....	48
4. Optische Eigenschaften und Energietransfer im $YV_{1-x}P_xO_4:Eu$-System.....	49
4.1. Übersicht: Lumineszenz des $YVO_4:Eu$ -Systems.....	49
4.2. Das Eu^{3+} -Ion als Struktursonde: Nachweis der Dotierung.....	51
4.3. Energietransfer vom Wirtsgitter zu den Lumineszenz-Zentren ($VO_4^{3-} \rightarrow Eu^{3+}$).....	58
4.3.1. Nachweis durch Lumineszenz-Anregung.....	58
4.3.2. Lumineszenz-Kinetiken der Eu^{3+} -Emission.....	61

4.4. Lumineszenz-Quantenausbeute der $YV_{1-x}P_xO_4:Eu$ -Nanokristallite.....	71
4.4.1. Energietransfer via Vanadat-Gruppen.....	71
4.4.2. Lumineszenz-Kinetiken der VO_4^{3-} -Emission.....	81
4.4.3. Das umgebende Medium: Einfluss der Teilchen-Oberfläche.....	90
4.5. Energietransfer-Prozesse in $YV_{1-x}P_xO_4:Eu$ -Nanokristalliten: Schlussfolgerungen.....	92
4.6. Literatur zu Kapitel 4.....	95
5. Vergleich mit weiteren, dotierten Nanomaterialien:	
Die Systeme $LaPO_4:X$ ($X = Eu^{3+}, Ce^{3+}, Ce^{3+}/Tb^{3+}$) und $CePO_4:Tb$.....	97
5.1 Einführung.....	97
5.2. Strukturelle Charakterisierung: Nanopartikel und Nadeln.....	98
5.3. Optische Untersuchungen: Dotierung und Energietransfer.....	103
5.4. Literatur zu Kapitel 5.....	114
6. Zusammenfassung / Summary.....	115
Anhang.....	121
A. Experimenteller Teil	
A.1. Präparationen	
A.1.1. Synthese von nanokristallinem $YVO_4:Eu$ und $YV_{1-x}P_xO_4:Eu$	
A.1.2. Synthese von $LaPO_4:X$ -Nanomaterialien ($X = Eu^{3+}, Ce^{3+}, Ce^{3+}/Tb^{3+}$)	
A.2. Charakterisierungsmethoden	
A.2.1. Pulver-Röntgendiffraktometrie	
A.2.2. Transmissions-Elektronenmikroskopie	
A.2.3. UV/Vis-Spektroskopie	
A.2.4. Statische Lumineszenz-Spektroskopie	
A.2.5. Messung von Lumineszenz-Lebensdauern	
B. Eingesetzte Chemikalien	
B.1. Reinheit und Bezugsquellen	
B.2. Sicherheitshinweise	

Verzeichnis der Abkürzungen

Äq.	(Molares) Äquivalent
e	Angeregter Zustand („excited state“)
FWHM	Halbwertsbreite („full width at half maximum“)
g	Grundzustand („ground state“)
	Erdbeschleunigung - <i>bei Angabe von Zentrifugationsbeschleunigungen</i>
	Gramm - <i>bei Angabe zur Einwaage von Substanzen</i>
(HR)TEM	(Hochauflösende / „high resolution“) Transmissions-Elektronenmikroskopie
Kap.	Kapitel
LaPO₄:X	mit Seltenerd-Ionen dotiertes Lanthanphosphat
mol.	molar
Nd:YAG	neodymium-doped yttrium aluminum garnet
norm.	normiert
OD	Extinktion („Optische Dichte“)
P-XRD	Pulver-Röntgendiffraktometrie
rel.	relativ
SE	Seltene Erden bzw. Seltenerd-(Ion), (= Lanthanoid-Ion)
vgl.	vergleiche
w. E.	willkürliche Einheiten
UV/Vis	ultravioletter / sichtbarer Spektralbereich
YVO₄:SE	mit Seltenerd-Ionen dotiertes Yttriumvanadat

1. Einleitung

1.1 Gegenstand der vorliegenden Arbeit

Materialien mit Dimensionen im Nanometerbereich können strukturelle oder optische Eigenschaften aufweisen, die sich sowohl vom Festkörper als auch vom einzelnen Molekül unterscheiden. Einen wesentlichen Beitrag zum Interesse an nanometergroßen Materialien lieferte das Auftreten des sogenannten Größenquantisierungseffekts bei kolloidalen Halbleitern, d. h. die Änderung der Bandlücke in Abhängigkeit von der Teilchengröße. In den letzten Jahren ist eine Vielzahl nanokristalliner Halbleiter-Systeme (II-VI, II-V und IV-VI) untersucht worden, und es gibt inzwischen eine Reihe von Übersichtsartikeln, die die physikalisch-chemischen Eigenschaften dieser Materialien beschreiben.^[1a-h]

Deutlich weniger verbreitet sind in der Literatur Berichte über die *Dotierung kolloidaler Nanoteilchen*.^[2, 3] Als vergleichsweise gut untersuchte nanokristalline Systeme können in diesem Zusammenhang mangan-dotiertes ZnS^[4a-f] und CdS^[4g-k] gelten. In den nachfolgenden Abschnitten werden weitere dotierte, nanokristalline Partikel vorgestellt, deren Synthese größtenteils erst in jüngster Zeit erfolgte.

Optische Spektroskopie an kolloidalen Lösungen

Aufgrund der geringen Teilchengrößen sind kolloidale Lösungen von Nanokristalliten praktisch transparent und daher besonders gut für die Untersuchungsmethoden der optischen Spektroskopie geeignet. Dadurch können an Lösungen von (in dieser Arbeit synthetisierten) Nanomaterialien Lumineszenz-Prozesse dieser Materialien detektiert werden, deren Messung bei den makrokristallinen Festkörpern bisher mit Schwierigkeiten verbunden war. Dies betrifft insbesondere die Absorption und Lumineszenz-Anregung im ultravioletten Spektralbereich.

Für dotierte Nanomaterialien ist es von besonderer Bedeutung, einen experimentellen Nachweis über die erfolgreiche Dotierung zu erbringen. Im Fall der in der vorliegenden Arbeit synthetisierten Nanokristallite sind durch die optische Spektroskopie an kolloidalen Lösungen Möglichkeiten gegeben, einen solchen Nachweis zu erbringen.

Bei dotierten Nanokristalliten ist des weiteren eine umfangreiche Untersuchung von Energie-transport- und Energieumwandlungs-Prozessen in diesen Systemen möglich. Dabei ist die große Oberfläche der Nanoteilchen im Vergleich zu ihrem Volumen eine günstige Voraussetzung für das Studium grenzflächenspezifischer Prozesse, die die Photochemie und die optischen und katalytischen Eigenschaften der Teilchen maßgeblich bestimmen.

Spezielle optische Eigenschaften dotierter, nanokristalliner Systeme

In den hier vorgestellten Nanomaterialien wirken die in das Wirtskristallgitter dotierten Fremdionen als Lumineszenz-Zentren. Nach UV-Anregung des Wirtssystems erfolgt ein Energietransfer auf die Dotierungsionen und man beobachtet die charakteristische Emission der Lumineszenz-Zentren: Dabei handelt es sich z. B. um d-d-Übergänge (Dotierung mit Mn^{2+}), d-f-Übergänge (Dotierung mit Ce^{3+}) oder die f-f-Übergänge von Seltenerdionen wie Eu^{3+} , Tb^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} u. a.

Für verschiedene dotierte, nanokristalline Systeme wurde beobachtet, dass die Lumineszenz-Eigenschaften Abweichungen von den entsprechenden Makromaterialien aufweisen. So wurde bei seltenerd-dotierten Y_2O_3 -Nanokristalliten^[5a-l, 6, 7a-c] für die Dotierung mit Eu^{3+} -Ionen u. a. von verstärkter Konzentrationslöschung^[5a], veränderten Lumineszenz-Lebensdauern^[5b-e], zunehmender Linienverbreiterung^[5e] und einer Blauverschiebung im Anregungsspektrum^[5f-h] berichtet. Des weiteren wurden bei diesem System ein „An-Aus-Mechanismus“ („On-Off Blinking“) sowie „Multiple Leuchtzustände“ („Multiple Bright States“) der Lumineszenz einzelner Eu^{3+} -Ionen in den Y_2O_3 :Eu-Nanokristalliten beobachtet.^[5i] Weitere Publikationen behandeln die optischen Eigenschaften dünner Filme von Y_2O_3 :Eu-Materialien.^[5k, l]

Veränderte Lumineszenz-Lebensdauern wurden auch für die Dotierung der Y_2O_3 -Nanoteilchen mit Er^{3+} -Ionen gefunden^[6], während Tb^{3+} -dotierte Y_2O_3 -Nanopartikel eine erhöhte Quantenausbeute zeigen.^[7a-c] Letzteres wurde auch beim nanokristallinen ZnS:Mn -System gemessen.^[2] Für nanokristallines $\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{VO}_4$ wurde die gegenüber dem Makromaterial stark verminderte Lumineszenz-Quantenausbeute, die zuerst an den in der vorliegenden Arbeit hydrothermal präparierten Nanopartikeln aufgezeigt wurde^[8], inzwischen durch die Arbeiten anderer Autoren bestätigt.^[9]

Die hier angeführten, speziellen Eigenschaften der dotierten Nanomaterialien wurden in den meisten Fällen explizit auf die geringe Größe bzw. das große Oberfläche:Volumen-Verhältnis dieser Teilchen zurückgeführt.

Seltenerd-dotierte, oxidische Wirtsmaterialien

Die technologische Bedeutung makrokristalliner, seltenerd-dotierter Festkörper mit einem Oxid-Wirtsgitter wird durch ihre Verwendung als Lasermaterialien, als Leuchtstoffe in Kathodenstrahlröhren, für Beleuchtungszwecke und in Detektoren für Röntgenstrahlen deutlich.^[10] Die in der vorliegenden Arbeit hauptsächlich untersuchten Wirtssysteme YVO_4 und LaPO_4 sind als makrokristalline Festkörper beide vielfach für die Dotierung mit Seltenerdionen eingesetzt worden.^[11, 12]

Das Mischphosphat $\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.45}\text{Tb}_{0.15}\text{PO}_4$ wird z. B. in Leuchtstoffröhren als hocheffizienter Emitter von grünem Licht verwendet^[13], da es selbst gegen die Quecksilberplasma-Entladung innerhalb der Lampe stabil ist und unter UV-Anregung eine Lumineszenz-Quantenausbeute von 93% aufweist.^[14] Auch Eu^{3+} -dotiertes YVO_4 ist wegen seiner hohen Lumineszenz-Quantenausbeute von 69%^[12] als roter Farbkorrektor in Leuchtstoffröhren eingesetzt worden. Darüber hinaus zeigt das System $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ unter Anregung mit einem Elektronenstrahl ebenfalls eine effiziente Lumineszenz und wurde daher bis in die 80er Jahre als roter Leuchtstoff in Kathodenstrahlröhren verwendet, bevor es durch das noch effizientere $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ ersetzt wurde.

Neue Anwendungsmöglichkeiten durch dotierte Nanomaterialien

In jüngerer Zeit wird der Synthese und den optischen Eigenschaften dotierter, nanokristalliner Materialien erhöhte Aufmerksamkeit zuteil^[2, 3], da man sich Einsatzmöglichkeiten in neuen, optoelektronischen Anwendungen erhofft.^[15] Seltenerd-dotierte, oxidische Nanoteilchen könnten in der Tat eine effiziente und chemisch stabile Alternative zu organischen Farbstoffen darstellen. Im Bereich der Laser-Anwendungen wäre z. B. denkbar, organische Moleküle durch redispergierbare, nanokristalline $\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.45}\text{Tb}_{0.15}\text{PO}_4$ -Partikel zu ersetzen.

Wegen ihrer Löslichkeit in wässrigem Medium und ihrer Biokompatibilität wurden in Lösung synthetisierte $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ -Nanoteilchen kürzlich als hochempfindliche Markersubstanzen für Biomoleküle vorgeschlagen.^[9] Für derartige Zwecke wurden von anderen Gruppen auch lumineszierende Halbleiter-Nanopartikel wie CdSe eingesetzt^[16a, b]; darüber hinaus wurde

auch über den Einsatz dieser Halbleiter-Nanomaterialien als Licht emittierende Substanz in elektrolumineszierenden Schichten berichtet.^[17a-d]

1.2. Synthese dotierter Nanokristallite

Prinzipiell sind zwei Wege möglich, um sehr kleine Strukturen zu erhalten: Ausgehend vom Festkörper lassen sich lithographische Verfahren anwenden (z. B. zur Herstellung „quantisierter“ Halbleiterstrukturen); ausgehend vom Molekül sind Nanokristallite durch chemische Synthese darstellbar. Da die Eigenschaften von Nanoteilchen z. T. direkt mit ihrer Größe zusammenhängen, ist es - insbesondere zur Beobachtung größenabhängiger Effekte - wünschenswert, Proben mit möglichst enger Größenverteilung zu synthetisieren.

Heute sind verschiedene Verfahren zur Präparation von Nanopartikeln sowohl in der Gasphase als auch in Lösung bekannt. Um das Partikelwachstum bei den chemischen Synthesen auf die Nanometerdimension zu beschränken, werden Konzepte angewendet wie die Beschränkung des Reaktionsraums (z. B. Mizellen, Zeolithe) und der Einsatz von „Oberflächenstabilisatoren“, die eine Art Passivierung der Teilchen bewirken. Zur Darstellung dotierter Nanokristallite sind eine Reihe verschiedener Synthesewege erfolgreich eingesetzt worden; für eine Übersicht bezüglich dotierter Metalloxid-Nanomaterialien siehe z. B. Ref. [3].

Makrokristalline Festkörper der in dieser Arbeit behandelten Systeme, die seltenerd-dotierten Wirtsgitter YVO_4 und LaPO_4 , werden i. A. bei Temperaturen größer 1300 K synthetisiert.^[11, 12, 18] Es wurden allerdings auch andere Methoden, darunter hydrothermale Präparationen (d. h. in wässriger Lösung), angewendet.^[19a-e]

Dotierte Nanokristallite: Synthesewege und Beispiele

Dotierte Nanokristallite werden häufig durch Sol-Gel-Verfahren hergestellt, die in der Regel einen anschließenden Kalzinierungsvorgang bei hohen Temperaturen erfordern, um eine ausreichende Kristallinität der Partikel zu erzielen. Ausgangspunkt solcher Synthesen sind meist Metallsalze wie Nitrate, Alkoxide u. a., die in einer geeigneten Gelmatrix oder durch homogene Präzipitation weitgehend immobilisiert werden.

So wurden beispielsweise nanokristalline Pulver von $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}$ durch Erhitzen eines Gels aus $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ und $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ auf 1100 °C hergestellt.^[20a,b] Die Dotierung nano-

kristalliner Y_2O_3 -Wirtsgitter mit Eu^{3+} -Ionen^[5f] und Tb^{3+} -Ionen^[7a-c] mittels Sol-Gel-Prozessen wurde von verschiedenen Gruppen erfolgreich realisiert.

Verbreitet für die Darstellung dotierter Oxid-Nanopartikel sind des weiteren (I) die Verbrennung von Vorläufersubstanzen (Feststoffe, „Precursor“)^[5a, h] sowie (II) die Anwendung von Kondensationstechniken in der Gasphase^[5b-e], die beide ebenfalls zur Synthese von Eu^{3+} -dotierten Y_2O_3 -Nanomaterialien eingesetzt wurden.^[ebenda] Nach Methode (I) wurde auch Er^{3+} -dotiertes Y_2O_3 in nanokristalliner Form präpariert^[6], während zur Darstellung der $Y_2O_3:Eu$ -Nanoteilchen außerdem inverse Mizellen^[5i] und die sogenannte „Chemical Vapor Reaction“-Technik^[5g] verwendet wurden.

Vorteilhaft: Synthese und Dotierung von Nanokristalliten in Lösung

Der beachtlichen Anzahl der oben vorgestellten Synthesen aus der Literatur stehen allerdings nur wenige Beispiele gegenüber, bei denen sowohl die Dotierung als auch die Kristallisation direkt in wässriger oder organischer Lösung erfolgen, so dass man ohne einen weiteren Kalzinierungsschritt auskommt. Der Vorteil dieses Präparationskonzeptes liegt darin, dass gut separierte Nanokristallite resultieren, die in geeigneten Lösungsmitteln redispergiert werden können. Da die auf diesem Weg erhaltenen, kolloidalen Lösungen transparent und frei von Streueffekten sind, können sie gut mit den Methoden der optischen Spektroskopie untersucht werden (vgl. Kap. 1.1.).

Derartige Synthesewege sind zur Darstellung einiger dotierter II-VI-Halbleiter-Nanokristallite erfolgreich angewendet worden. Während auf diese Weise z. B. bei den nanokristallinen Systemen $ZnS:Mn$ und $CdS:Mn$ eine erfolgreiche Dotierung z. T. sogar bei Raumtemperatur möglich ist^[4a-k], führten Versuche der Dotierung von CdS -Nanokristalliten mit Er^{3+} -Ionen zu einer Ablagerung eines Großteils der eingesetzten Dotierungsionen auf der Partikel-Oberfläche.^[21] Dies zeigt deutlich die Notwendigkeit, bei der Synthese dotierter Nanomaterialien den geordneten Einbau der Fremdionen in den Wirtskristall sicherzustellen.

Nachweis der Dotierung

Ein wesentlicher Aspekt der Synthese dotierter Nanomaterialien ist stets der experimentelle Nachweis der Dotierung, z. B. um einen „Einbau“ der Dotierungsionen auf Zwischengitterplätzen oder auf der Oberfläche der Partikel auszuschließen. Dies gilt insbesondere für

Synthesen in Lösung, die naturgemäß auf relativ niedrige Temperaturen ($< 400\text{ °C}$) beschränkt sind.

Der Nachweis eines geordneten Einbaus der Fremdionen in die nanokristallinen Wirtsgitter erfordert analytische Methoden, die in empfindlicher Weise die lokale Umgebung am Einbaort widerspiegeln. Oft kommt hierfür die EXAFS-Spektroskopie („Extended X-Ray Absorption Fine Structure“) zum Einsatz, z. B. bei nanokristallinem $\text{ZnS:Mn}^{[4c]}$ bzw. $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Tb}^{[7d]}$

Des Weiteren können im Fall der Eu^{3+} -dotierten Systeme die Europium-Dotierungsionen selbst als „Struktursonden“ dienen, da deren charakteristische Lumineszenz-Linienemission stark von der Aufspaltung durch das lokale Kristallfeld abhängt.^[22] Eine Analyse der f-Elektronen-Übergänge liefert somit eine exakte Vergleichsmöglichkeit mit theoretischen sowie empirischen Werten der makrokristallinen Festkörper und wurde bereits bei europium-dotierten Nanomaterialien durchgeführt.^[5e, 23] Auch bei den in dieser Arbeit präparierten $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ - und $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ -Nanomaterialien kann die Eu^{3+} -Emission zur Prüfung der angestrebten Dotierung verwendet werden.^[8, 24]

Einfluss der Temperatur: Geordnete Dotierung und Kristallinität

Zu Beginn dieser Untersuchung war nur ein Syntheseweg bekannt, der die Darstellung der hier behandelten Materialien in nanoskaligen Dimensionen erlaubte: Mittels der sogenannten HCR-Technik („Hydrolyzed Colloid Reaction“) waren nanokristalline Partikel der Systeme $\text{YV}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4\text{:Eu}$ ($x = 0 - 1$) und $\text{LaPO}_4\text{:Ce/Tb}$ bei niedrigen Temperaturen ($< 100\text{ °C}$) synthetisiert worden, die Durchmesser bis zu 100 nm aufweisen.^[25a-c] Ohne anschließende Kalzinierung bei deutlich höheren Temperaturen zeigten die so präparierten Nanokristallite jedoch nur eine äußerst schwache Lumineszenz-Intensität, was offenbar entweder mit einem ungeordneten Einbau der Dotierungsionen in das Kristallgitter oder mit einer mangelhaften Kristallinität zusammenhängt.

Dies zeigt, dass zur Darstellung dotierter Nanomaterialien erhöhte Temperaturen schon während der Synthese wünschenswert sind. Eine Reihe verschiedener, undotierter Nanokristallite lässt sich in hochsiedenden, koordinierenden Lösungsmitteln wie Trioctylphosphin (TOP)^[26a-c], Trioctylphosphinoxid (TOPO)^[26d] und Hexadecylamin^[26e] zwischen $T = 200 - 300\text{ °C}$ herstellen. Dieses Konzept konnte durch Arbeiten in dieser Gruppe erfolgreich auf die Synthese dotierter Nanokristallite von $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$, $\text{LaPO}_4\text{:Ce/Tb}$ und $\text{CePO}_4\text{:Tb}$ in den Lösungsmitteln Tris(ethylhexyl)-Phosphat und Tributylphosphat übertragen werden.^[27a, b]

Dotierte Nanomaterialien in der vorliegenden Arbeit

Höhere Temperaturen (200 – 270 °C) lassen sich auch bei der hydrothermalen Synthese dotierter, nanokristalliner Materialien in einem Autoklaven realisieren. Dieser Weg wurde hier erstmalig durch den Autor mit der Darstellung von $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ -Nanokristalliten aufgezeigt, die mittlere Teilchendurchmesser von ca. 20 nm aufwiesen.^[28]

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten mithilfe analoger, hydrothormaler Präparationen auch Nanomaterialien weiterer seltenerd-dotierter Systeme synthetisiert werden^[24]: $\text{LaPO}_4\text{:X}$ mit $\text{X} = \text{Eu}^{3+}$, Ce^{3+} und $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$. Des Weiteren wurden in dieser Gruppe auch blaue, kolloidale Lösungen von n-dotiertem $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ durch Hydrothermal-Synthese hergestellt.^[29]

1.3. Zielsetzung der vorliegenden Arbeit

Die zur Darstellung von Eu^{3+} -dotiertem Yttriumvanadat in nanokristalliner Form entwickelte, nass-chemische Synthese sollte auf ähnliche Systeme, insbesondere auf seltenerd-dotierte, PO_4^{3-} -basierte Wirtsgitter, übertragen werden. Eine strukturelle Charakterisierung der nanokristallinen Syntheseprodukte wurde jeweils mittels Pulver-Röntgendiffraktometrie in Verbindung mit Rietveld-Analysen und mittels Transmissions-Elektronenmikroskopie vorgenommen.

Ein wesentlicher, an die Synthesen anschließender Aspekt bestand darin, eine erfolgreiche Dotierung der Nanomaterialien mit spektroskopischen Methoden zu verifizieren. Dazu ist vor allem ein Vergleich der charakteristischen Lumineszenz der Eu^{3+} -dotierten Systeme mit theoretischen Berechnungen sowie mit den beim Makromaterial beobachteten Daten geeignet.

Mithilfe optischer Spektroskopie sollten die Lumineszenz-Eigenschaften sowohl der in dieser Arbeit synthetisierten als auch weiterer seltenerd-dotierter Nanomaterialien umfassend untersucht werden. Ziel dabei war es, eine konsistente Beschreibung der in den nanoskaligen Systemen auftretenden Energietransfer-Prozesse zu entwickeln, die die gegenüber dem Festkörpermaterial abweichenden Beobachtungen erklärt. Dazu gehörte insbesondere die Fragestellung, welche Mechanismen die starke Löschung der Lumineszenz-Quantenausbeute im Fall der $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ -Nanokristallite hervorrufen.

Zu diesem Zweck wurden temperatur-abhängige Messungen der Lumineszenz-Emission und -Anregung sowie der Lumineszenz-Kinetiken der dotierten, nanokristallinen Materialien durchgeführt. Vergleichende Untersuchungen von ebenfalls synthetisierten, undotierten Nanokristalliten ergänzten die Ergebnisse. Die Diskussion der kinetischen Messdaten bzw. der daraus abgeleiteten Modelle sollte zum Teil durch Simulationsrechnungen gestützt werden.

1.4. Literatur zu Kapitel 1

- [¹] a) A. Henglein, *Top. Curr. Chem.*, 143, **1988**, 113
b) A. Henglein, *Chem. Rev.*, 89, **1989**, 1861
c) L. E. Brus, *Appl. Phys. A*, 53, **1991**, 465
d) Y. Wang, N. Herron, *J. Phys. Chem.*, 95, **1991**, 525
e) A. Henglein, *Labor 2000*, **1992**, 110
f) H. Weller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 32, **1993**, 41
g) H. Weller, *Adv. Mat.*, 5 (2), **1993**, 88
h) H. Weller, A. Eychmüller, *Adv. Photochem.*, 20, Ed.: D. C. Neckers, D. H. Volman, G. v. Büнау; John Wiley & Sons, Inc., New York, **1995**, 165
- [²] R. N. Bhargava, *J. Lumin.* 70, **1996**, 85
- [³] B. M. Tissue, *Chem. Mater.* 10, **1998**, 2837
- [⁴] a) W. G. Becker, A. J. Bard, *J. Phys. Chem.* 87, **1983**, 4888
b) D. Gallagher, W. E. Heady, J. M. Racz, R. N. Bhargava, *J. Cryst. Growth* 138, **1994**, 970
c) R. N. Bhargava, d: Gallagher, X. Hong, A. Nurmikko, *Phys. Rev. Lett.* 72, **1994**, 416
d) Y. L. Soo, Z. H. Ming, S. W. Huang, Y. H. Kao, R. N. Bhargava, D. Gallagher, *Phys. Rev. B (Condensed Matter)* 50 (11), **1994**, 7602
e) K. Sooklal, B. S. Cullum, S. M. Angel, C. J. Murphy, *J. Phys. Chem.* 100, **1996**, 4551
f) A. A. Bol, A. Meijerink, *Phys. Rev. B: Condensed Matter* 58 (24), **1998**, R15998
g) G. Counio, S. Esnouf, T. Gacoin, J.-P. Boilot, *J. Phys. Chem.* 100, **1996**, 20021
h) L. Levy, J. F. Hochepped, M. P. Pileni, *J. Phys. Chem.* 100, **1996**, 18322
i) L. Levy, F. Feltin, D. Ingert, M. P. Pileni, *J. Phys. Chem. B* 101, **1997**, 9153
k) G. Counio, T. Gacoin, J.-P. Boilot, *J. Phys. Chem. B* 102, **1998**, 5257
- [⁵] a) T. Ye, Z. Guiwen, Z. Weiping, X. Shangda, *Mater. Res. Bull.* 32, **1997**, 501
b) R. S. Meltzer, S. P. Feofilov, B. Tissue, H. B. Yuan, *Phys. Rev. B* 60 (20), **1999**, 14012

- c) D. K. Williams, H. Yuan, B. M. Tissue, *J. Lumin.* 83-84, **1999**, 297
- d) H.-S. Yang, K. S. Hong, S. P. Feofilov, B. M. Tissue, R. S. Meltzer, W. M. Dennis, *J. Lumin.* 83-84, **1999**, 139
- e) D. K. Williams, B. Bihari, B. M. Tissue, J. M. McHale, *J. Phys. Chem. B* 102, **1998**, 916
- f) Q. Li, L. Gao, D. Yan, *Nanostruct. Mater.* 8 (7), **1997**, 825
- g) A. Konrad, T. Fries, A. Gahn, F. Kummer, U. Herr, R. Tidecks, K. Samwer, *J. Appl. Phys.* 86 (6), **1999**, 3129
- h) T. Igarashi, M. Ihara, T. Kusunoki, K. Ohno, T. Isobe, M. Senna, *Appl. Phys. Lett.* 76 (12), **2000**, 1549
- i) M. D. Barnes, A. Mehta, T. Thundat, R. N. Bhargava, V. Chhabra, B. Kulkarni, *J. Phys. Chem. B* 104, **2000**, 6099
- k) K. G. Cho, D. Kumar, D. G. Lee, S. L. Jones, P. H. Holloway, R. K. Singh, *Appl. Phys. Lett.* 71 (23), **1997**, 3335
- l) O. Pons Y Moll, A. Huignard, E. Antic-Fidancev, P. Aschehoug, B. Viana, E. Millon, J. Perriere, C. Garapon, J. Mugnier, *J. Lumin.* 87-89, **2000**, 1115
- ^[6] J. A. Capobianco, F. Vetrone, T. D. Alesio, G. Tessari, A. Speghini, M. Bettinelli, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2, **2000**, 3203
- ^[7] a) E. T. Goldburt, B. Kulkarni, R. N. Bhargava, J. Taylor, M. Libera, *J. Lumin.* 72-74, **1997**, 190
- b) 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.* 83 (10), **1998**, 5404
- c) Y. L. Soo, S. W. Huang, Y. H. Kao, V. Chhabra, B. Kulkarni, J. V. D. Veliadis, R. N. Bhargava, *Appl. Phys. Lett.* 75 (16), **1999**, 2464
- d) E. T. Goldburt, B. Kulkarni, R. N. Bhargava, J. Taylor, M. Libera., *J. Lumin.* 75, **1997**, 1
- ^[8] K. Riwotzki, M. Haase, *J. Phys. Chem. B* 102, **1998**, 10129
- ^[9] A. Huignard, T. Gacoin, J.-P. Boilot, *Chem. Mater.* 12, **2000**, 1090
- ^[10] G. Blasse, B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, **1994**, Springer, Berlin/Heidelberg
- ^[11] F. C. Pallila, A. K. Levine, M. Rinkevics, *J. Electrochem. Soc.* 112 (8), **1965**, 776
- ^[12] W. L. Wanmaker, A. Bril, J. W. ter Vrugt, J. Broos, *Philips Res. Rep.* 21, **1966**, 270
- ^[13] N. Hashimoto, Y. Takada, K. Sato, S. Ibuki, *J. Lumin.* 48 & 49, **1991**, 893
- ^[14] B. M. J. Smets, *Mat. Chem. Phys.* 16, **1987**, 283
- ^[15] K. Kawano, K. Arai, H. Yamada, N. Hashimoto, R. Nakata, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 48, **1997**, 35
- ^[16] a) M. Bruchez Jr., M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, A. P. Alivisatos, *Science* 281, **1998**, 2013
- b) W. C. W. Chan, S. Nie, *Science* 281, **1998**, 2016
- ^[17] a) V. L. Colvin, M. C. Schlamp, A. P. Alivisatos, *Nature* 370, **1994**, 354

- b) B. O. Daboussi, M. G. Bawendi, O. Onitsuka, M. F. Rubner, *Appl. Phys. Lett.* 66, **1995**, 1316
- c) Y. Yang, J. Huang, S. Liu, J. Shen, *J. Mater. Chem.* 7, **1997**, 131
- d) M. C. Schlamp, X. Peng, A. P. Alivisatos, *J. Appl. Phys.* 82, **1997**, 5837
- ^[18] H. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 323, **1963**, 44
- ^[19] a) A. P. Nakhodnova, L. V. Zaslavskaya, *Russ. J. Inorg. Chem.* 29 (6), **1984**, 835
- b) A. P. Nakhodnova, L. V. Zaslavskaya, V. G. Pitsyuga, *Russ. J. Inorg. Chem.* 28 (3), **1983**, 358
- c) A. P. Nakhodnova, L. V. Zaslavskaya, *Russ. J. Inorg. Chem.* 27 (3), **1982**, 378
- d) R. C. Ropp, B. Carroll, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 39, **1977**, 1303
- e) Y. Hikichi, K. Hukuo, J. Shiokawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 51, **1978**, 3645
- ^[20] a) M. Yin, W. Zhang, S. Xia, J.-C. Krupa, *J. Lumin.* 68, **1996**, 335
- b) M. Yin, C. Duan, W. Zhang, L. Lou, S. Xia, J.-C. Krupa, *J. Appl. Phys.* 86 (7), **1999**, 3751
- ^[21] T. Schmidt, G. Müller, L. Spanhel, K. Kerkel, A. Forchel, *Chem. Mater.* 10, **1998**, 65
- ^[22] R. D. Peacock, *Struct. Bond.* 22, **1975**, 83
- ^[23] B. Bihari, H. Eilers, B. M. Tissue, *J. Lumin.* 75, **1997**, 1
- ^[24] H. Meyssamy, K. Riwozki, A. Kornowski, S. Nased, M. Haase, *Adv. Mater.* 11 (10), **1999**, 840
- ^[25] a) S. Erdei, F. W. Ainger, L. E. Cross, W. B. White, *Mat. Lett.* 21, **1994**, 143
- b) S. Erdei, F. W. Ainger, D. Ravichandran, W. B. White, L. E. Cross, *Mat. Lett.* 30, **1997**, 389
- c) S. Erdei, N. M. Rodriguez, F. W. Ainger, W. B. White, D. Ravichandran, L. E. Cross, *J. Mater. Chem.* 8 (1), **1998**, 99
- ^[26] a) O. I. Micic, C. J. Curtis, K. K. Jones, J. R. Sprague, A. J. Nozik, *J. Phys. Chem.* 98, **1994**, 4966
- b) A. A. Guzelian, J. E. B. Katari, A. V. Kadavanich, U. Banin, K. Hamad, E. Juban, A. P. Alivisatos, R. H. Wolters, C. C. Arnold, J. R. Heath, *J. Phys. Chem.* 100, **1996**, 7212
- c) A. A. Guzelian, U. Banin, A. V. Kadavanich, X. Peng, A. P. Alivisatos, *Appl. Phys. Lett.* 69, **1996**, 1432
- d) T. J. Trentler, T. E. Denler, J. F. Bertone, A. Agrawal, V. L. Colvin, *J. Am. Chem. Soc.* 121, **1999**, 1613
- e) M. A. Hines, P. Guyot-Sionnest, *J. Phys. Chem. B* 102, **1998**, 3655
- ^[27] a) K. Riwozki, H. Meyssamy, A. Kornowski, M. Haase, *J. Phys. Chem. B* 104, **2000**, 2824
- b) K. Riwozki, H. Meyssamy, H. Schnablegger, A. Kornowski, M. Haase, *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (3), **2001**, 573
- ^[28] K. Riwozki, *Diplomarbeit*, Universität Hamburg, **1997**, 42
- ^[29] T. Nütz, U. zum Felde, M. Haase, *J. Chem. Phys.* 110, **1999**, 12142

2. Strukturelle Charakterisierung

2.1. Kristallstruktur

Die Bestimmung der Kristallstrukturen der präparierten Nanokristallite stützte sich auf die Auswertung von Pulver-Röntgendiffraktogrammen. Ein wesentlicher Vorteil dieser Charakterisierungsmethode (z. B. gegenüber der Transmissions-Elektronenmikroskopie, vgl. Kap. 2.3.) besteht darin, dass sie einen repräsentativen Überblick über die Probe liefert, da die untersuchte Probenmenge relativ groß ist. Man darf andererseits nicht übersehen, dass dieser Überblick eine statistische Mittelung über alle in der Probe enthaltenen (Nano-)Teilchen impliziert. Dies ist z. B. für die Bestimmung von Teilchengrößen aus Pulver-Röntgendiffraktogrammen zu beachten.

Durch Vergleich mit Referenzdaten aus der Literatur ist die Pulver-Röntgendiffraktometrie sehr gut geeignet, um Kristallstrukturen zu identifizieren und Verunreinigungen durch Fremdphasen oder amorphe Anteile festzustellen. Eine Rietveld-Analyse^[1] der gemessenen Diffraktogramme ermöglicht durch explizite Berücksichtigung der Zusammensetzung einer Probe, insbesondere für Mischkristalle und dotierte Systeme, eine genaue Verifikation der Kristallstruktur. Darüber hinaus sind durch eine solche Analyse spezifische Parameter, wie z. B. Gitterdimensionen oder Verspannungen im Kristallgitter, zugänglich. Auch lässt sich der mittlere Teilchendurchmesser präziser bestimmen als mit der allgemeinen Formel nach Debye-Scherrer (vgl. Kap. 2.2.).

Die in der vorliegenden Arbeit präparierten, nanokristallinen Proben wurden alle röntgendiffraktometrisch vermessen. Für die Proben $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ (hydrothermal synthetisiert) und das isomorphe $\text{YPO}_4:\text{Eu}$ (in DMPU synthetisiert), bei denen für die undotierten Wirtsgitter-Substanzen Literaturdaten für die Kristallstrukturen der Festkörper gegeben waren, ergab sich eine völlige Übereinstimmung mit den Datensätzen für die tetragonale Zirkonstruktur (Raumgruppe 141: I41/amdZ) des jeweiligen Festkörpers.^[2] Zur genauen Bestimmung der Kristallstrukturen der $\text{YV}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4:\text{Eu}$ -Nanoteilchen ($x = 0 - 0.95$) sowie der hydrothermal synthetisierten $\text{YPO}_4:\text{Eu}$ -Teilchen wurden mithilfe der Software PC-Rietplus^[3] von Philips Rietveld-Analysen der Pulver-Röntgendiffraktogramme durchgeführt.

Die eigentliche Rietveld-Analyse besteht in einer „least-square“-Anpassung eines berechneten Diffraktogramms an die Messdaten. Es wurden die vom Festkörper bekannten Atompositionen und isotropen Temperaturfaktoren sowie die an die jeweilige Zusammensetzung der Proben angepassten Besetzungsfaktoren verwendet. Durch Variation der Gitterkonstanten, eines allgemeinen Temperaturfaktors und spezifischer Parameter der verwendeten Voigt-Profilfunktion (vgl. Kap. 2.2.) war es möglich, für alle Proben die Zirkonstruktur des Festkörpers zu verifizieren. Die gemessenen Pulver-Röntgendiffraktogramme und die zugehörigen Rietveld-Anpassungen sind in *Abb. 2.1.* zusammen mit den Referenz-Datensätzen dargestellt.

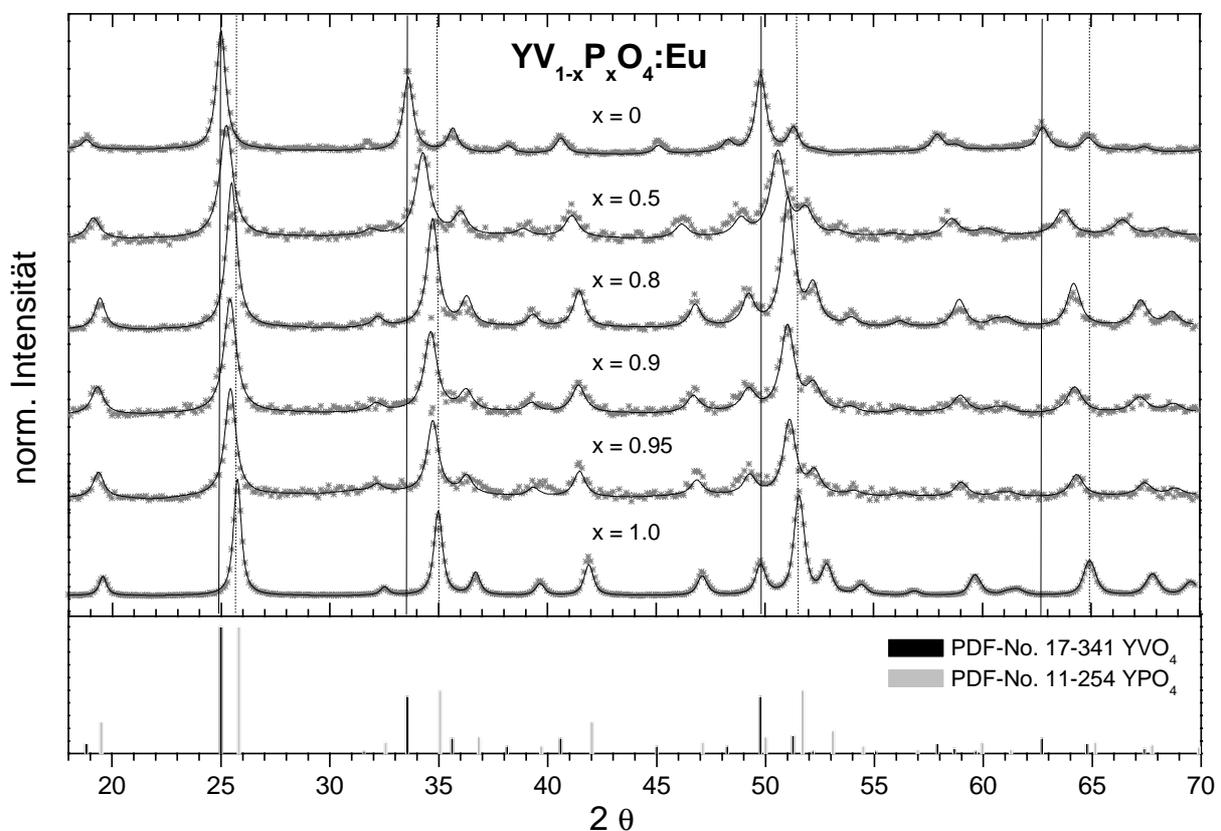


Abb. 2.1.: Gemessene Pulver-Röntgendiffraktogramme (*) und Rietveld-Anpassungen (durchgezogene Linien) der nanokristallinen $YV_{1-x}P_xO_4:Eu$ -Teilchen. Unten: Literatur-Referenzdaten.

Darüber hinaus wies keine der Proben Anzeichen von Fremdphasen auf; Anteile einer weiteren Modifikation (z. B. mit während der hydrothermalen Synthese eingelagertem Kristallwasser) waren nicht zu beobachten. Zu erwähnen ist in diesem Zusammenhang, dass kürzlich anhand ganz analog – aber vollständig in D_2O – synthetisierter $YVO_4:Eu$ -Nanoteil-

chen ebenfalls kein Hinweis auf einen Einbau von Hydroxyl-Gruppen während der Hydrothermal-Synthese gefunden wurde.^[4] Dieser Punkt ist von besonderer Wichtigkeit, da in das Kristallgitter eingelagertes H₂O oder OH⁻ in der Lage ist, die Lumineszenz-Quantenausbeute angeregter Eu³⁺-Ionen zu löschen.^[5] In Kapitel 4. wird daher auf diese Frage erneut zurückzukommen sein.

Somit zeigen sich zwei wichtige Konsequenzen: Zum einen lassen sich Nanoteilchen der vorgestellten Substanzen trotz der niedrigen Synthesetemperaturen (< 300 °C) in der vom Festkörper bekannten Kristallstruktur herstellen, zum anderen üben weder die Dotierung mit Fremdionen (Eu³⁺) noch die Substitution von Gitterkomponenten einen (störenden) Einfluss auf die Bildung eines geordneten Kristallgitters aus.

Variation der Gitterdimensionen

Da YVO₄ und YPO₄ in ihren Gitterdimensionen etwas voneinander abweichen, sollte die Mischkristallbildung beim Übergang von der einen zur anderen Substanz anhand der Gitterkonstanten nachvollziehbar sein. Nach Vegards Gesetz^[6] besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Variation der Gitterkonstanten und der Zusammensetzung der Mischphase, wenn die beteiligten Komponenten sich um nicht mehr als 15% in ihrer Größe unterscheiden. Obwohl das tetraedrische VO₄³⁻-Anion nur ca. 8% größer als das entsprechende PO₄³⁻-Anion ist^[6], zeigten sich im Fall der Festkörper-Mischphasen aus Yttriumvanadat und Yttriumphosphat Abweichungen von der erwarteten Linearität.^[7] Diese konnten von Ropp und Carroll^[6] schließlich aber auf die eingesetzten Edukte und Synthesewege zurückgeführt werden: Sie zeigten ein Darstellungsverfahren auf, bei dem die resultierenden Mischphasen dem linearen Zusammenhang gut folgten.

Einschränkend ist zu diesem Ergebnis jedoch zu bemerken, dass die von diesen Autoren gefundenen Werte für die Gitterkonstanten trotz des linearen Verlaufs z. T. nicht konsistent mit Messungen anderer Gruppen sind, insbesondere weicht der für die Konstante c von ihnen angegebene Wert für reines YPO₄ (c = 5.982 Å) deutlich von den Referenzwerten der PDF-Datei (c = 6.035 Å)^[8] wie auch der ICSD-Datei (c = 6.028 Å)^[9] ab.

Die aus den Rietveld-Analysen erhaltenen Gitterkonstanten für die präparierten YV_{1-x}P_xO₄:Eu-Nanoteilchen sind zusammen mit verschiedenen Literaturdaten in Abb. 2.2. dargestellt. Man erkennt bei den nanokristallinen Proben eine sehr gute Übereinstimmung mit den erwarteten Werten für die Konstante c, während der Verlauf der Konstante a zwar

deutlich linear ist (mit Ausnahme des reinen YPO_4), jedoch relativ stark von den Werten der Festkörper abweicht.

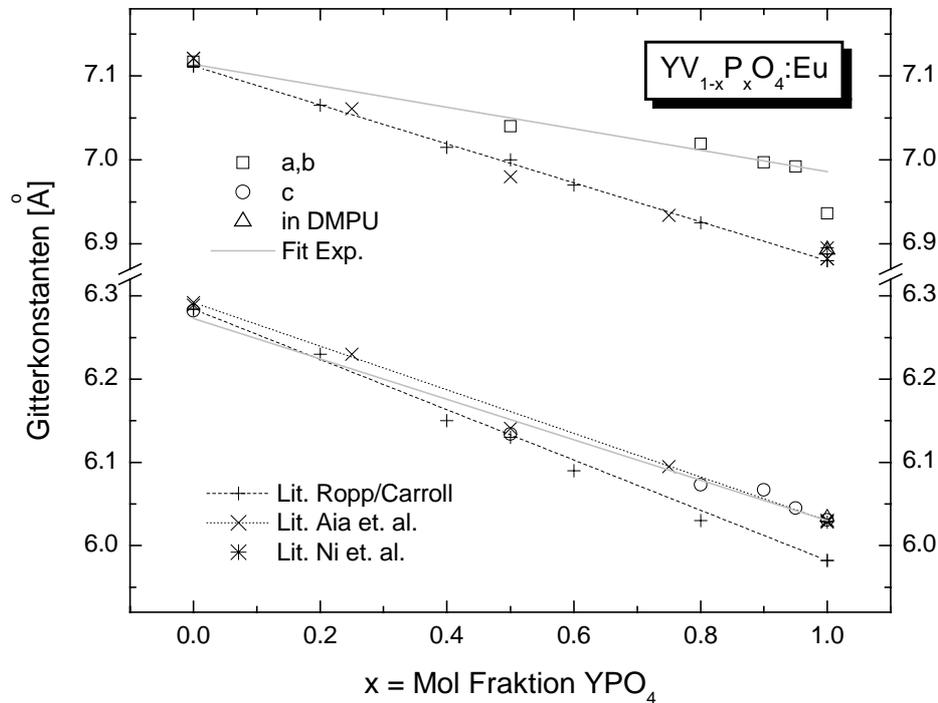


Abb. 2.2.: Gitterkonstanten a, b und c der $\text{YV}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4:\text{Eu}$ -Nanokristalle in Abhängigkeit von der Zusammensetzung. Gestrichelte Linien repräsentieren Literaturdaten.

Ohne zum jetzigen Zeitpunkt eine Erklärung geben zu können, soll im Folgenden doch eine kurze Einschätzung dieses Phänomens vorgenommen werden. Zunächst ist festzustellen, dass die Untersuchung dieser Fragestellung auch am Festkörper-Material zu keiner zufriedenstellenden Lösung geführt hat. Die Abhängigkeit der Ergebnisse von der verwendeten Synthesemethode ist in der Literatur^[6] aufgezeigt worden, so dass es nicht überrascht, dass für den in dieser Arbeit dokumentierten, neuartigen Darstellungsweg auch neue Ergebnisse resultieren. Beachtenswert ist in jedem Fall, dass die hier erhaltenen Werte zwar Abweichungen vom Festkörper aufweisen, dabei jedoch immer noch einem linearen Zusammenhang unterliegen. Dies war für die bisher am makrokristallinen Material beobachteten Abweichungen nicht der Fall.^[6, 7]

Abschließend ist festzustellen, dass die erhaltenen Ergebnisse sinnvoll als eine leichte Verzerrung des Kristallgitters in den Nanoteilchen (Aufweitung der Einheitszelle in

a/b-Richtung) zu interpretieren sind. Wie aus den Pulver-Röntgendiffraktogrammen und Rietveld-Analysen hervorgeht, bleibt die Symmetrie voll erhalten, und der lineare Zusammenhang zeigt eine kontinuierliche Änderung der Parameter in Abhängigkeit von der Zusammensetzung an. Insofern bestanden keinerlei Einschränkungen für die Verwendung der präparierten Nanoteilchen zur Untersuchung von Energietransfer-Prozessen im System $YV_{1-x}P_xO_4:Eu$.

2.2 Teilchengröße

Während die charakteristischen Eigenschaften von Halbleiter-Nanoteilchen vor allem durch das Auftreten des Größenquantisierungseffektes bestimmt sind, existieren nur wenige Veröffentlichungen, in denen konkrete Eigenschaften seltenerd-dotierter, oxidischer Nanoteilchen direkt mit einer Größenabhängigkeit in Verbindung gebracht werden.^[10, 11] Für derartige Systeme (Wirtsgitter aus Isolatormaterialien), zu denen auch die in dieser Arbeit Behandelten zählen, spielt die Teilchengröße hauptsächlich im Hinblick auf das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen eine wesentliche Rolle. Es kann vermutet werden, dass die mit abnehmendem Durchmesser zunehmende Zahl von Gitterfehlstellen an der Teilchenoberfläche (Oberflächendefekte) einen Einfluss auf die Charakteristika der Lumineszenz-Emission, insbesondere in Bezug auf Quantenausbeute und Lebensdauern angeregter Energieniveaus, ausübt.

Für die Bestimmung eines mittleren Kristallitdurchmessers können sowohl röntgendiffraktometrische Techniken (vgl. Kap. 2.1.) als auch elektronenmikroskopische Aufnahmen verwendet werden. Die letztere Methode zeichnet sich dadurch aus, dass sie eine direkte Größenbestimmung einzelner (Nano-)Teilchen erlaubt.

Die Ermittlung von Teilchengrößen aus Pulver-Röntgendiffraktogrammen basiert auf dem Einfluss der endlichen Kristallitdimensionen auf die Reflexbreite, die sich im Nanometerbereich besonders stark auswirken (wie z. B. an nanokristallinem $Pd^{[12]}$ und $CdS^{[13]}$ gezeigt wurde). Zur Auswertung der Diffraktogramme finden verschiedene Theorien Anwendung: Die Methode nach Debye-Scherrer^[14], Fourier-Methoden nach Warren-Averbach^[15] und Linienprofilanalyse.^[16]

Das Verfahren nach Debye-Scherrer geht von der Halbwertsbreite (FWHM) eines einzelnen Reflexes aus. Gemittelt über eine Vielzahl beobachteter Reflexe lässt sich eine mittlere Kristallitgröße angeben. Es werden dabei jedoch weder Beiträge durch Instrumentenverbreiterung noch durch Verspannungen im Kristallgitter berücksichtigt. Darüber hinaus geht ein von der Teilchenform abhängiger Parameter ‚K‘ in die Berechnung ein, der bei unbekannter oder schlecht definierter Form der Partikel Unsicherheiten im Ergebnis von 20% und mehr zur Folge hat.^[17]

Effizienter als die separate Auswertung vieler einzelner Reflexe ist es, aus einer Anpassung des gesamten Röntgendiffraktogramms (durch Rietveld-Analyse) direkt eine mittlere Kristallitgröße zu berechnen. Diese Möglichkeit bietet die Linienprofilanalyse.^[18] Durch Verwendung einer Voigt-Profilfunktion^[19] lassen sich hierbei außerdem die Beiträge zur Reflexverbreiterung durch Kristallitgröße und Gitterverspannung trennen. Dabei geht man davon aus, dass Erstere sich nur auf den Lorentz-Anteil und Letztere entsprechend nur auf den Gauß-Anteil der Voigt-Funktion auswirken. Nach Abzug der Instrumentenverbreiterung lassen sich so aus den Profilparametern Zahlenwerte für eine mit dem Volumen gewichtete mittlere Kristallitgröße $\langle D \rangle_V$ bzw. die sog. „root-mean-square“-Verspannung („rms“-Verspannung^[18]) $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ des Kristallgitters berechnen. Eine mit der Kristallitfläche gewichtete mittlere Größe der Teilchen $\langle D \rangle_A$ erhält man unter Verwendung der Warren-Averbach-Methode; der Wert für $\langle D \rangle_A$ ist um 30 – 100% kleiner als derjenige für $\langle D \rangle_V$.^[18, 19]

Ergebnisse für $YV_{1-x}P_xO_4$:Eu-Nanokristallite

Ausgehend von der in Kap. 2.1. skizzierten Rietveld-Analyse wurde über eine Linienprofilanalyse der Pulver-Röntgendiffraktogramme eine mittlere Kristallitgröße von $\langle D \rangle_V = 21$ nm für die synthetisierten YVO_4 :Eu-Nanoteilchen berechnet.[†] Dies bestätigt frühere Untersuchungen an identischen Proben, bei denen durch Anwendung der Debye-Scherrer-Gleichung mittlere Teilchendurchmesser von $D = 18$ nm gefunden wurden^[20] (mit Faktor $K = 1$). Die gute Übereinstimmung der Ergebnisse steht insbesondere im Einklang mit der Feststellung, dass die Annahme zusätzlicher Anteile zur Reflexverbreiterung als Folge von Gitterverspannungen keine stabile Anpassung lieferte.

Solche Verspannungen konnten hingegen sowohl beim hydrothermal synthetisierten YPO_4 als auch bei der in DMPU hergestellten YPO_4 -Probe aufgezeigt werden. Die hydrothermal

[†] Für eine ausführliche Beschreibung des Rechenweges vgl. Ref. [13], S. 36ff.

hergestellten Nanoteilchen wiesen einen mittleren Durchmesser von $\langle D \rangle_v = 28$ nm auf, bei einer „rms“-Verspannung des Kristallgitters von $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2} = 0.06\%$; für die in DMPU synthetisierten Teilchen wurde $\langle D \rangle_v = 16$ nm und $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2} = 0.1\%$ gefunden. Die berechneten Teilchendurchmesser der $YV_{1-x}P_xO_4:Eu$ -Mischkristallite ($x = 0.5 - 0.95$) betragen zwischen 14 und 17 nm.

Die so ermittelten Kristallitgrößen konnten mit Hilfe der Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) bestätigt werden. Aus den Übersichtsaufnahmen in *Abb. 2.3.* (oberer Teil: a und b) ist gut ersichtlich, dass der Teilchendurchmesser zwischen 10 und 30 nm beträgt. Es

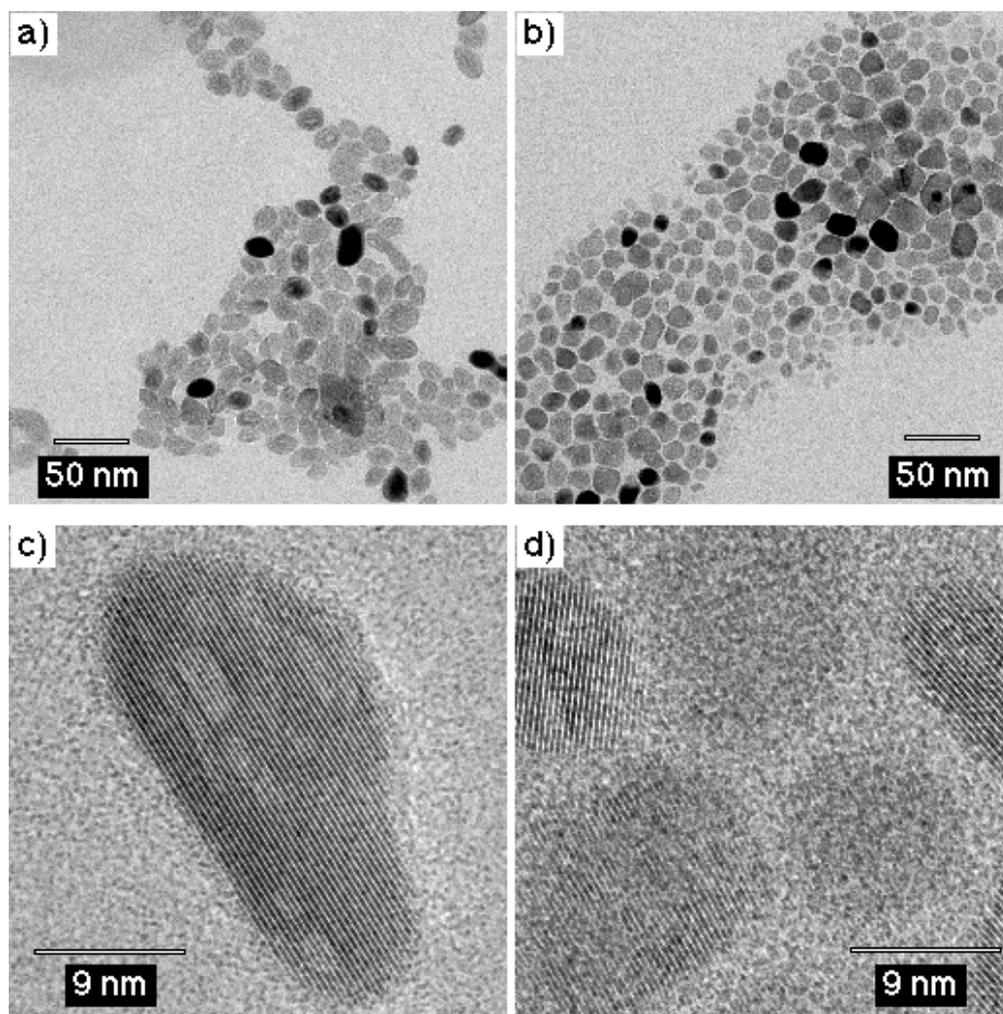


Abb. 2.3.: TEM-Aufnahmen von $YVO_4:Eu$ -Nanokristalliten. Oben: Übersichtsaufnahmen von gemäß Methode I („sauer“) hergestellten Teilchen (a) nach der Synthese in H_2O und (b) nach Kochen in TOPO und Lösen in Toluol. Unten: HRTEM-Aufnahmen einzelner Teilchen aus den Proben (a) bzw. (b).

wird deutlich, dass die Angabe eines mittleren „Durchmessers“ der Teilchen die Probe zwar in charakteristischer Weise spezifiziert, jedoch für sich allein genommen keine Aussage über eine Größenverteilung (oder individuelle Teilchenform, vgl. Kap. 2.3.) enthält.

Nichtsdestoweniger bleibt hervorzuheben, dass die hochauflösenden TEM-Aufnahmen durchweg einkristalline Nanoteilchen zeigen. Das unterstreicht noch einmal die Qualität der synthetisierten Nanokristallite. Vor allem aber zeigt es, dass die berechnete Kristallitgröße $\langle D \rangle_V$, die sich eigentlich nur auf die Größe einer kohärent streuenden Domäne bezieht, den tatsächlichen Teilchendimensionen entspricht.

2.3. Morphologie

Die äußere Gestalt von Nanomaterialien kann für bestimmte Eigenschaften von Ausschlaggebender Bedeutung sein, z. B. für die Ausbildung von Überstrukturen oder bzgl. elektrischer und optischer Charakteristika der Substanzen.^[21] Daher stellt sich die grundlegende Frage, inwiefern man das Teilchenwachstum durch Variation der Synthesebedingungen beeinflussen oder steuern kann. Dies umfasst auch die Beurteilung von Homogenität und Facettierung der Teilchen bzw. der Teilchenoberflächen.

Eine direkte Methode, um Aufschluss über die Morphologie der präparierten Nanokristallite zu erhalten, ist die Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM). In *Abb. 2.3.* sind sowohl TEM-Übersichtsaufnahmen als auch hochauflösende TEM-Aufnahmen (HRTEM) von $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ -Nanoteilchen präsentiert. Man erkennt, dass der überwiegende Teil der Partikel eine ellipsoidale Form aufweist.

Angesichts des leicht sauren pH-Wertes von 4.8 während der Synthese (und des stark sauren $\text{pH} < 0.3$ während der Reinigungsschritte) erscheint es wahrscheinlich, dass die zunächst quader- oder rautenförmig gewachsenen Kristallite durch Säureionen angegriffen und an den Ecken teilweise aufgelöst wurden. Tatsächlich deutet ein direkter Vergleich von TEM-Aufnahmen zweier Proben, synthetisiert nach Methode I („sauer“) bzw. nach Methode II („basisch“), in die gleiche Richtung.^[20] Bei der „basisch“ präparierten Probe sind die Ecken und Kanten der Nanokristallite weitgehend erhalten und im Gegensatz zur „sauer“ präparierten Probe deutlich erkennbar.

2.4. Oberfläche

Die Beschaffenheit der Oberfläche bestimmt wesentliche (Qualitäts-)Merkmale von Nanoteilchen wie Löslichkeit, Art des verwendbaren Lösungsmittels, Stabilität der kolloidalen Lösungen und Redispergierbarkeit von Pulvern der Teilchen. Agglomerations- und Abstoßungseffekte, z. B. als Folge von Oberflächenladungen oder sterischer Hinderung, spielen eine Rolle für die Transparenz von kolloidalen Lösungen und Filmen sowie bei der Ausbildung von Überstrukturen aus Nanomaterialien.

Aufgrund des großen Oberfläche:Volumen-Verhältnisses in Nanoteilchen kann man im Falle lumineszierender Substanzen erwarten, dass sich Gitterfehlstellen an der Oberfläche auf die Emissions- und Energietransfer-Eigenschaften auswirken.^[10, 22] Entsprechende Ergebnisse konnten für verschiedene seltenerd-dotierte, nanokristalline Systeme nachgewiesen werden. So lässt sich die Quantenausbeute der Seltenerd-Ionen in $\text{PtS}_2:\text{Eu}^{3+}$ -Nanoclustern durch Passivierung der Oberfläche^[23] und in $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ -Nanokristallen durch kontrollierte Agglomeration^[24] erhöhen. Für die Lumineszenz-Lebensdauer von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ -Nanopartikeln wurden in Abhängigkeit vom umgebenden Medium um den Faktor ,4‘ voneinander abweichende Werte gefunden.^[25] Die für $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ -Nanoteilchen deutlich schnelleren Zerfallszeiten als beim entsprechenden makrokristallinen Material wurden auf an der Teilchenoberfläche adsorbierte CO_2 -Moleküle zurückgeführt.^[26]

Aus jüngster Zeit stammen außerdem Untersuchungen der Lumineszenz-Eigenschaften von hydrothermal hergestellten $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ -Nanoteilchen, die u. a. den Einfluss von D_2O als Lösungsmittel auf Quantenausbeute und Lebensdauer der Eu^{3+} -Emission zum Gegenstand hatten.^[4] Die dabei erhaltenen Ergebnisse weisen deutlich darauf hin, dass in diesem System bei der Diskussion der Lumineszenz-Erscheinungen Oberflächendefekte nicht vernachlässigt werden dürfen. Auf diesen Punkt wird in den folgenden Kapiteln ausführlicher eingegangen.

Charakterisierung der Oberfläche der $\text{YV}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$ -Nanokristallite

Die Synthese der in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Proben erfolgte unter Verwendung von 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure als Stabilisator. Der Phosphor der Säuregruppe bildet eine starke Bindung zu Y^{3+} - und Eu^{3+} -Ionen aus^[27, 28], was zu einer Bedeckung der Teilchenoberfläche mit Phosphonsäure-Molekülen führen sollte. Ein direkter Nachweis darüber, inwieweit dieses Konzept tatsächlich erfolgreich in der Synthese umgesetzt wurde,

ist schwierig zu erbringen. Die nachfolgend angeführten Indizien sprechen aber dafür, dass man mit hoher Wahrscheinlichkeit von einer mit Phosphonsäure bedeckten Teilchenoberfläche ausgehen kann.

Zunächst hat sich während der präparativen Arbeiten gezeigt, dass die Ausbeute an (wasser-) löslichen Nanoteilchen äußerst gering war, wenn keine Phosphonsäure hinzu gegeben wurde. Die verwendete Phosphonsäure konnte dabei mit unveränderten Resultaten variiert werden.^[29] Wurden die Teilchen mehrere Stunden *ohne* Stabilisator dem Waschprozess bei $\text{pH} < 0.3$ ausgesetzt, so lösten sie sich vollständig auf. In Gegenwart von Phosphonsäure waren die Teilchen hingegen auch über Nacht gegen diese Behandlung resistent. Eine allmählich intensiver werdende Rotfärbung des Syntheseansatzes während des Aufarbeitungsschrittes bei $\text{pH} < 0.3$, die die Bildung von V_2O_5 anzeigt, weist jedoch darauf hin, dass die Phosphonsäure die Kristallite nicht vollständig gegen das stark saure Milieu zu schützen vermag.

Ein deutlicher Hinweis auf eine „abgeschirmte“ Oberfläche der synthetisierten Nanokristallite ist in der Stabilität der kolloidalen Lösungen in H_2O zu sehen. Während verdünnte Lösungen völlig transparent erscheinen, was eine (stärkere) Agglomeration der Teilchen ausschließt, sind selbst relativ konzentrierte Lösungen nur mehr oder weniger stark opaleszierend. Solche Lösungen sind über viele Wochen stabil, bevor sich die Teilchen sehr langsam infolge von Agglomerationseffekten am Gefäßboden abzusetzen beginnen.

Des weiteren ist festzustellen, dass aus den Lösungen durch Abdampfen des Wassers gewonnene Pulver der Nanoteilchen uneingeschränkt redispergierbar sind. *Abb. 2.4.* zeigt das UV/VIS-Absorptionsspektrum einer Lösung von $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ -Nanokristalliten nach Präparation sowie das Spektrum der gleichen Probe nach Wiederauflösung des Pulvers in H_2O gemessen; es macht sich kein Unterschied bemerkbar.

Aus dem molaren Extinktionskoeffizienten $\epsilon_{\text{max}} \approx 4000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ kann der Absorptionskoeffizient des makrokristallinen Materials im Absorptionsmaximum bei $\lambda = 274 \text{ nm}$ wie folgt berechnet werden^[20]:

$$\alpha = \epsilon \cdot \frac{\rho \cdot \ln 10}{M_w} \quad (\text{Gl. 2-1})$$

Mit der Dichte von $\rho = 4.2 \text{ kg dm}^{-3}$ für YVO_4 und dem zugehörigen Molekulargewicht von $M_w = 0.203 \text{ kg mol}^{-1}$ erhält man immerhin einen Wert von $\alpha_{\text{max}} = 2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$.

Durch mehrstündiges Kochen der hydrothermal präparierten Nanoteilchen in Trioctylphosphinoxid (TOPO) bei 240 °C und unter N₂-Atmosphäre war es möglich, die YVO₄:Eu-Nanokristallite in organischen Lösungsmitteln wie Toluol und n-Heptan aufzunehmen. TOPO ist aus der Synthese von II-VI-Halbleiter-Nanoclustern^[30] und TiO₂-Nanoclustern^[31] als stark koordinierendes Lösungsmittel bekannt. Die spektralen Charakteristika der Lumineszenz blieben in den mit TOPO behandelten YVO₄:Eu-Nanoteilchen erhalten. *Abb. 2.4.* zeigt das UV/VIS-Absorptionsspektrum im Vergleich zu den ursprünglich synthetisierten Teilchen; man erkennt einen ausgeprägteren (Streu-)Untergrund unter der breiten VO₄³⁻-Absorptionsbande. Die Emissionsspektren der ursprünglichen und der mit TOPO behandelten Teilchen unterschieden sich aber nicht voneinander.

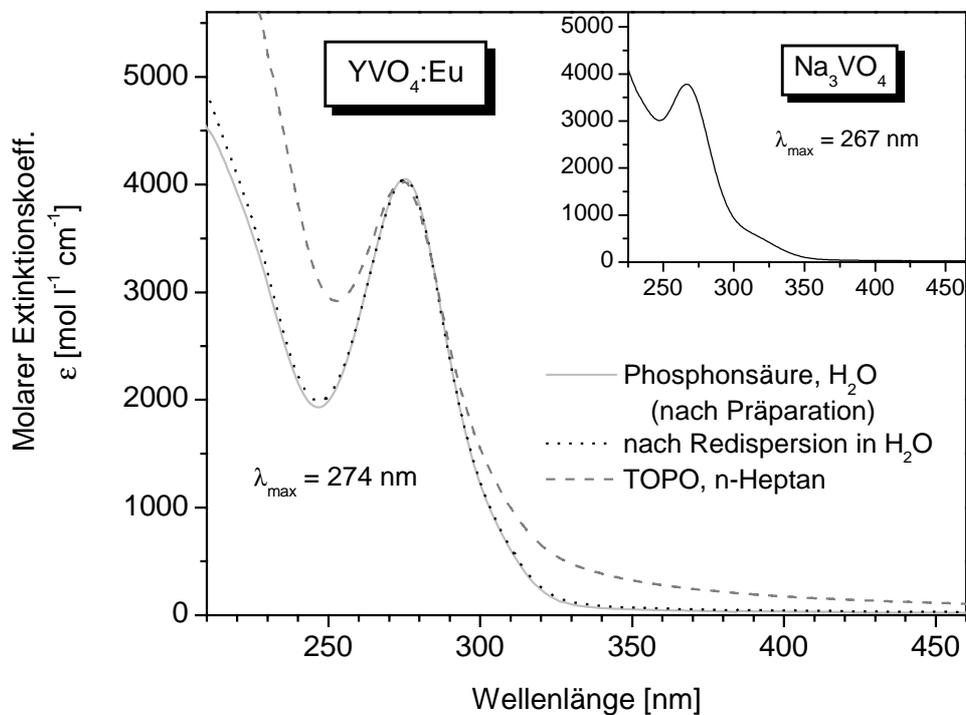


Abb. 2.4.: UV/VIS-Absorptionsspektren verschiedener kolloidaler Lösungen von YVO₄:Eu-Nanoteilchen. Einschub: Zum Vergleich das UV/VIS-Absorptionsspektrum einer (basischen) Na₃VO₄-Lösung.

Im Gegensatz zu dem kleinen Molekül 1-Hydroxyethan-1,1-Diphosphonsäure wird beim langkettigen TOPO-Molekül der Effekt der „Umhüllung“ der YVO₄:Eu-Nanoteilchen im Transmissions-Elektronenmikroskop sichtbar. Während die Proben, die aus wässriger Lösung (d. h. mit Phosphonsäure bedeckt) auf das Kupfergrid präpariert wurden, bei den TEM-

Aufnahmen stets sehr eng zusammengeballte Anhäufungen von Teilchen aufwiesen, s. *Abb. 2.3. a*, waren die durch TOPO stabilisierten Teilchen (aus organischer Lösung auf das Grid präpariert) eindeutig voneinander separiert und als einzelne Teilchen erkennbar, s. *Abb. 2.3. b*.

2.5. Literatur zu Kapitel 2.

- [1] R. A. Young, *The Rietveld Method*, **1993**, Oxford University Press, Oxford
- [2] a) W. L. Wanmaker, A. Bril, J. W. ter Vrugt, J. Broos, *Philips Res. Rep.* 21, **1966**, 270
b) H. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 323, **1963**, 44
- [3] R. X. Fischer, C. Lengauer, E. Tillmanns, R. J. Ensink, C. A. Reiss, E. J. Fantner, *Mater. Sci. Forum* 287, **1993**, 133
- [4] A. Huignard, T. Gacoin, J.-P. Boilot, *Chem. Mater.* 12, **2000**, 1090
- [5] G. Blasse, *Prog. Solid State Chem.* 18, **1988**, 119
- [6] R. C. Ropp, B. Carroll, *Inorg. Chem.* 14 (9), **1975**, 2199
- [7] M. A. Aia, *J. Electrochem. Soc.* 114 (4), **1967**, 367
- [8] PDF-Datei 11-254 : a) M. Carron et al., *U. S. Geol. Surv. Bull.* 1036, **1958**, 253
b) Hutton, *Trans. R. Soc. N. Z. Geol.* 84, **1957**, 791
- [9] ICSD-Datei 79754 : Y.-X. Ni, J. M. Hughes, A. N. Mariano, *American Mineralogist* 80, **1995**, 21
- [10] B. M. Tissue, *Chem. Mater.* 10, **1998**, 2837
- [11] D. K. Williams, H. Yuan, B. M. Tissue, *J. Lumin.* 83-84, **1999**, 297
- [12] H. Natter, T. Krajewski, R. Hempelmann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 100 (1), **1996**, 55
- [13] J. Rockenberger, *Dissertation*, Universität Hamburg, **1998**, 29
- [14] P. Scherrer, *Göttinger Nachrichten* 2, **1918**, 98
- [15] B. E. Warren, B. L. Averbach, *J. Appl. Phys.* 21, **1950**, 595
- [16] R. Delhez, T. H. de Keijser, E. J. Mittemeijer, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 312, **1982**, 1
- [17] J. I. Langford, A. J. C. Wilson, *J. Appl. Cryst.* 11, **1978**, 102
- [18] T. H. de Keijser, E. J. Mittemeijer, H. C. F. Rozendaal, *J. Appl. Cryst.* 16, **1983**, 309
- [19] D. Balzar, H. Ledbetter, *J. Appl. Cryst.* 26, **1993**, 97
- [20] K. Riwozki, M. Haase, *J. Phys. Chem. B* 102, **1998**, 10129
- [21] X. Peng, L. Manna, W. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich, A. P. Alivisatos, *Nature* 404, **2000**, 59
- [22] R. N. Bhargava, *J. Lumin.* 70, **1996**, 85
- [23] F. Parsapour, D. F. Kelley, R. S. Williams, *J. Phys. Chem. B* 102, **1998**, 7971
- [24] Y. L. Soo, S. W. Huang, Y. H. Kao, V. Chhabra, B. Kulkarni, J. V. D. Veliadis, R. N. Bhargava, *Appl. Phys. Lett.* 75 (16), **1999**, 2464
- [25] R. S. Meltzer, S. P. Feofilov, B. Tissue, H. B. Yuan, *Phys. Rev. B* 60 (20), **1999**, 14012
- [26] J. A. Capobianco, F. Vetrone, T. D. Alesio, G. Tessari, A. Speghini, M. Bettinelli, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2, **2000**, 3203
- [27] O. J. Almeida, B. G. Dixon, *Chem. Mater.* 7, **1995**, 2039
- [28] K. L. Nash, L.-F. Rao, G. R. Choppin, *Inorg. Chem.* 34, **1995**, 2753
- [29] K. Riwozki, *Diplomarbeit*, Universität Hamburg, **1997**, 42
- [30] C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* 115, **1993**, 8706
- [31] T. J. Trentler, T. E. Denler, J. F. Bertone, A. Agrawal, V. L. Colvin, *J. Am. Chem. Soc.* 121, **1999**, 1613

3. Optische Eigenschaften des Wirtsgitters Yttriumvanadat

3.1. Phononenprogression: Stokes-Shift und Huang-Rhys-Faktor

Die Lumineszenz-Eigenschaften von (makrokristallinem) YVO_4 sind bestimmt durch die lokale elektronische Struktur der VO_4^{3-} -Gruppe. Zum besseren qualitativen und quantitativen Verständnis dieser Struktur sind von vielen Gruppen Forschungsanstrengungen unternommen worden, die jedoch nur in begrenztem Maße zu befriedigenden Resultaten führten (vgl. z. B. Ref. [1 – 3]). Eine der Hauptschwierigkeiten bei der Erforschung des makrokristallinen Materials stellt die aus dem starken Absorptionskoeffizienten (für „erlaubte“ elektronische Übergänge) resultierende geringe Eindringtiefe der zur Anregung verwendeten UV-Strahlung dar. Deshalb ist die Aussagekraft vieler der am Festkörper gemessenen UV/Vis-Absorptions- und Emissionsanregungs-Spektren kritisch zu hinterfragen.

Aufgrund des hohen Verdünnungsgrades in kolloidaler Lösung wird die skizzierte Problemstellung durch Verwendung gelöster Nanokristallite umgangen. Aus den in der vorliegenden Arbeit synthetisierten $YV_{1-x}P_xO_4:Eu$ -Nanoteilchen lassen sich wässrige Lösungen leicht in solcher Verdünnung herstellen, dass die optischen Charakteristika gut zu spektroskopieren sind, während die Transmission 50 – 80 % beträgt (Optische Dichte $OD = 0.3 - 0.1$).

Grundlegende Prozesse: Beobachtungen und Terminologie

Bevor die Ergebnisse der Messungen an den Nanokristalliten präsentiert werden, sollen im folgenden Abschnitt kurz die wesentlichen Grundlagen zur Beschreibung der Lumineszenz-Charakteristika im $YV_{1-x}P_xO_4$ -System vorgestellt werden (für eine ausführliche Darstellung s. z. B. Ref. [1, 2, 3]). Die Emission der tetraedrischen VO_4^{3-} -Gruppe in YVO_4 besteht aus einer einzelnen, stark verbreiterten Bande im Bereich zwischen ca. 400 – 500 nm, deren Maximum bei Raumtemperatur bei etwa 445 nm liegt.^[4] Allerdings ist die Intensität der Lumineszenz-Emission bei Raumtemperatur nur (sehr) schwach und nimmt erst bei tiefen Temperaturen deutlich zu. (Die Erklärung hierfür liegt im Phänomen der sog. „Konzentrationslöschung“ und wird in Kap. 3.3. behandelt.) Auch in den Lumineszenz-Anregungsspektren „verdünnter“ Verbindungen, wie z. B. $YV_{0.01}P_{0.99}O_4$, findet sich eine solche breite (Absorptions-)Bande^[5] (analog zur UV/Vis-Absorption von VO_4^{3-} -Ionen in wässriger Lösung, vgl. Kap. 2.4., *Abb. 2.4.*).

Die beobachtete breite Form der VO_4^{3-} -Bande ist eine Folge der Wechselwirkung zwischen Elektronen und Schwingungen des Kristallgitters (Phononen). Ein deutlicher Unterschied der Gleichgewichtsabstände R_0 der schwingenden Atomkerne von Grundzustand (g) und angeregtem Zustand (e) macht elektronische Übergänge in mehrere verschiedene Schwingungsniveaus zunehmend wahrscheinlicher, was zu einer Verbreiterung der Bande führt. Schematisch ist dies in *Abb. 3.1.* repräsentiert, in der die Grundzustands-Konfiguration g und die Konfiguration des angeregten Zustands e entsprechend der harmonischen Näherung als Parabelpotential dargestellt sind. Gemäß dem Franck-Condon-Prinzip sind elektronische Übergänge zwischen den Konfigurationen nur vertikal möglich. Aus dem Unterschied ΔR_0 der Gleichgewichts-Schwingungsabstände $R_0(g)$ bzw. $R_0(e)$ von Grund- und angeregtem Zustand resultiert außerdem eine Rotverschiebung des Maximums der Emissionsbande gegenüber dem Absorptionsmaximum, die als *Stokes-Verschiebung (Stokes-Shift)* bezeichnet wird.

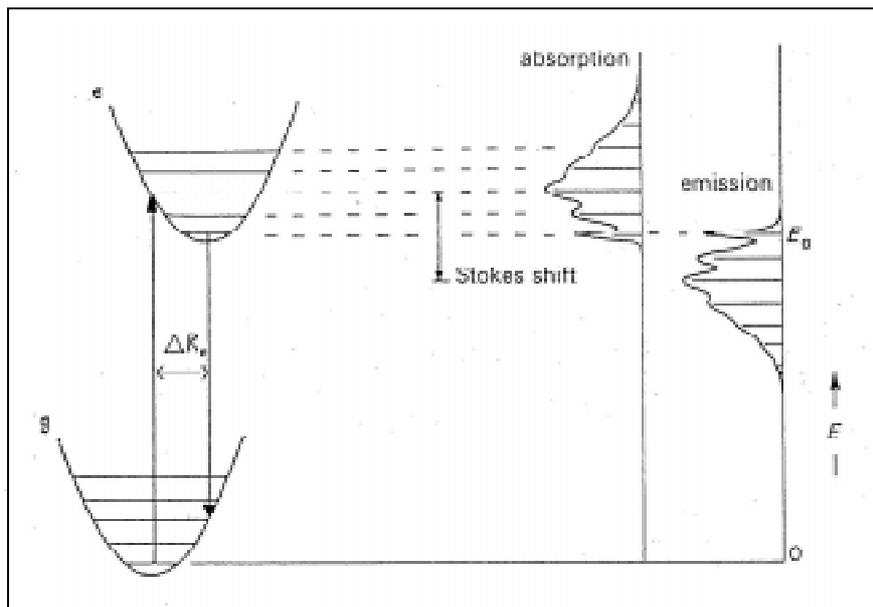


Abb. 3.1.: Vergleich von Absorptions- und Emissionsbanden (s. a. Text).

Die durch strahlungslose Relaxationsprozesse (d. h. Relaxation von einem höheren Schwingungsniveau zum niedrigsten Schwingungsniveau einer gegebenen elektronischen Konfiguration unter Abgabe von Energie an das umgebende Kristallgitter) verlorene Energie beträgt ungefähr $S \cdot h\nu$ pro Parabel, wobei $h\nu$ den energetischen Abstand zweier benachbarter

Schwingungsniveaus angibt – mit ν als Frequenz der (Gitter-)Schwingung und h als Planckschem Wirkungsquantum. S wird Huang-Rhys-Faktor genannt und gibt, da er proportional zu $(\Delta R_0)^2$ ist^[6], die Stärke der Kopplung zwischen Elektronen und Gitterschwingungen an. Man unterscheidet dabei folgende Fälle^[7]:

- *schwache Kopplung*, $S < 1$, der 0-0-Schwingungsübergang dominiert das Spektrum.
- *mittlere Kopplungsstärke*, $1 < S \leq 5$, der 0-0-Schwingungsübergang ist beobachtbar, stellt aber nicht die stärkste Linie im Spektrum dar.
- *starke Kopplung*, $S > 5$, der 0-0-Schwingungsübergang ist so schwach, dass er in den Spektren nicht detektiert wird. Eine starke Kopplung ist durch große Stokes-Shifts und breite Lumineszenz-Banden in den Spektren gekennzeichnet.

Der Zusammenhang zwischen elektronischen und Schwingungs-Übergängen wird als *Phononenprogression* bezeichnet und bestimmt maßgeblich die Größe des Stokes-Shifts. Es lässt sich zeigen, dass der Stokes-Shift durch den Huang-Rhys-Faktor ausgedrückt werden kann, und es besteht folgende Beziehung^[8]:

$$\Delta_{Stokes} \approx (2S - 1) \cdot h\nu \quad (\text{Gl. 3-1})$$

Bei Komplexverbindungen, die als Zentralatom ein Übergangsmetall-Ion mit formal leerer d-Elektronenschale besitzen (wie das VO_4^{3-} -Anion), werden i. A. breite und z. T. intensive Emissions- (und Absorptions-)Banden sowie ein großer Stokes-Shift ($10\,000 - 20\,000 \text{ cm}^{-1}$) beobachtet.^[1]

UV/Vis-Absorption der $\text{YV}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$ -Nanokristallite

Mit den in dieser Arbeit synthetisierten $\text{YV}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$ -Nanokristalliten war es zum ersten Mal möglich, UV/Vis-Absorptionsspektren dieser Materialien in verdünnter, wässriger Lösung aufzunehmen.^[9] Abb. 3.2. gibt die UV/Vis-Absorptionsspektren von undotierten und Eu^{3+} -dotierten $\text{YV}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$ -Nanoteilchen der Zusammensetzungen $x = 0$ und $x = 0.95$ wieder.

Man erkennt die typische, breite Absorptionsbande der VO_4^{3-} -Gruppe (vgl. Abb. 2.4., Kap. 2.4.), die durch die 5%-Dotierung mit Eu^{3+} -Ionen praktisch kaum beeinflusst wird. Dies belegt die Auswirkungen des starken Absorptionskoeffizienten auf die Erscheinungsform der

an Makrokristallen von $YV_{1-x}P_xO_4$ gemessenen UV/Vis-Absorptions- und Anregungs-Spektren. Für diese Festkörper-Spektren wurden viele strukturelle Details berichtet^[51] (sowie Versuche, diese zu interpretieren), von denen im Bereich $< 45\,000\text{ cm}^{-1}$ lediglich die eine breite Absorptions-Bande des VO_4^{3-} -Anions physikalische Realität besitzt, wie die Spektren der nanokristallinen Teilchen in *Abb. 3.2.* zeigen.

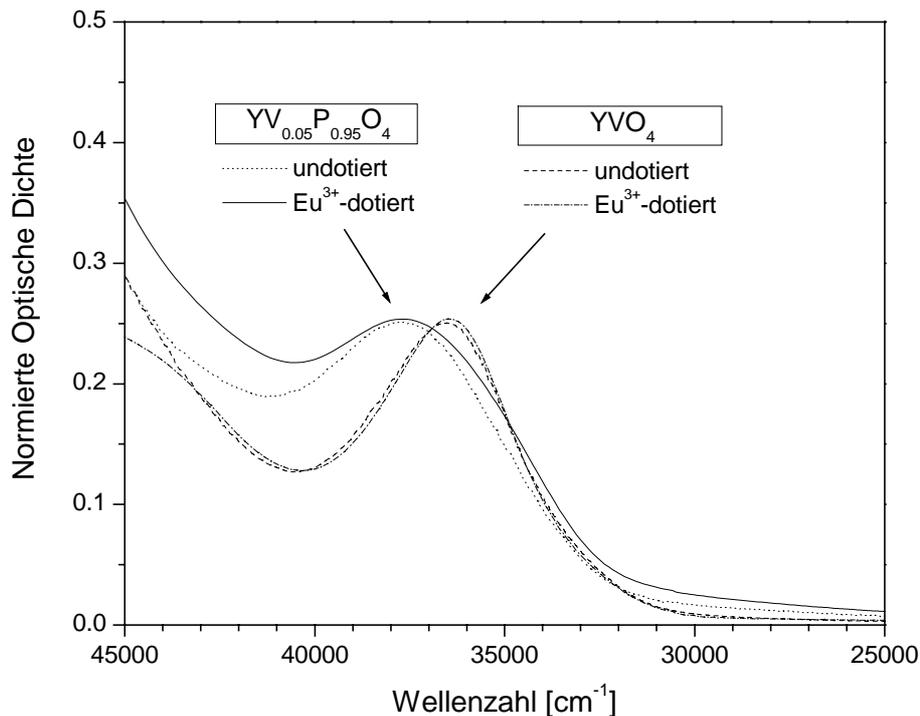


Abb. 3.2.: UV/Vis-Absorptionsspektren verdünnter, wässriger Lösungen von $YV_{1-x}P_xO_4$ -Nanoteilchen bei Raumtemperatur.

Die Maxima der VO_4^{3-} -Absorption sind in Abhängigkeit von der Zusammensetzung um etwa 1100 cm^{-1} (undotierte Proben) bis 1200 cm^{-1} (Eu^{3+} -dotierte Proben) verschoben, entsprechend $0.14 - 0.15\text{ eV}$ bzw. ca. 3% bzgl. der absoluten Position der Absorptionsmaxima auf der Energieskala. Es fällt auf, dass die Absorptionsbanden der Proben mit der Zusammensetzung $x = 0.95$ breiter und mit stärkerem „Untergrund“ erscheinen als die bei den reinen YVO_4 -Proben Gemessenen.

Es ist die Frage zu stellen, inwieweit die in den Spektren beobachtete Verschiebung einer realen Änderung der elektronischen Energieniveaus entspricht, insbesondere unter Berücksichtigung der unterschiedlichen „Untergrund“-Anteile. Der wichtigste Hinweis darauf, dass

diese Verschiebung wirklich ein Charakteristikum der untersuchten Systeme darstellt, liegt in der Tatsache begründet, dass eine analoge Verschiebung von identischer Größenordnung in den Lumineszenz-Emissionsspektren derselben (undotierten) Proben beobachtet wurde (s. u.). Aus diesem Grund erschien es lohnend, den Verschiebungseffekt anhand der UV/Vis-Absorptionsspektren eingehender zu untersuchen.

Ein Vergleich der UV/Vis-Absorptionsspektren einer Probenreihe von Eu^{3+} -dotierten $\text{YV}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$ -Nanokristallen, deren Zusammensetzung von $x = 0$ bis $x = 0.95$ variiert wurde, zeigt eine systematische Verschiebung des Maximums der VO_4^{3-} -Absorption in Abhängigkeit von der Zusammensetzung auf (Abb. 3.3.).

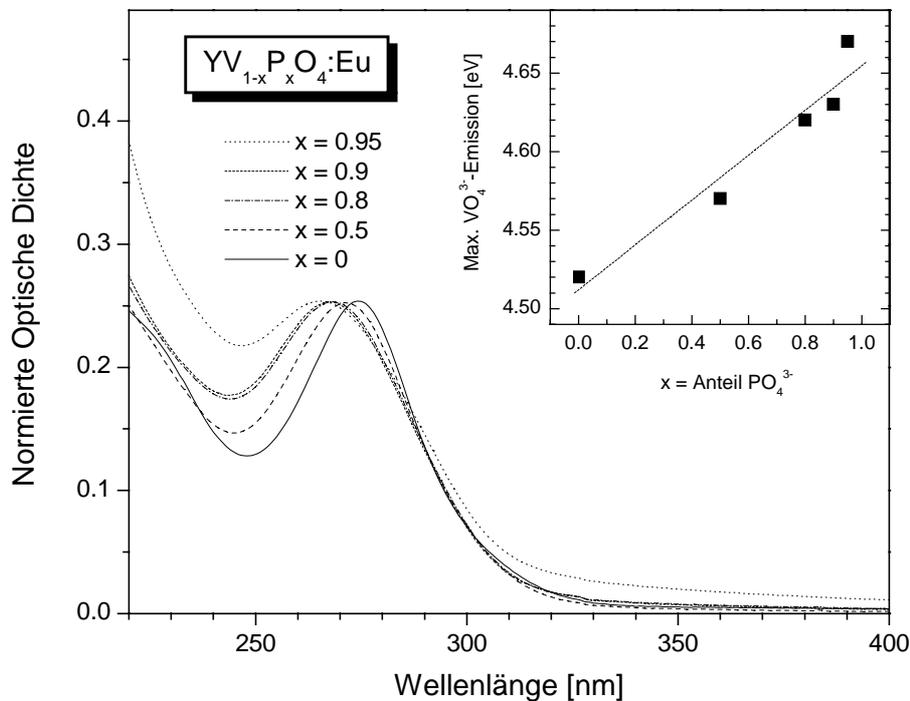


Abb. 3.3.: UV/Vis-Absorptionsspektren verdünnter, wässriger Lösungen von $\text{YV}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$ -Nanokristalliten bei Raumtemperatur. Einschub: Verschiebung des Maximums der VO_4^{3-} -Absorption als Funktion der Zusammensetzung der Nanoteilchen.

Allerdings hängt die Verschiebung des Absorptionsmaximums auch von dem in den Spektren beobachteten „Untergrund“ unter der eigentlichen VO_4^{3-} -Absorptionsbande ab. Es wurden daher Versuche unternommen, den „Untergrund“ in geeigneter Weise zu simulieren und rechnerisch aus den Messdaten herauszufiltern. Dabei ergaben sich jedoch je nach

Komplexität der angewendeten Methode zur Simulation einer „Grundlinie“ stark voneinander abweichende Ergebnisse. Infolgedessen lässt sich hierzu nur die qualitative Feststellung machen, dass die Verschiebung in den UV/Vis-Absorptionsspektren durch die Subtraktion einer rechnerischen „Grundlinie“ *in keinem Fall* vollständig eliminiert werden konnte.

Lumineszenz-Emission der $YV_{1-x}P_xO_4$ -Nanokristallite

Betrachten wir nun die Lumineszenz-Emissionsspektren der (undotierten) YVO_4 - und $YV_{0.05}P_{0.95}O_4$ -Nanoteilchen, die in *Abb. 3.4.* wiedergegeben sind. Bei den Eu^{3+} -dotierten Proben von Teilchen derselben Zusammensetzung ist die blaue Vanadat-Emission infolge von Lumineszenz-Löschung (vgl. Kap. 4.4.1.) bei Raumtemperatur zu schwach, um aus den Emissionsspektren die Lage des Maximums mit ausreichender Genauigkeit bestimmen zu können. Wie oben bereits vorweggenommen, findet sich die bei der UV/Vis-Absorption aufgetretene Verschiebung des Maximums der VO_4^{3-} -Bande beim Übergang von der Zusammensetzung $x = 0$ zu $x = 0.95$ in den Lumineszenz-Emissionsspektren wieder, und zwar in gleicher Richtung und um den gleichen Betrag von etwa 1100 cm^{-1} (0.14 eV).

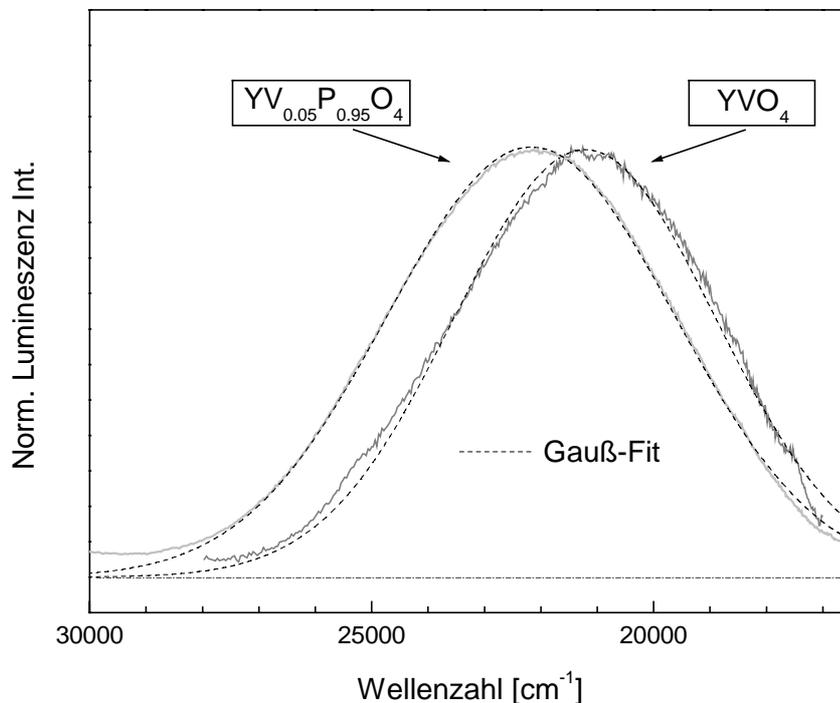


Abb. 3.4.: Lumineszenz-Emissionsspektren von $YV_{1-x}P_xO_4$ -Nanoteilchen in verdünnter, wässriger Lösung. (Anregungs-Wellenlänge $\lambda_{ex} = 270\text{ nm}$)

Während sich das Schwingungsmuster unter einer breiten Bande für manche Verbindungen bei tiefen Temperaturen gut auflösen lässt, bleibt das Emissionsspektrum von YVO_4 auch bei 4.2 K infolge unaufgelöster Phononenprogression strukturlos (wie es für fast alle Verbindungen der Fall ist, bei denen die Lumineszenz der VO_4^{3-} -Gruppe beobachtet wird.^[3]).

Durch den Vergleich der bei Raumtemperatur *in Lösung gemessenen* UV/Vis-Absorptions- und Lumineszenzemissions-Spektren der VO_4^{3-} -Gruppe in den $\text{YV}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$ -Nanoteilchen lässt sich zum ersten Mal ein zuverlässiger Wert für den Stokes-Shift dieses Materials angeben: Er beträgt einheitlich $\Delta_{\text{Stokes}} \approx 15\,400\text{ cm}^{-1}$ für die Zusammensetzungen $x = 0$ und $x = 0.95$. Die vollständigen Messergebnisse sind in *Tab. 3.1.* (s. u.) zusammengefasst und werden im folgenden Kapitel 3.2. ausführlich diskutiert.

Dem schlechten Signal:Rausch-Verhältnis des Emissionsspektrums der nanokristallinen YVO_4 -Probe ist zu entnehmen, dass die VO_4^{3-} -Emission bei Raumtemperatur bei diesen Teilchen nur sehr schwach ist; tatsächlich ist die statische Lumineszenz-Emission der VO_4^{3-} -Gruppe bei den „verdünnten“ $\text{YV}_{0.05}\text{P}_{0.95}\text{O}_4$ -Nanopartikeln etwa um den Faktor 10^4 intensiver. Diese Art der Lumineszenz-Löschung in den „konzentrierten“ YVO_4 -Nanoteilchen („Konzentrations-Löschung“) ist vom Festkörper-Material her bekannt^[2] und wird in Kapitel 3.3. eingehend behandelt.

3.2. Der emittierende Zustand des Vanadat-Anions

Mithilfe der neuen Daten, die durch Messung der Lumineszenz-Absorption und -Emission gelöster $\text{YV}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$ -Nanokristallite erhalten wurden, ist eine weitaus genauere Abschätzung der an den Lumineszenz-Prozessen in diesen Materialien beteiligten Energieniveaus möglich, als es bisher anhand der Festkörper-Daten der Fall war.

Kommen wir also noch einmal zurück auf die in *Abb. 3.2.* gezeigten UV/Vis-Absorptionsspektren bzw. auf die Lumineszenz-Emissionsspektren in *Abb. 3.4.* Wie im vorigen Kapitel ausgeführt, lassen sich aus den Messdaten der Nanoteilchen erstmals zuverlässige Werte für die exakte Lage der Maxima von Absorptions- und Emissions-Banden und damit auch für den Stokes-Shift angeben. Der hier gefundene Wert $\Delta_{\text{Stokes}} \approx 15400\text{ cm}^{-1}$ weist auf eine *starke* Kopplung zwischen Elektronen und Phononen hin (vgl. Kap. 3.1.). In diesem Fall kann die

Form der breiten VO_4^{3-} -Absorptions- bzw. Emissions-Bande in erster Näherung mittels einer Gauß-Funktion^[10] theoretisch beschrieben werden^[8]:

$$y = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot \sigma} \cdot \exp\left(-\frac{(h\nu - h\nu_0 - S \cdot h\nu)^2}{2 \cdot \sigma^2}\right) \quad (\text{Gl. 3-2})$$

Dabei gibt die Frequenz ν_0 die Lage des 0-0-Schwingungsübergangs an, ν ist die Frequenz der Gitterschwingung (Phononenfrequenz), S der Huang-Rhys-Faktor und der Parameter σ ist gegeben durch:

$$\sigma = h\nu \cdot \sqrt{S \cdot \coth\left(\frac{h\nu}{2kT}\right)} \quad (\text{Gl. 3-3})$$

mit k als Boltzmann-Konstante und T als Temperatur. In der Tat sind die bei den YVO_4 -Nanoteilchen beobachteten Emissionsbanden gaußförmig, wie die Anpassungen in *Abb. 3.4.* zeigen. Bei den UV/Vis-Absorptions-Spektren erschwert der „Untergrund“ eine genaue Bestimmung der VO_4^{3-} -Banden, die experimentellen Daten sind jedoch im Einklang mit einer als gaußförmig angenommenen Kurvenform (vgl. *Abb. 3.2.*).

Berechnung von Phononenfrequenz und Huang-Rhys-Faktor aus Messergebnissen

Zwischen dem Parameter σ der Gauß-Funktion und der Halbwertsbreite (FWHM) besteht der Zusammenhang: $\text{FWHM} = 2\sigma \cdot (2 \cdot \ln 2)^{1/2}$. Es zeigt sich also, dass sowohl der Stokes-Shift (Gl. 3-1) als auch der Halbwertsbreiten-Parameter σ (Gl. 3-3) von der Phononenfrequenz ν und dem Huang-Rhys-Faktor S abhängen. Vorausgesetzt, die beobachtete Absorptions- und Emissions-Bande gehören zum *gleichen* elektronischen Übergang im VO_4^{3-} -Anion (hier also zum Singulett-Singulett-Übergang ${}^1\text{A}_1 \rightarrow {}^1\text{T}_1 / {}^1\text{T}_2$), so muss sich ein Wertepaar von S und ν finden lassen, das *gleichzeitig* den beobachteten Stokes-Shift sowie die gemessenen Halbwertsbreiten beschreibt.[†]

[†] Ein solches Wertepaar lässt sich zweckmäßigerweise ermitteln, indem man die Gl. 3-1 und 3-3 jeweils nach der Phononenfrequenz ν umstellt (in Gl. 3-3 steht ν danach auf *beiden* Seiten des Gleichheitszeichens). Man berechnet dann durch Einsetzen verschiedener Werte von S ($S = 0, 1, 2, 3, \dots$) in die umgestellte Gl. 3-1 die aus dem beobachteten Stokes-Shift resultierenden, zu dem jeweiligen S -Wert gehörenden Phononenfrequenzen ν_{Stokes} . Die so erhaltenen Zahlenpaare (S und

Solche (S, ν)-Wertepaare lassen sich für die nanokristallinen Proben angeben; für die YVO_4 -Probe wurde $S = 13$ und $\nu = 600 \text{ cm}^{-1}$ errechnet und für die $YV_{0.05}P_{0.95}O_4$ -Probe $S = 11$ und $\nu = 732 \text{ cm}^{-1}$ (vgl. *Tab. 3.1.*). Die für den Huang-Rhys-Faktor ermittelten Werte bestätigen, dass in diesen Kristallgittern tatsächlich der Fall der starken Kopplung vorliegt ($S > 5$). Die oben berechneten Phononenfrequenzen sind mit den experimentellen, aus den Infrarot- (IR) und Raman-Spektren der makrokristallinen Substanzen bekannten Frequenzen der Gitterschwingungen zu vergleichen. Dabei ist zu berücksichtigen, dass in der Symmetrieklasse D_{2d} der MO_4^{3-} -Gruppen ($M = V, P$) in den YVO_4 - und YPO_4 -Kristallen in den Ramanspektren zwar alle Schwingungsmoden aktiv sind, dies jedoch im Fall der IR-Spektren nicht für alle Normalmoden gilt.^[11]

Es zeigt sich sowohl im Fall der YVO_4 -Nanoteilchen als auch bei den „verdünnten“ $YV_{0.05}P_{0.95}O_4$ -Nanoteilchen, dass den aus den Lumineszenz-Messungen berechneten Kopplungsfrequenzen (s. o.) keine Phononenfrequenzen in den Ramanspektren von YVO_4 ^[12] bzw. YPO_4 ^[13] (verwendet für die $YV_{0.05}P_{0.95}O_4$ -Probe) entsprechen (vgl. *Tab. 3.1.*). Daraus ist zu folgern, dass der emittierende Zustand des VO_4^{3-} -Anions mit dem nach Anregung zuerst erreichten Energiezustand offenbar *nicht identisch* ist.

Der angeregte Energiezustand der VO_4^{3-} -Gruppen

Die obige Schlussfolgerung wird auch durch den „verbotenen“ Charakter der Emissionsübergänge (lange Abklingzeiten im Millisekunden-Bereich) sowie den „erlaubten“ Charakter der Absorptionsübergänge (hohe Intensitäten) nahegelegt. Zusammen mit den beim makrokristallinen Material beobachteten Anstiegszeiten in den Lumineszenz-Kinetiken („rise times“) wurden bereits diese Beobachtungen als Argumente dafür angeführt, dass die Prozesse der Absorption und Emission in diesen Komplexen mit unterschiedlichen Energiezuständen verbunden sein sollten.^[3] Inzwischen wurden tatsächlich die ersten Vorschläge^[5], dass die Lumineszenz-Emission von einem Spin-Triplett ausgeht (anstatt von dem zunächst angeregten Singulett-Zustand), durch eine Reihe von ESR-Messungen (Elektronen-Spin-Resonanz) auch für das VO_4^{3-} -Anion bestätigt.^[14, 15]

In denselben Untersuchungen stellten die Autoren fest, dass die Anregung der VO_4^{3-} -Gruppe mit einem statischen Jahn-Teller-Effekt einher geht, d. h. das tetraedrische VO_4^{3-} -Anion

ν_{Stokes}) setzt man in die umgestellte Gl. 3-3 ein und erhält die aus den Halbwertsbreiten resultierenden Phononenfrequenzen ν_{σ} . Findet man nun beim Vergleich von ν_{Stokes} und ν_{σ} einen übereinstimmenden Zahlenwert, so hat man mit dem zugehörigen Wert von S das gesuchte (S, ν)-Zahlenpaar.

erfährt unter UV-Anregung eine starke Verzerrung zu einer trigonalen Pyramide (Symmetrierniedrigung von D_{2d} nach C_{3v}). Dies zeigt, dass die Beschreibung des VO_4^{3-} -Komplexes im YVO_4 -Kristallgitter durch nur einen (zentralen) Schwingungsabstand R_0 im Zusammenhang mit elektronischen Übergängen auf jeden Fall ein vereinfachtes Bild darstellt.

Der angeregte Zustand der hier betrachteten Komplex-Ionen wird i. A. als Charge-Transfer-Zustand (CT) angesehen, bei dem Elektronendichte von den Sauerstoff-Liganden zum zentralen Metallion verschoben wird. Verschiedene theoretische Berechnungen^[16, 17] zeigten jedoch übereinstimmend, dass tatsächlich kaum eine Ladungsverschiebung auftritt, sondern dass die elektronische Anregung im Wesentlichen aus einer Reorganisation von Elektronendichte sowohl an den Liganden als auch am Metallion besteht. Dabei gehen Elektronen aus bindenden Orbitalen (t_1 , $3t_2$; auf den O^{2-} -Liganden lokalisiert) des Grundzustands in ein antibindendes Orbital ($2e$; hauptsächlich d-Charakter am Metallion) des angeregten Zustands über. Die damit einher gehende Schwächung der Bindung führt zu einem relativ großen Unterschied in den Gleichgewichts-Schwingungsabständen ($\Delta R_0 \gg 0$) und die Lumineszenz-Banden treten stark verbreitert auf^[11] (Fall der starken Kopplung von elektronischen Übergängen und Phononen, vgl. Kap. 3.1.).

Termschema tetraedrischer Übergangsmetall-Komplexe

Für die tetraedrischen Komplexe wie VO_4^{3-} (und isoelektronische Gruppen wie WO_4^{2-} , MnO_4^- , CrO_4^{2-} , u. a.) konnte eine vorgeschlagene^[18] Molekülorbital-Beschreibung, derzufolge im Grundzustand das höchste besetzte Orbital t-Symmetrie und das niedrigste unbesetzte Orbital e-Symmetrie besitzt, bestätigt werden.^[19] Daraus resultieren für die erste elektronisch angeregte Konfiguration $t_1^5 2e$ vier spektroskopische Energiezustände im Termschema, deren relative energetische Lage theoretisch wie folgt abgeschätzt wurde^[20]: ${}^3T_1 \approx {}^3T_2 < {}^1T_1 < {}^1T_2$. Komplexere Rechnungen, die eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten für die Singulett-Singulett-Übergänge aufweisen, haben ein einheitliches Termschema für die Abfolge der Energieniveaus in den Komplex-Ionen MnO_4^- , CrO_4^{2-} , VO_4^{3-} , MoO_4^{2-} , RuO_4 und TcO_4^- ergeben.^[16] Eine Berechnung, die explizit die Aufspaltung des angeregten Singulett- und Triplett-Zustands (in 1T_1 und 1T_2 bzw. 3T_1 und 3T_2) berücksichtigt, ist bisher nur für das CrO_4^{2-} -Ion verfügbar^[21]; die obige Abschätzung zur Abfolge der Energieniveaus wurde dadurch im Wesentlichen bestätigt.

Allerdings ist die relative Position der Triplett-Niveaus 3T_1 und 3T_2 nach wie vor ungeklärt.^[3] Während Rechnungen für das CrO_4^{2-} -Anion das 3T_1 -Niveau als das energetisch tiefer

Liegende identifizierten^[21], führen im Falle des VO_4^{3-} nur indirekte Hinweise auf diese Einordnung.^[3] Es wurde allerdings auch argumentiert, dass es nicht unwahrscheinlich sei, dass die Lumineszenz-Emission des VO_4^{3-} -Ions infolge der vorhergesagten kleinen Energiedifferenzen zwischen den beiden Triplet-Zuständen^[20, 21] tatsächlich von einer Linearkombination dieser Triplets ausgeht.^[15]

Ein wichtiger Aspekt der theoretischen Berechnungen zur elektronischen Struktur von Komplexen des Typs MO_n^{m-} (M = zentrales Übergangsmetall-Ion mit hoher Ladung infolge leerer d-Elektronenschale, n = Anzahl der Sauerstoff-Liganden, m = formale Ladung des Komplexes) ist das allgemeine Ergebnis, dass die aus einer elektronischen Anregung $t_1 \rightarrow 2e$ resultierenden Triplet-Zustände immer unterhalb des ersten Singulett-Übergangs liegen.^[3] Hierin ist eine wertvolle theoretische Bestätigung der oben skizzierten Interpretation der experimentellen Ergebnisse der Lumineszenz-Messungen an VO_4^{3-} -Komplexverbindungen zu sehen. Nach einem Singulett-Singulett-Übergang ${}^1\text{A}_1 \rightarrow {}^1\text{T}_1 / {}^1\text{T}_2$ bei der Absorption stellt die Lumineszenz-Emission von YVO_4 demzufolge einen „spin-verbotenen“ ${}^3\text{T}_1 / {}^3\text{T}_2 \rightarrow {}^1\text{A}_1$ -Übergang im VO_4^{3-} -Anion dar. Es ist herauszustellen, dass diese Schlussfolgerung in gleicher Weise für Verbindungen aus Mischkristallen Gültigkeit besitzt, wie dies am makrokristallinen $\text{YV}_{0.01}\text{P}_{0.99}\text{O}_4$ demonstriert wurde.^[15]

Neue Abschätzungen durch Lumineszenz-Messungen an $\text{YV}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$ -Nanokristalliten

Wenngleich durch ESR-Messungen gezeigt werden konnte, dass die Lumineszenz-Emission des VO_4^{3-} -Anions von einem Spin-Triplett ausgeht^[14, 15], so konnte dieser Triplet-Zustand bislang nicht direkt durch Methoden der optischen Spektrometrie vermessen werden. Die in Kapitel 3.1. präsentierten Ergebnisse können aber dazu verwendet werden, näherungsweise zu bestimmen, welche der im Kristallgitter tatsächlich existierenden Phononen in Übereinstimmung mit den beobachteten spektralen Charakteristika sind. Da die Kopplung der elektronischen Übergänge nur an solche real vorhandenen Phononenfrequenzen erfolgen kann, lässt sich mithilfe der in der Literatur gegebenen Frequenzwerte unter Verwendung der Gl. 3-1 und 3-3 die „wahre“ Stokes-Verschiebung der VO_4^{3-} -Gruppen abschätzen.^{††}

†† Mit den durch die Literaturwerte vorgegebenen Schwingungsfrequenzen und den experimentellen Halbwertsbreiten kann man Werte für den Huang-Rhys-Faktor S und für den tatsächlichen Stokes-Shift Δ_{Stokes} (des Emissions-Übergangs ${}^3\text{T}_1 / {}^3\text{T}_2 \rightarrow {}^1\text{A}_1$) berechnen und mit dem gemessenen Stokes-Shift vergleichen.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in *Tab 3.1.* (s. u.) zusammengefasst. Dabei bezeichnet OD die Optische Dichte in den UV/Vis-Absorptionsspektren, I_{\max} steht für das Intensitätsmaximum der Lumineszenz-Emission, der Index „exp“ bezieht sich auf experimentelle Befunde, der Index „ber“ analog auf berechnete Ergebnisse, ν und δ stehen für Streck- und Deformations-Schwingungen, die Indizes „S“ und „AS“ weisen jeweils auf die symmetrische bzw. antisymmetrische Form der Schwingung hin.

Eine Analyse der in *Tab. 3.1.* zusammengestellten Daten führt zu folgender Situation: Die Beobachtung, dass für beide Proben der Nanoteilchen keine Phononenfrequenz in den Kristallgittern existiert, die den experimentellen Stokes-Shift quantitativ erklärt, bestätigt die Schlussfolgerung, dass zur Beschreibung der VO_4^{3-} -Lumineszenz-Erscheinungen verschiedene Energieniveaus zu berücksichtigen sind (also sowohl Singulett- als auch Triplett-Zustände). Da das emittierende Spin-Triplett bei niedrigerer Energie als der zutiefst liegende Singulett-Zustand auftritt, ist die reale Stokes-Verschiebung (d. h. die für den elektronischen Übergang ${}^3\text{T}_1/{}^3\text{T}_2 \rightarrow {}^1\text{A}_1$) *kleiner* als die experimentell beobachtete scheinbare Stokes-Verschiebung. Ein Blick auf *Tab 3.1.* zeigt, dass dieser Fall nur für die (Festkörper-) Schwingungsfrequenzen ν_1 und ν_3 gegeben ist.

Aufgrund der stark verbreiterten Lumineszenz-Banden der VO_4^{3-} -Gruppe, die auch bei tiefen Temperaturen keine Struktur als Folge aufgelöster Phononenprogression erkennen lassen, ist davon auszugehen, dass die elektronischen Übergänge an ein relativ breites ($100 - 200 \text{ cm}^{-1}$) „Schwingungs-Band“ ankoppeln. Die in den IR-Spektren von makrokristallinem YVO_4 ^[22] und YPO_4 ^[11] im Bereich der Valenzschwingungen (ν_1 und ν_3) auftretenden, intensiven Banden mit entsprechender Halbwertsbreite stützen diese Annahme. Damit ist man in der Lage, aus den Mittelwerten der in der Literatur gegebenen ν_1 - und ν_3 -Schwingungen näherungsweise Werte für den realen Stokes-Shift und den Huang-Rhys-Faktor zu berechnen. Die Ergebnisse sind in *Tab. 3.1.* angegeben.

Singulett- und Triplett-Energieniveau der VO_4^{3-} -Gruppen in $\text{YV}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$ -Nanokristalliten

Aus der Differenz zwischen berechnetem und beobachtetem Stokes-Shift ist direkt der energetische Unterschied $\Delta E_{\text{S-T}}$ zwischen Singulett- und Triplett-Zustand abzulesen. Da die Lage der Maxima sowohl für die Absorptions- als auch für die Emissions-Banden der $\text{YV}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$ -Nanoteilchen exakt bekannt sind, können somit auch absolute Werte für die 0-0-Schwingungs-

YV_{0.05}P_{0.95}O₄

Absorption: OD_{max} bei $\nu = 37650 \text{ cm}^{-1}$
Emission: I_{max} bei $\nu = 22250 \text{ cm}^{-1}$
 $\Delta\text{Stokes}_{\text{exp}} = 15400 \text{ cm}^{-1}$
Halbwertsbreite: $2\sigma = 5000 \text{ cm}^{-1}$
 \Rightarrow berechnete Schwingungsfrequenz für Kopplung: $\nu = 732 \text{ cm}^{-1}$; S = 11

Schwingung	$\nu [\text{cm}^{-1}]^a$	S _{rechn.}	$\Delta\text{Stokes}_{\text{rechn.}} [\text{cm}^{-1}]$
ν_1 (ν_S)	1001	6	11010
ν_2 (δ_S)	484	22	20810
ν_3 (ν_{AS})	1027 / 1058	6 / 6	11300 / 11640
ν_4 (δ_{AS})	581	16	18010

^{a)} Werte für YPO₄ nach Ref. [13]

Mittelwert ($\Delta\text{Stokes}_{\text{ber}}$) aus ν_1 und $\nu_3 = 11300 \text{ cm}^{-1}$
 \Rightarrow Abstand Singulett-Triplett -Niveau: $\Delta E_{S-T} = 4100 \text{ cm}^{-1} = 0.51 \text{ eV}$
 \Rightarrow Energie Singulett 0-0-Übergang: $\Delta E_{0-0(S)} = 32000 \text{ cm}^{-1}$
 \Rightarrow Energie Triplett 0-0-Übergang: $\Delta E_{0-0(T)} = 27900 \text{ cm}^{-1}$

YVO₄

Absorption: OD_{max} bei $\nu = 36550 \text{ cm}^{-1}$
Emission: I_{max} bei $\nu = 21150 \text{ cm}^{-1}$
 $\Delta\text{Stokes}_{\text{exp}} = 15400 \text{ cm}^{-1}$
Halbwertsbreite^{b)}: $2\sigma = 4600 \text{ cm}^{-1}$
 \Rightarrow berechnete Schwingungsfrequenz für Kopplung: $\nu = 600 \text{ cm}^{-1}$; S = 13

Schwingung	$\nu [\text{cm}^{-1}]^c$	S _{rechn.}	$\Delta\text{Stokes}_{\text{rechn.}} [\text{cm}^{-1}]$
ν_1 (ν_S)	888	7	11540
ν_2 (δ_S)	376	27	19930
ν_3 (ν_{AS})	813 / 836	8 / 7	12195 / 10870
ν_4 (δ_{AS})	487	19	18020

^{b)} Wert aus Gauß-Fit für Emission ^{c)} nach Ref. [12]

Mittelwert ($\Delta\text{Stokes}_{\text{ber}}$) aus ν_1 und $\nu_3 = 11500 \text{ cm}^{-1}$
 \Rightarrow Abstand Singulett-Triplett -Niveau: $\Delta E_{S-T} = 3900 \text{ cm}^{-1} = 0.48 \text{ eV}$
 \Rightarrow Energie Singulett 0-0-Übergang: $\Delta E_{0-0(S)} = 30800 \text{ cm}^{-1}$
 \Rightarrow Energie Triplett 0-0-Übergang: $\Delta E_{0-0(T)} = 26900 \text{ cm}^{-1}$

Tab 3.1.: Ergebnisse zur Berechnung von Energieniveaus anhand der Lumineszenz-Messungen an kolloidalen Lösungen von YV_{1-x}P_xO₄-Nanokristalliten. (Erläuterungen s. Text)

Übergänge des Singulett- sowie des Triplett-Zustands bestimmt werden. Alle Ergebnisse sind in Tab. 3.1. zusammengefasst und zur Verdeutlichung in den Abb. 3.5. und 3.6. dargestellt.

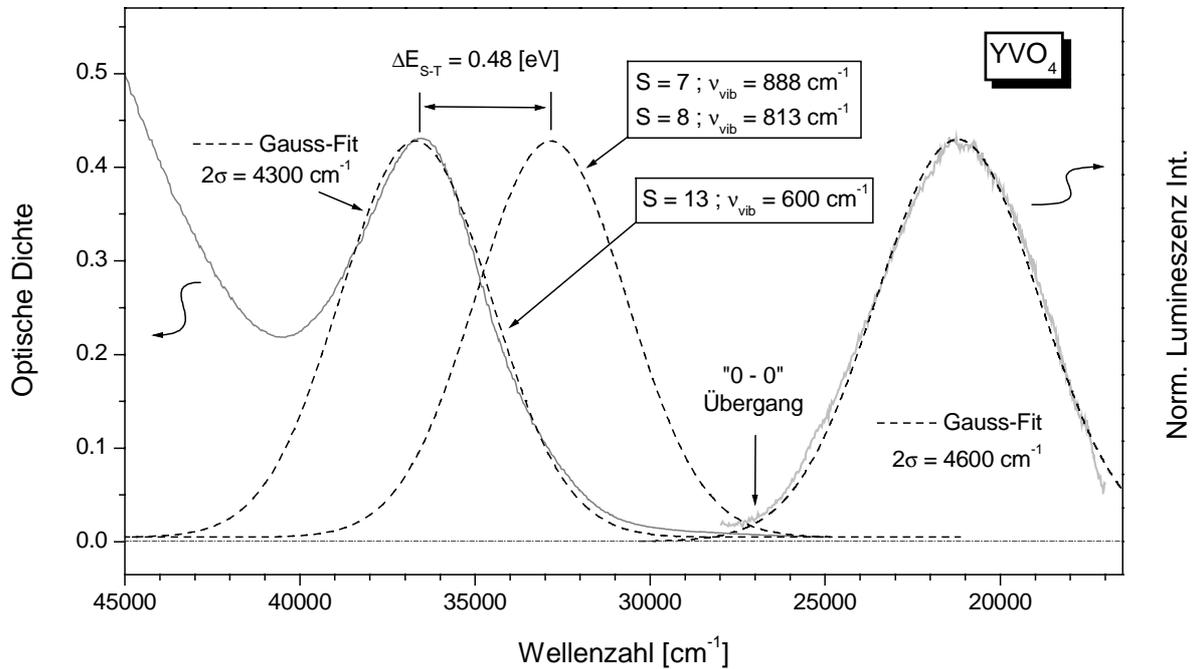


Abb 3.5.: Beobachtete und berechnete Absorptions- und Emissions-Banden der VO_4^{3-} -Lumineszenz in YVO_4 -Nanokristalliten. (vgl. Text)

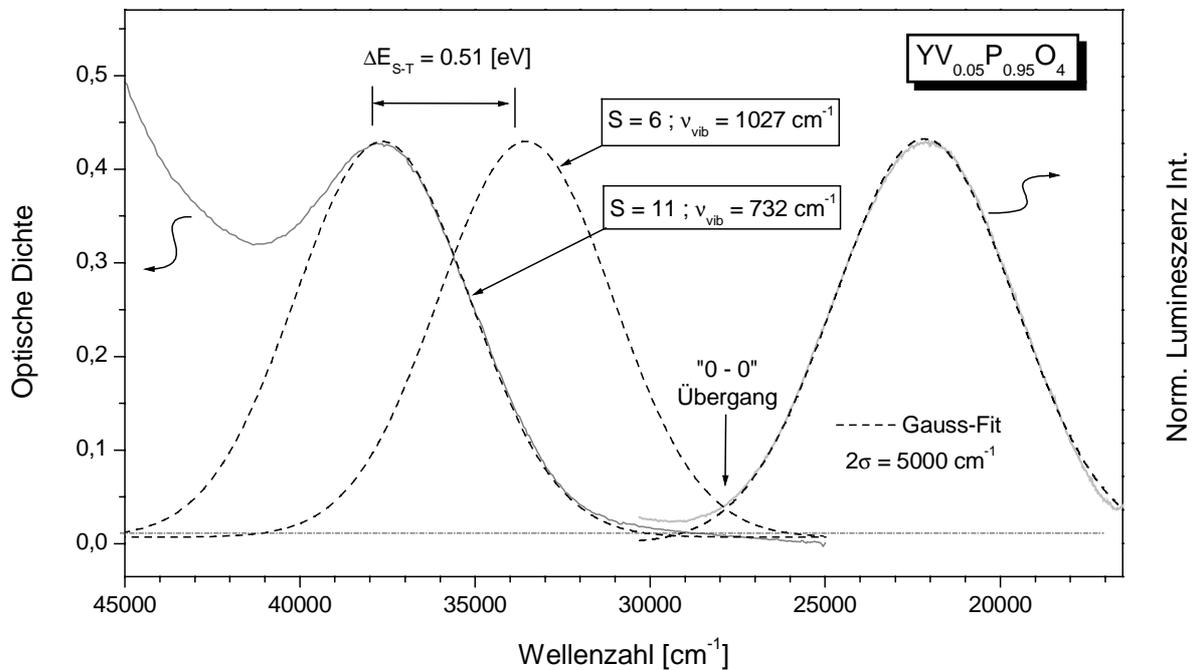


Abb 3.6.: Beobachtete und berechnete Absorptions- und Emissions-Banden der VO_4^{3-} -Lumineszenz in $\text{YV}_{0.05}\text{P}_{0.95}\text{O}_4$ -Nanokristalliten. (vgl. Text)

Der reale Stokes-Shift sowie der Abstand von Singulett- und Triplett-Energieniveaus (ΔE_{S-T}) ist demnach im (nanokristallinen) YVO_4 und $YV_{0.05}P_{0.95}O_4$ praktisch identisch; Ersterer beträgt ca. $11\,400\text{ cm}^{-1}$ und Letzterer ca. 4000 cm^{-1} bzw. etwa 0.5 eV . Diese Situation ist in *Abb. 3.7.* schematisch repräsentiert. Der hier berechnete Wert für ΔE_{S-T} übersteigt die theoretischen Vorhersagen^[16] von 0.18 eV , welche allerdings eine Energie von 34930 cm^{-1} für den Triplett-0-0-Übergang vorhersagen, was (wegen der nicht berücksichtigten Phononenprogression) sicher falsch ist.

Es ist jedoch auch zu berücksichtigen, dass die hier für die nanokristallinen Materialien ermittelten Zahlenwerte nur eine Abschätzung darstellen. Zum einen ist die Anpassung der VO_4^{3-} -Banden als Gaußkurven für die relativ kleinen Werte von $S = 6 - 8$ nur näherungsweise gültig, zum anderen wurde bei den hier durchgeführten Berechnungen die Anharmonizität der Potentiale nicht mit einbezogen.

Außerdem berücksichtigen die theoretischen Rechnungen für die VO_4^{3-} -Gruppe keine Aufspaltung der angeregten Singulett- und Triplett-Zustände. Solche Rechnungen sind für das isoelektronische CrO_4^{2-} -Anion durchgeführt worden^[21], wobei Singulett-Triplett-Energieunterschiede der relevanten energetischen Niveaus $^1T_1 / ^1T_2$ bzw. $^3T_1 / ^3T_2$ zwischen 0.04 und 0.57 eV resultierten.

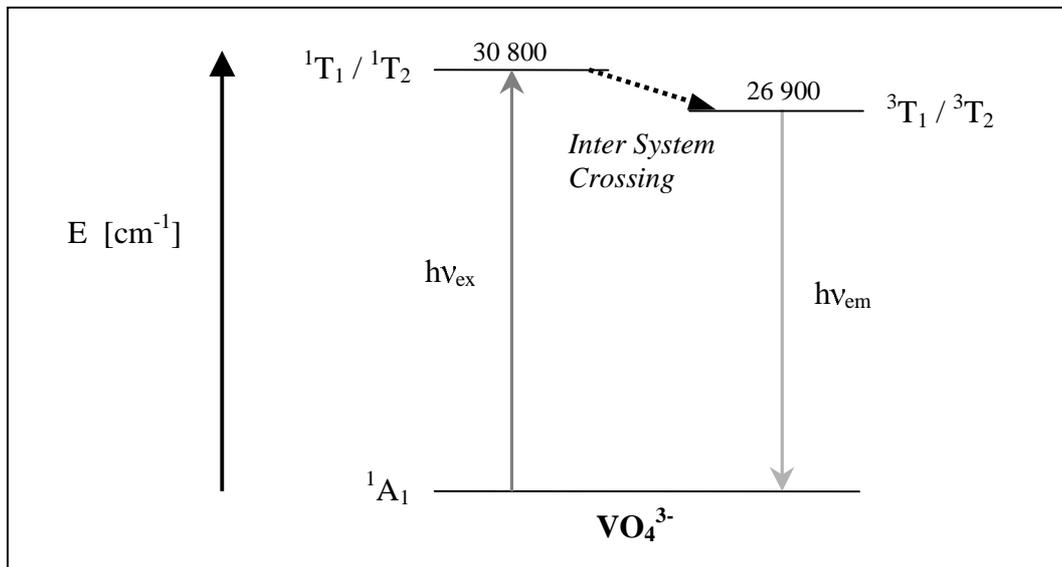


Abb 3.7.: Energieniveau-Schema für den VO_4^{3-} -Komplex, berechnet aus Lumineszenz-Messungen an nanokristallinem YVO_4 .

Angesichts der teilweise unterschiedlichen Auswahlregeln für elektronische Übergänge der an der VO_4^{3-} -Lumineszenz beteiligten Energieniveaus besteht mithin noch viel Klärungsbedarf hinsichtlich einer konsistenten, quantitativen Beschreibung. Die Messung der transienten Absorption des angeregten Spin-Tripletts wäre dabei ein wertvolles Experiment, um die hier abgeschätzte energetische Lage dieses Zustands zu verifizieren.

3.3. Energietransfer via Vanadat-Gruppen

Energietransfer-Prozesse sind im Zusammenspiel mit strahlungslosen Prozessen entscheidend für die Quantenausbeute lumineszierender Materialien. So kann die Lumineszenz-Emission von einem angeregten Energiezustand in Konkurrenz zu beiden Prozessen stehen, was oft eine Abgabe der absorbierten Energie an das Kristallgitter in Form von Wärme zur Folge hat, oder aber ein emittierender Energiezustand wird durch Energietransfer bevölkert und die Lumineszenz-Quantenausbeute auf diese Weise effektiv gesteigert. Diese Phänomene sind theoretisch gut beschreibbar und durch die Verfügbarkeit (gepulster) Laser oftmals einer experimentellen Überprüfung zugänglich. An dieser Stelle sollen die physikalischen Grundlagen nur sehr kurz umrissen werden, für eine ausführliche Darstellung sei z. B. auf Ref. [1, 3, 6, 23, 24] verwiesen.

Grundlagen: Energietransfer

Beim YVO_4 erfolgt die Absorption von Anregungsenergie im wesentlichen durch die VO_4^{3-} -Gruppe, deren angeregter Zustand ein *lokalisiertes*, gebundenes Elektron-Loch-Paar darstellt, welches trotz der nicht-sphärischen Symmetrie oft als Frenkel-Exziton bezeichnet wird (im Gegensatz zu den stark delokalisierten Energiezuständen freier Elektron-Loch-Paare in Halbleiter-Materialien). Der lokale Charakter des (ersten) angeregten Vanadat-Zustands wird durch die sehr ähnlichen Oszillatorstärken und spektralen Positionen deutlich, die für freie VO_4^{3-} -Ionen in Lösung bzw. für die YVO_4 -Nanokristallite im UV/Vis-Absorptionsspektrum beobachtet werden (vgl. Kap. 2.4., *Abb. 2.4.*). Die so absorbierte Energie kann von einer VO_4^{3-} -Gruppe zur nächsten weitergegeben werden; dabei handelt es sich um einen thermisch aktivierten, phononen-unterstützten Energietransfer, der auch als Exzitonen-Wanderung bezeichnet wird.

Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von Energietransfer zwischen bestimmten Zentren (Ionen) in einem Kristallgitter hängt von den zwei fundamentalen Bedingungen (i) Resonanz und (ii) Wechselwirkung ab. Erstere erfordert eine spektrale Überlappung von Absorptions- und Emissions-Bande(n), die zweite kann entweder durch elektrische oder magnetische Wechselwirkung zwischen Multipolen (in der Praxis meist zwischen Dipolen) oder durch Austausch-Wechselwirkung (d. h. im Wesentlichen eine Spin-Wechselwirkung) erfüllt werden. Die beiden Mechanismen der Wechselwirkung wurden von Förster und Dexter beschrieben und weisen deutlich unterschiedliche Abstandsabhängigkeiten auf: Während die elektrostatische Coulomb-Wechselwirkung zwischen Ionen (Punktladungen) bis zu 30 Å effizient sein kann, ist der kritische Radius für Austausch-Wechselwirkung auf max. 5 – 8 Å beschränkt.^[1]

Es ist erwähnenswert, dass die Stärke der elektrischen Multipol-Wechselwirkung von der Intensität der optischen Übergänge – die ihrerseits von den anzuwendenden Auswahlregeln abhängt – bestimmt wird. Die Geschwindigkeit der Energieübertragung infolge von Austausch-Wechselwirkung ist hingegen unbeeinflusst durch die optischen Eigenschaften der beteiligten elektronischen Übergänge. Zusätzlich zu den hier angeführten Prozessen kann Energietransfer infolge von Reabsorption emittierter Strahlung auftreten; dieser Fall spielt jedoch nur dann eine Rolle, wenn die spektrale Überlappung einer Emissions-Bande mit einer *erlaubten* Absorptions-Bande groß ist.

Grundlagen: Strahlungslose elektronische Übergänge

Das Zusammenwirken von strahlungslosen Übergängen zwischen zwei resonanten Energieniveaus (am Kreuzungspunkt der Parabelpotentiale von elektronischem Grund- und angeregtem Zustand) und anschließenden strahlungslosen Relaxationsprozessen (vgl. Kap. 3.1.) führt zur sog. thermischen Löschung („Thermal Quenching“) der Lumineszenz-Emission. Diese ist charakterisiert durch eine vom Material abhängige, spezifische Temperatur T_q , bei der die Emissionslöschung auftritt. Der absolute Wert der thermischen Löschttemperatur ist abhängig von der Größe ΔR_0 , der Verschiebung der Gleichgewichts-Schwingungsabstände von Grund- und angeregtem Zustand. Dabei impliziert ein großer Wert von ΔR_0 eine niedrige Temperatur T_q , weil die Wahrscheinlichkeit für strahlungslose Übergänge zwischen den Parabelpotentialen der beteiligten Zustände mit zunehmendem ΔR_0 größer wird. In diesem Zusammenhang wird deutlich, dass die Anharmonizität der verwendeten Potentiale einen entscheidenden Einfluss auf die beobachtete Stärke strahlungsloser Übergänge haben kann.

Des Weiteren treten strahlungslose Übergänge in Form der sog. Multi-Phononen-Emission auf (d. h. Abgabe der absorbierten Energie durch simultane Anregung mehrerer hochenergetischer Gitterschwingungen) sowie oftmals beim Vorliegen spezieller angeregter Zustände, wie z. B. bei Charge-Transfer-Übergängen.

Die hier beschriebenen Energietransfer-Prozesse führen zu einer (teilweisen) Minderung der Lumineszenz-Quantenausbeute, wenn die absorbierte Anregungsenergie durch das Kristallgitter zu sog. Killer- oder Löschzentren („Killer Sites“ oder „Quenching Sites“) transportiert wird, wo Energieverluste durch strahlungslose Relaxation stattfinden. Dieser Fall liegt auch bei der sog. „Konzentrationslöschung“ (s. u.) vor. Da das Auftreten von Energietransfer von der spektralen Überlappung von Absorptions- und Emissions-Banden abhängt, ergibt sich unmittelbar, dass mit größer werdendem Stokes-Shift die Wahrscheinlichkeit für den Energietransfer kleiner oder null wird. Es ist in diesem Zusammenhang aufschlussreich festzustellen, dass der in Kap. 3.2. rechnerisch abgeschätzte Wert für den Stokes-Shift der VO_4^{3-} -Gruppe ($11\,400\text{ cm}^{-1}$) deutlich im unteren Bereich der bei $\text{MO}_n^{\text{m-}}$ -Komplexen beobachteten Stokes-Verschiebungen ($10\,000 - 20\,000\text{ cm}^{-1}$)^[1] liegt.

Erkenntnisse beim makrokristallinen $\text{YV}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$ -System

Die grundsätzlichen Energietransport- und strahlungslosen Prozesse beim VO_4^{3-} -Anion sind seit langem qualitativ verstanden.^[2] So wurde die Tatsache, dass makrokristallines YVO_4 bei Raumtemperatur fast nicht luminesziert, bei tiefen Temperaturen jedoch die blaue Vanadat-Emission zeigt^[4], auf das Auftreten von Konzentrationslöschung zurückgeführt.^[2] Dies konnte anhand von Lumineszenz-Messungen an Mischkristallen von $\text{YV}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$, in denen die VO_4^{3-} -Gruppen quasi „verdünnt“ in einer YPO_4 -Matrix vorliegen, aufgezeigt werden.^[ebenda] Dabei stellte sich heraus, dass das VO_4^{3-} -Anion bei Raumtemperatur (und bei höheren Temperaturen) effizient emittiert, wenn ihre Konzentration so weit vermindert wird ($x > 0.8$), dass der Energietransfer von einer Vanadat-Gruppe zur nächsten behindert wird. Auf diese Weise steht die Anregungsenergie für die Emission zur Verfügung, da der Transport zu Fehlstellen (Löschzentren) im Gitter unterbunden wird. Die für die VO_4^{3-} -Gruppe beobachteten thermischen Löschtemperaturen T_q variieren unter anderem deswegen stark mit dem untersuchten Kristallgitter. Während für das „isolierte“ VO_4^{3-} -Ion in $\text{YV}_{0.01}\text{P}_{0.99}\text{O}_4$ $T_q = 720\text{ K}$ ^[25] gefunden wurde, beträgt T_q im Fall des „konzentrierten“ YVO_4 ungefähr 100 K .^[23]

Das hier wiedergegebene, qualitative Bild für die spektralen Eigenschaften des VO_4^{3-} -Anions wurde durch temperatur-abhängige, zeitaufgelöste Untersuchungen mit Laser-Spektroskopie weitgehend bestätigt und in Teilaspekten quantifiziert.^[26, 27, 28] Die zur Beschreibung der Vanadat-Lumineszenz vorgeschlagenen Modelle basieren demnach auf thermisch aktiviertem Energietransfer (d. h. phononen-unterstützte Exzitonen-Wanderung) zu Gitterfehlstellen (Löschzentren), für dessen Aktivierungsenergie $\Delta E_A = 625 \text{ cm}^{-1}$ abgeschätzt wurde.^[27]

Darüber hinaus spielt bei höheren Temperaturen strahlungslose Deaktivierung des angeregten Zustands eine Rolle. Für diese strahlungslosen Prozesse, die bei Temperaturen größer 150 – 200 K relevant werden, wurde eine Aktivierungsenergie von $\Delta E_A = 1040 \text{ cm}^{-1}$ abgeschätzt.^[26] Als intrinsische Zerfallszeit der VO_4^{3-} -Lumineszenz wurde ein Wert von $\tau = 490 \text{ }\mu\text{s}$ gefunden.^[ebenda] Einige Autoren haben versucht, die bei höheren Temperaturen beobachtete Verkürzung der Lebensdauer durch veränderte Auswahlregeln infolge der unter Anregung auftretenden, lokalen Verzerrung der tetraedrischen Struktur[†] des VO_4^{3-} -Ions zu erklären.^[29] Dieser Ansatz ist berechtigt, da man sowohl für die „konzentrierten“ als auch für die „verdünnten“ $\text{YV}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$ -Proben eine ähnliche Temperatur-Abhängigkeit der Lumineszenz-Lebensdauer findet; er erklärt jedoch nicht die gleichzeitig beobachtete Abnahme der Lumineszenz-Quantenausbeute.

Ein bemerkenswertes Resultat der hier angeführten Untersuchungen ist, dass die Aktivierungsenergie für die Energieübertragung von VO_4^{3-} -Gruppen des Wirtsgitters auf die eingebauten Seltenerd-Dotierungionen von der Natur des jeweiligen Aktivators (Seltenerdions) abhängt und sich von dem Wert der Aktivierungsenergie für Exzitonen-Wanderung im undotierten Material unterscheidet.^[27] Dieser Effekt, der für unterschiedliche Temperatur-Abhängigkeiten der Lumineszenz-Eigenschaften bei verschiedenen Dotierungionen bzw. beim undotierten Wirtsgitter verantwortlich ist, kann bisher nicht erklärt werden.

Ergebnisse für $\text{YV}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$ -Nanoteilchen

Um näheren Aufschluss über die Energietransfer-Prozesse im YVO_4 -Wirtsgitter zu erhalten, wurde die VO_4^{3-} -Lumineszenzemission nach Anregung durch einen gepulsten Nd:YAG-Laser ($\lambda_{\text{ex}} = 266 \text{ nm}$, $\tau_{\text{ex}} = 15 \text{ ns}$) an kolloidalen Lösungen der präparierten $\text{YV}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$ -Nanokristallite zeitaufgelöst bei Raumtemperatur vermessen. Durch Verwendung von Pulverproben

[†] In Übereinstimmung mit Ergebnissen von ESR-Messungen, die auf eine statische Jahn-Teller-Verzerrung des VO_4^{3-} -Tetraeders im angeregten Zustand schließen lassen^[15] (vgl. Kap. 3.2.).

derselben Nanoteilchen war es möglich, diese Messungen über den Temperaturbereich zwischen 18 – 295 K auszuweiten. Die Diskussion der Ergebnisse beschränkt sich im Folgenden auf die beiden extremen Systeme, das „konzentrierte“ YVO_4 und das „verdünnte“ $\text{YV}_{0.05}\text{P}_{0.95}\text{O}_4$; die Messergebnisse der intermediären Zusammensetzungen lagen jeweils in dem durch diese beiden Proben eingegrenzten Bereich. In *Abb. 3.8.* sind die Lumineszenz-Abklingkurven der Vanadat-Emission in YVO_4 - und $\text{YV}_{0.05}\text{P}_{0.95}\text{O}_4$ -Nanoteilchen bei Raumtemperatur einander gegenüber gestellt.

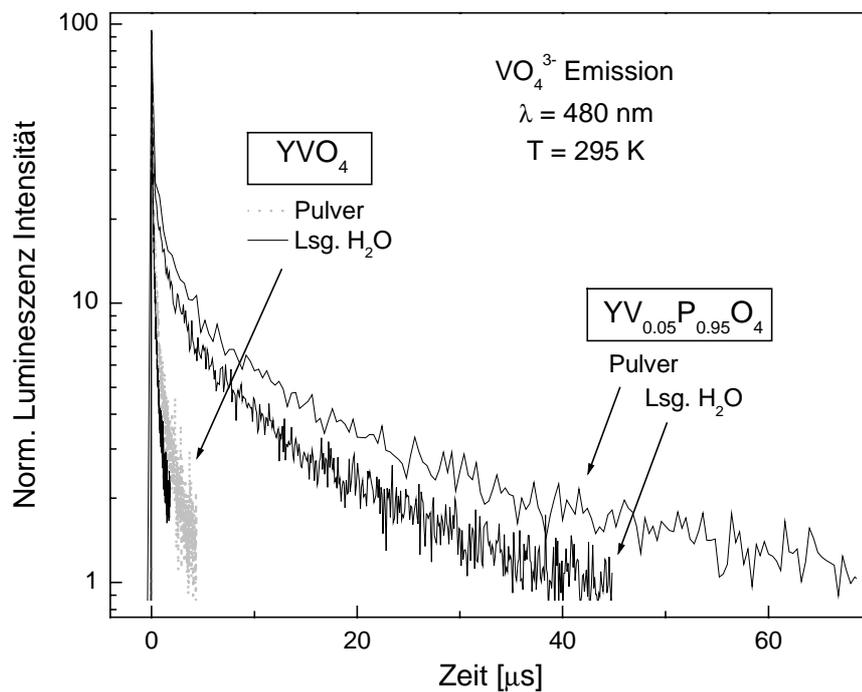


Abb 3.8.: Lumineszenz-Lebensdauern der VO_4^{3-} -Emission in $\text{YV}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$ -Nanokristalliten bei Raumtemperatur.

Auffallend sind zum einen der in ausgeprägter Weise nicht monoexponentielle Verlauf aller beobachteten Zerfallsraten, zum anderen die sehr schnelle Deaktivierung unmittelbar nach der Anregung. Die im Vergleich zur „isolierten“ VO_4^{3-} -Gruppe in $\text{YV}_{0.05}\text{P}_{0.95}\text{O}_4$ sehr viel kürzere Lebensdauer der VO_4^{3-} -Emission in YVO_4 macht deutlich, dass in der „konzentrierten“ Probe – analog zum makrokristallinen Material – der Energietransfer über die VO_4^{3-} -Gruppen des Kristallgitters hin zu Löschzentren bei Raumtemperatur stark ausgeprägt ist. Daraus resultiert gleichfalls die bei Raumtemperatur etwa um den Faktor ,10‘ geringere Intensität der

statischen Lumineszenz-Emission des „konzentrierten“ gegenüber dem „verdünnten“ nanokristallinen Vanadat-System.

Bei makrokristallinem YVO_4 gefundene Anstiegszeiten der Lumineszenz-Intensität^[27] („rise times“) zwischen 3 μs bei $T = 298\text{ K}$ und 35 μs bei $T = 12\text{ K}$ wurden für die Nanokristallite in dieser Größenordnung bei keiner Temperatur detektiert. Die Anregung der VO_4^{3-} -Gruppen des Wirtsgitters erfolgte bei Letzteren stets auf der Zeitskala des Laserpulses ($\leq 15\text{ ns}$, vgl. dazu auch Kap. 4.3.2. und 4.4.2. bezüglich der Eu^{3+} -dotierten Nanoteilchen).

Das Auftreten von „rise times“ wurde beim Makromaterial durch eine Speicherung von Energie in langlebigen Zuständen („Traps“) erklärt, die nur allmählich entvölkert werden.^[27] Im Gegensatz dazu wird die Anregungsenergie bei den Nanokristalliten vor Allem auf solche „Trap“-Zustände übertragen, wo sie schnell durch strahlungslose Rekombination verloren wird. Dies zeigt sich in den Lumineszenz-Lebensdauern der VO_4^{3-} -Emission, die sehr viel kürzer als die beim Festkörper Gemessene^[ebenda] von $\tau = 15\ \mu\text{s}$ sind (vgl. *Abb. 3.8.*).

Die sehr schnelle Deaktivierung des angeregten VO_4^{3-} -Zustands

In den bei tiefer Temperatur aufgenommenen, zeitabhängigen Lumineszenzemissions-Spektren der YVO_4 -Nanokristallite ist die bereits bei Raumtemperatur ansatzweise erkennbare, sehr schnelle Komponente in der Intensität der VO_4^{3-} -Emission (vgl. *Abb. 3.8.*) deutlich ausgeprägt (*Abb. 3.9.*). Eine derartige „Nanosekunden-Komponente“ im detektierten Signal wurde besonders bei den temperatur-abhängigen Lebensdauer-Messungen an Pulvern der Nanokristallite häufig beobachtet. Diese war jedoch in allen Fällen beschränkt auf den Bereich bis max. $t = 100\text{ ns}$ (fast immer $t < 50\text{ ns}$) nach Einsetzen der VO_4^{3-} -Emission.

Der Ursprung dieses Phänomens ist noch ungeklärt. Es ist jedoch herauszustellen, dass der Anteil dieser „Nanosekunden-Komponente“ an der integralen Gesamt-Intensität der Vanadat-Emission in allen Fällen gering oder ganz zu vernachlässigen ist. Aus diesem Grund erschien es praktisch, zur Vereinheitlichung und besseren Übersichtlichkeit die Lumineszenz-Abklingkurven hier allgemein auf die bei $t = 100\text{ ns}$ beobachtete Intensität zu normieren.[†]

Als Erklärung der in den Rohdaten beobachteten „Nanosekunden-Komponente“ der VO_4^{3-} -Emission ist nicht auszuschließen, dass es sich um multiphotonische Effekte infolge der relativ hohen Intensität des zur Anregung verwendeten Laserpulses handelt. Es wurde nicht

[†] Dies wurde z. B. bei den *Abb. 3.10. – 3.12.* durchgeführt, aus denen hervorgeht, dass sich die Temperatur-Abhängigkeit der VO_4^{3-} -Emission ohnehin (praktisch) nur im langlebigen Teil der Lumineszenz-Abklingkurven bemerkbar macht.

untersucht, ob es sich eventuell um die Überlagerung einer langsamen („verbotenen“) Vanadatemission vom Triplett-Zustand durch eine schnelle („erlaubte“) Emission vom Singulett-Zustand des Vanadats handeln könnte.

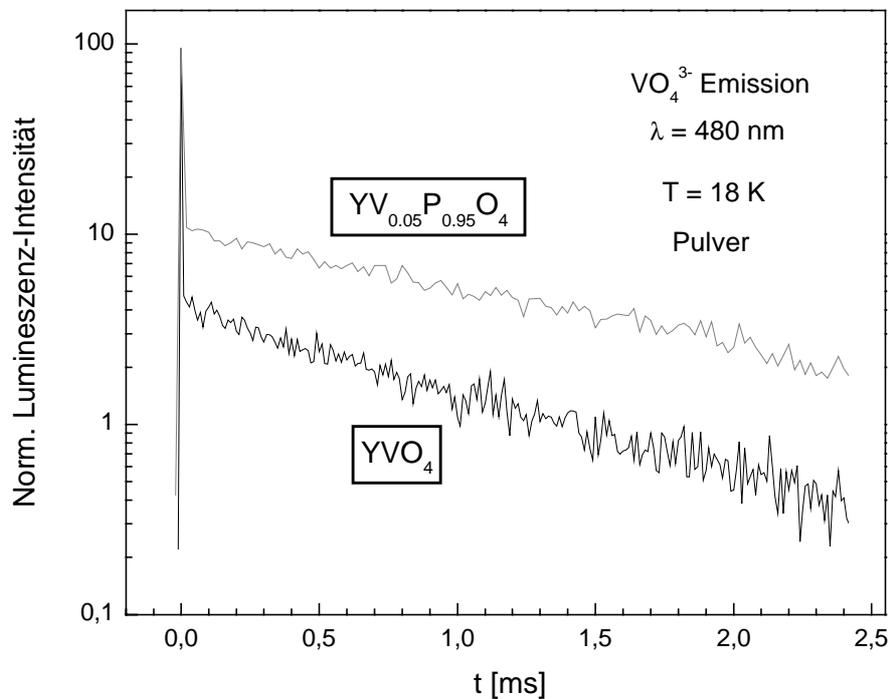


Abb 3.9.: Zeitabhängige Lumineszenz-Emission der VO₄³⁻-Gruppen in YVO₄-Nanokristalliten bei T = 18 K.

Unabhängig von den vorgenannten möglichen Erklärungsansätzen lassen sich die Messdaten jedoch auch dahingehend interpretieren, dass ein großer Teil der zunächst angeregten VO₄³⁻-Gruppen seine Energie *sehr schnell* auf strahlungslosem Weg verliert. In diesem Zusammenhang ist es naheliegend, den maßgeblichen Einfluss in der großen Oberfläche der Nanokristallite zu vermuten. Selbst bei nur sehr eingeschränktem Energietransfer über VO₄³⁻-Gruppen (im Fall der „verdünnten“ YV_{1-x}P_xO₄-Systeme) sind „Trap“-Zustände an der Partikel-Oberfläche für einen signifikanten Teil der Vanadat-Gruppen in den Nanokristalliten leicht zu erreichen.

Einfluss der Oberfläche

Für makrokristallines YVO₄ wurden rein monoexponentielle Zerfallsverläufe der Vanadatemission beobachtet^[26], die Lebensdauer variierte dabei zwischen $\tau = 15 \mu\text{s}$ bei Raum-

temperatur und $\tau = 495 \mu\text{s}$ bei $T = 12 \text{ K}$. Die bei den Nanoteilchen beobachtete starke Abweichung der Emission von einem monoexponentiellen Verlauf lässt sich durch das große Verhältnis von Oberfläche zu Volumen in den nanokristallinen Materialien erklären. Der Energietransfer via VO_4^{3-} -Gruppen führt hier dazu, dass ein signifikanter Anteil der von – im Fall der $\text{YV}_{0.05}\text{P}_{0.95}\text{O}_4$ -Probe oberflächen-nahen – VO_4^{3-} -Einheiten absorbierten Anregungsenergie zu Löschzentren an der Teilchenoberfläche („Oberflächen-Traps“) transportiert wird und nicht mehr für die Emission zur Verfügung steht.

Bei einer durch unterschiedliche Löschzentren verursachten Verteilung von Lebensdauern macht sich diese Lumineszenz-Löschung bei den Nanokristalliten in einem multiexponentiellen Zerfall bemerkbar, also in einer Abweichung vom monoexponentiellen Verlauf. Beim makrokristallinen Festkörper hingegen ist der durch Energietransfer zu Killerzentren gelöschte Anteil der Lumineszenz-Emission so gering, dass er sich nicht auf den monoexponentiellen Zerfall auswirkt. Als Konsequenz dieses Effektes sind die bei den nanokristallinen Teilchen bei Raumtemperatur beobachteten Lebensdauern außerdem deutlich kürzer als die für makrokristallines YVO_4 Berichtete von $\tau = 15 \mu\text{s}$ (vgl. *Abb. 3.8*).

Einen weiteren Hinweis darauf, dass hauptsächlich an der Oberfläche lokalisierte Fehlstellen („Oberflächen-Traps“) für diese Lumineszenz-Löschung verantwortlich sind, erhält man durch Vergleich der Abklingkurven von kolloidal gelösten Teilchen mit den an Pulverproben Gemessenen. Dabei zeigt sich, dass für die Nanoteilchen in Lösung immer etwas kürzere Lumineszenz-Lebensdauern beobachtet wurden als bei den pulverförmigen Proben (vgl. *Abb. 3.8*), was auf einen signifikanten Einfluss der Teilchenoberfläche (auch im Hinblick auf weitere optische Eigenschaften wie die Quantenausbeute der Nanoteilchen) hindeutet.

Energietransfer versus strahlungslose Deaktivierung

Dass die starke Abweichung der Emission vom monoexponentiellen Verlauf im Fall der Nanoteilchen des weiteren auch auf strahlungslose Deaktivierung des angeregten Zustands *zusätzlich* zum beschriebenen Energietransfer zu Löschzentren („Traps“) zurückzuführen ist, geht aus den temperatur-abhängigen Lebensdauer-Messungen hervor (*Abb. 3.10* und *3.11*).

Beide Proben weisen mit abnehmender Temperatur drastische Anstiege der beobachteten Lebensdauern auf, die für $T < 100 \text{ K}$ zudem einem monoexponentiellen Zerfallsgesetz folgen. Diese zweite Beobachtung kann im Fall der YVO_4 -Nanoteilchen analog zum Makrokristall so interpretiert werden, dass bei Temperaturen größer etwa 100 K der thermisch aktivierte

Energietransfer einsetzt.^[23] Da dieser Energietransfer aber bei den $\text{YV}_{0.05}\text{P}_{0.95}\text{O}_4$ -Teilchen selbst bei Raumtemperatur nur sehr eingeschränkt effektiv ist (s. o.), muss in diesem Fall die

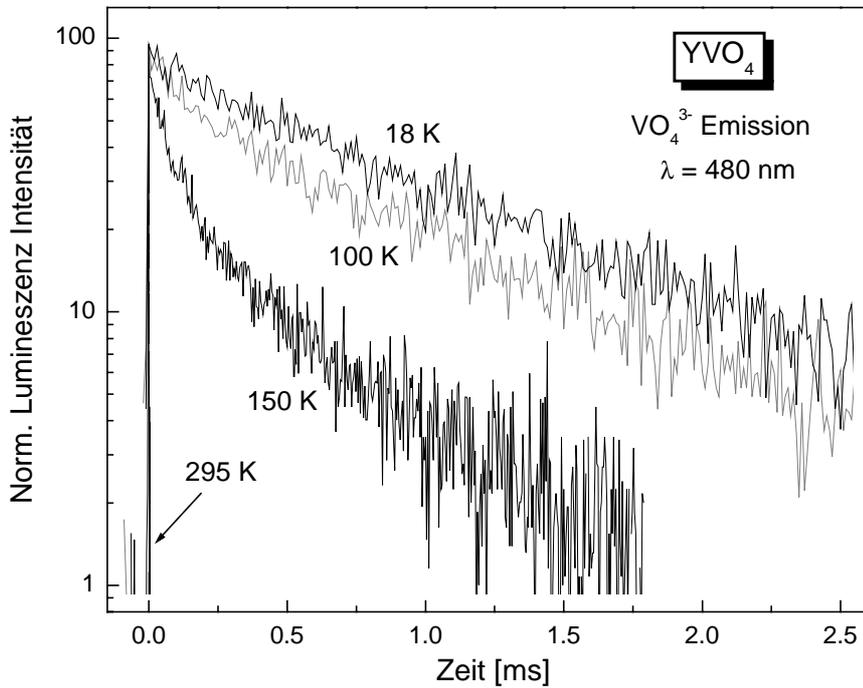


Abb 3.10.: Temperatur-abhängige Lumineszenz-Lebensdauern der VO_4^{3-} -Emission in Pulvern von YVO_4 -Nanokristalliten.

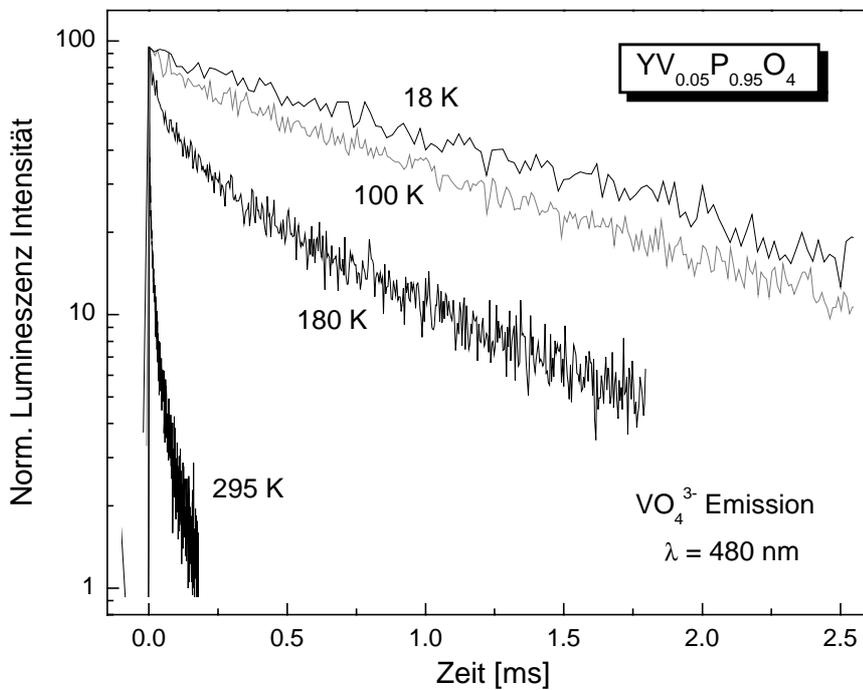


Abb 3.11.: Temperatur-abhängige Lumineszenz-Lebensdauern der VO_4^{3-} -Emission in Pulvern von $\text{YV}_{0.05}\text{P}_{0.95}\text{O}_4$ -Nanokristalliten.

Unterdrückung strahlungsloser Prozesse mit abnehmender Temperatur die entscheidendere Rolle spielen. Auch beim „konzentrierten“ nanokristallinen YVO_4 scheint dieser erstere Effekt im untersuchten Temperaturbereich zu dominieren, wie der relativ große Einfluss der Temperatur auf die Lebensdauer der VO_4^{3-} -Emission im Vergleich zu dem durch die variierte Zusammensetzung hervorgerufenen zeigt: Bei $T = 18 \text{ K}$ resultieren für die Lebensdauern der monoexponentiellen Lumineszenz-Zerfälle $\tau = 1.0 \text{ ms}$ für YVO_4 und $\tau = 1.4 \text{ ms}$ für $\text{YV}_{0.05}\text{P}_{0.95}\text{O}_4$ (vgl. *Abb. 3.10.* und *3.11.*). Eine analoge Argumentation wurde auch für die makrokristallinen Materialien vorgebracht^[29], unter Verweis auf die ähnlichen Temperatur-Abhängigkeiten der Lumineszenz-Lebensdauern bei „verdünnten“ und „konzentrierten“ Vanadat-Systemen.

Wie in *Abb. 3.12.* dargestellt, sind die Temperatur-Abhängigkeiten der Lumineszenz-Lebensdauern des VO_4^{3-} -Ions in den „konzentrierten“ YVO_4 - und den „verdünnten“ $\text{YV}_{0.05}\text{P}_{0.95}\text{O}_4$ -Nanoteilchen ebenfalls sehr ähnlich, jedoch nicht identisch. Zusammenfassend lässt sich daher schlussfolgern, dass die optischen Eigenschaften der synthetisierten $\text{YV}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$ -Nanokristallite durch eine kombinierte Wirkung von thermisch aktiviertem Energietransfer und thermisch aktivierter Lumineszenz-Löschung (durch strahlungslose Deaktivierung) bestimmt werden. Zwar übt Letztere einen nicht zu unterschätzenden Einfluss aus; für die z. T. deutlichen

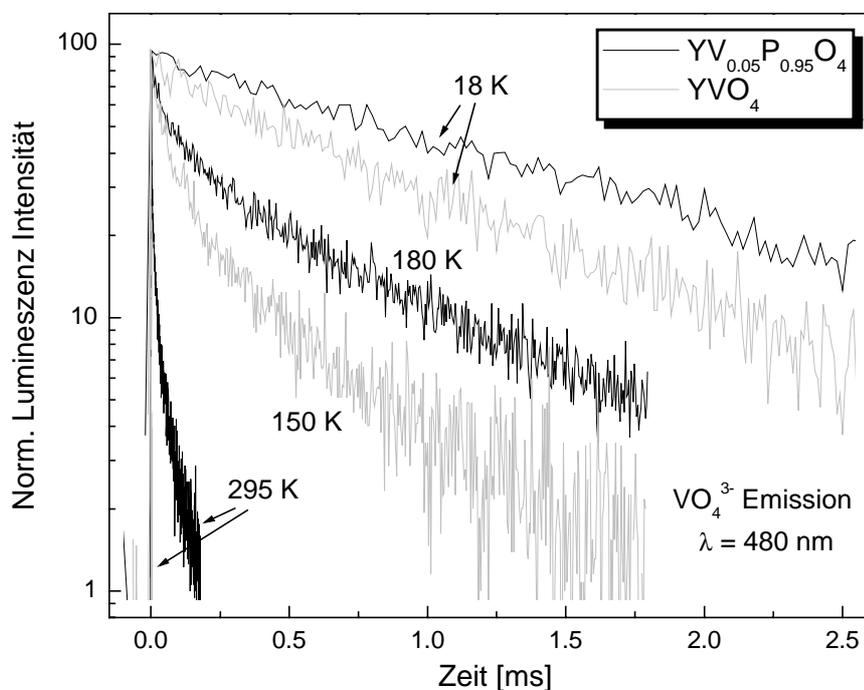


Abb 3.12.: Vergleich der temperatur-abhängigen Lumineszenz-Lebensdauern der VO_4^{3-} -Emission in Pulvern von YVO_4 - und $\text{YV}_{0.05}\text{P}_{0.95}\text{O}_4$ -Nanokristalliten.

Unterschiede der Lumineszenz-Eigenschaften des „konzentrierten“ YVO_4 -Systems und des „verdünnten“ $\text{YV}_{0.05}\text{P}_{0.95}\text{O}_4$ -Systems (vor Allem bei Raumtemperatur) ist jedoch eindeutig der Energietransfer über die VO_4^{3-} -Gruppen hin zu Kletterzentren maßgeblich. Dies ist eine wichtige Grundlage für die spektroskopische Charakterisierung der mit Eu^{3+} -Ionen dotierten Nanokristallite, die im folgenden Kapitel 4. unternommen wird.

3.4. Literatur zu Kapitel 3.

- [1] G. Blasse, B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, 1994, Springer, Berlin/Heidelberg
- [2] G. Blasse, A. Brill, *Philips techn. Rdsch.* 31 (10), 1970/71, 319
- [3] G. Blasse, *Structure & Bonding* 42:I, 1980
- [4] F. C. Pallila, A. K. Levine, M. Rinkevics, *J. Electrochem. Soc.* 112 (8), 1965, 776
- [5] H. Ronde, G. Blasse, *J. inorg. nucl. Chem.* 40, 1978, 215
- [6] B. Henderson, G. F. Imbusch, *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, 1989, Clarendon, Oxford
- [7] G. Blasse, *Prog Solid St. Chem.* 18, 1988, 79
- [8] M. Lannoo, J. Bourgoin, *Point Defects in Semiconductors II*, 1981, Springer, Berlin/Heidelberg
- [9] K. Riwozki, M. Haase, *J. Phys. Chem. B* 102, 1998, 10129
- [10] H. G. Zachmann, *Mathematik für Chemiker*, 5. Aufl., 1994, VCH, Weinheim
- [11] D. K. Agrawal, W. B. White, *Mat. res. Bull.* 20, 1985, 697
- [12] E. J. Baran, M. E. Escobar, L. L. Fournier, R. R. Filgueira, *Z. anorg. allg. Chem.* 472, 1981, 193
- [13] G. M. Begun, G. W. Beall, L. A. Boatner, W. J. Gregor, *J. Raman Spectr.* 11 (4), 1981, 273
- [14] W. Barendswaart, J. van Tol, J. H. van der Waals, *Chem. Phys. Lett.* 121 (4-5), 1985, 361
- [15] W. Barendswaart, R. T. Weber, J. H. van der Waals, *J. Chem. Phys.* 87 (7), 1987, 3731
- [16] T. Ziegler, A. Rauk, E. J. Baerends, *Chem. Phys.* 16, 1976, 209
- [17] H. Johansen, *Mol. Phys.* 49 (5), 1983, 1209
- [18] C. J. Ballhausen, A. D. Liehr, *J. Mol. Spectr.* 2, 1958, 342; 4, 1960, 190
- [19] D. Schonland, *Proc. Roy. Soc. (London)* A254, 1960, 111
- [20] C. J. Ballhausen, *Theoret. Chim. Acta* I, 1963, 285
- [21] T. Ziegler, A. Rauk, E. J. Baerends, *Theoret. Chim. Acta* 43, 1977, 261
- [22] M. E. Escobar, E. J. Baran, *Z. Naturforsch.* 32 b, 1977, 349
- [23] R. C. Powell, G. Blasse, *Structure & Bonding* 42:II, 1980
- [24] N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, University Science Books, 1991, Sausalito
- [25] G. Blasse, *Philips Res. Repts.* 23, 1968, 344
- [26] C. Hsu, R. C. Powell, *J. Lumin.* 10, 1975, 273
- [27] G. E. Venikouas, R. C. Powell, *J. Lumin.* 16, 1978, 29
- [28] D. Sardar, R. C. Powell, *J. Apl. Phys.* 51, 1980, 2829
- [29] H. Forest, H. Hersh, *N. Y. Electrochemical Soc. Meeting*, Abstract No. 76, 1969

4. Optische Eigenschaften und Energietransfer im $YV_{1-x}P_xO_4:Eu$ -System

4.1. Übersicht: Lumineszenz des $YVO_4:Eu$ -Systems

Lanthanidionen wie das Eu^{3+} substituieren im makrokristallinen YVO_4 -Wirtsgitter ein Y^{3+} -Ion auf einem Gitterplatz mit D_{2d} -Symmetrie. Das Dotierungsion (Aktivator) wirkt als Lumineszenz-Zentrum: Nach UV-Anregung des Wirtssystems (Sensibilisator) erfolgt eine Energieübertragung auf das Dotierungsion.^[1] Man beobachtet dann das durch die Kristallfeld-Aufspaltung des Wirtsgitters verursachte, charakteristische Linienspektrum des eingebauten Lanthanidions.

Für die Nanokristallite gilt es zu prüfen, ob der Einbau der Eu^{3+} -Dotierungsionen in das Kristallgitter der hier synthetisierten YVO_4 -Nanoteilchen in der gleichen Weise wie beim makrokristallinen Festkörper erfolgt (vgl. Kap. 4.2.). Die spektroskopischen Untersuchungen am nanokristallinen Material zeigen, dass die vom $YVO_4:Eu$ -Makrokristall bekannten Energietransfer-Prozesse grundsätzlich auf die Nanoteilchen übertragbar sind (vgl. Kap. 4.3.). Das besondere Interesse der vorliegenden Arbeit galt jedoch den zwischen den nano- bzw. makrokristallinen Systemen auftretenden Abweichungen in ihren optischen Eigenschaften, auf die an den entsprechenden Stellen hier jeweils näher eingegangen wird. Dies betrifft vor Allem die Frage der Lumineszenz-Quantenausbeute (vgl. Kap. 4.4.).

Absorption, Emission und Energietransfer $VO_4^{3-} \rightarrow Eu^{3+}$

Eine Zusammenstellung der wesentlichen statischen Lumineszenz-Erscheinungen bei Raumtemperatur im nanokristallinen $YVO_4:Eu$ -System ist in *Abb. 4.1.* dargestellt. Das UV/Vis-Absorptions-Spektrum (linker Teil *Abb. 4.1.*, durchgezogene Linie), das die charakteristische, breite VO_4^{3-} -Bande zeigt und für die undotierten sowie die Eu^{3+} -dotierten Proben praktisch identisch ist, wurde bereits in Kapitel 3.1. vorgestellt. Im Lumineszenz-Anregungsspektrum der dotierten Probe findet man die Vanadat-Absorptionsbande in identischer Weise reproduziert (linker Teil *Abb. 4.1.*, gestrichelte Linie). Dies beweist, dass – analog zum Makrokristall^[2] – auch in den Nanoteilchen nach optischer Anregung des Wirtsmaterials Energietransfer zum Seltenerd-Dotierungsion stattfindet.

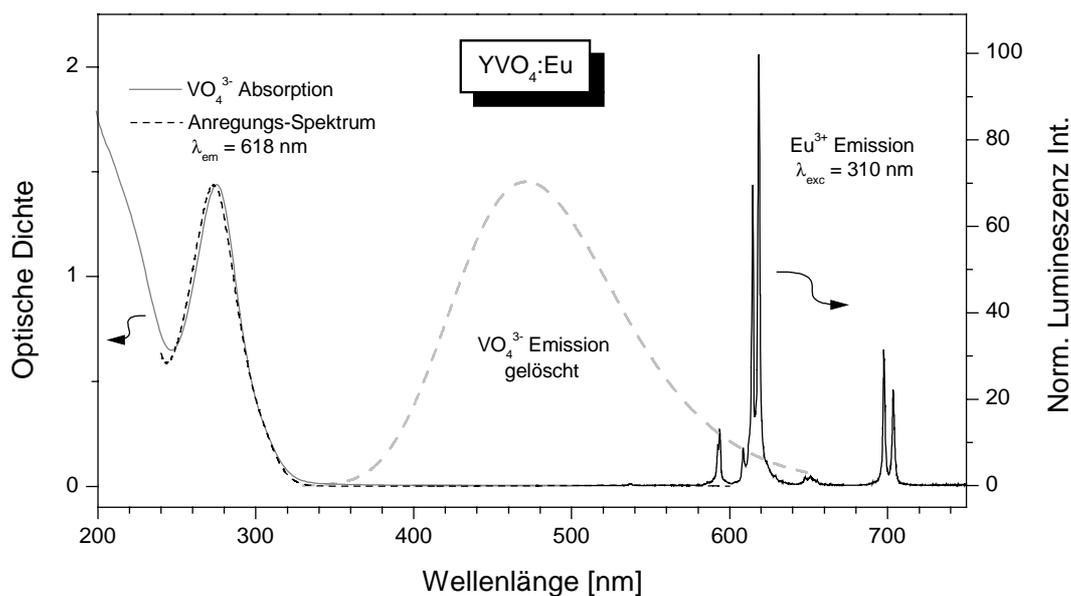


Abb. 4.1.: Lumineszenz-Spektren kolloidaler Lösungen von $YVO_4:Eu$ -Nanoteilchen bei Raumtemperatur. Erläuterungen s. Text.

Besonders zu beachten ist, dass die Verwendung einer verdünnten, kolloidalen Lösung der $YVO_4:Eu$ -Nanokristallite zum ersten Mal eine genaue Messung des UV-Anregungsspektrums dieses Materials *trotz* seines hohen Absorptionskoeffizienten^[8] erlaubt (was in gleichem Maße für das UV/Vis-Absorptionsspektrum gilt, vgl. dazu auch Kap. 3.1.).

Bei den *undotierten* $YV_{1-x}P_xO_4$ -Nanokristalliten beobachtet man nach UV-Anregung die breite Lumineszenzemissions-Bande der VO_4^{3-} -Gruppen (vgl. Kap. 3.1.), die durch die gestrichelte Linie im mittleren Teil der *Abb. 4.1.* angedeutet ist (ca. 350 – 650 nm). Durch die Dotierung des Kristallgitters mit Eu^{3+} -Ionen wird die VO_4^{3-} -Emission stark gelöscht, und man beobachtet stattdessen das charakteristische Linienspektrum der Europiumionen in D_{2d} -Symmetrie (rechter Teil *Abb. 4.1.*), das im folgenden Kapitel 4.2. ausführlich behandelt wird. Grundsätzlich entspricht die Energieübertragung von den Vanadat-Gruppen des Wirtsgitters auf die Eu^{3+} -Dotierungionen den Beobachtungen beim Makromaterial^[12, 13], die Veränderungen bei den nanokristallinen Systemen werden in Kapitel 4.3. näher diskutiert.

Überlagerung der Lumineszenz-Emission von VO_4^{3-} -Gruppen und Eu^{3+} -Ionen

Es sei an dieser Stelle bereits angemerkt, dass die VO_4^{3-} -Lumineszenz-Emission der Eu^{3+} -dotierten $YV_{1-x}P_xO_4$ -Nanokristallite auch bei Raumtemperatur *nicht vollständig* gelöscht ist.

Zwar besitzt die Vanadat-Bande bei Messung der statischen Lumineszenz-Emission nur für die „verdünnteren“ Proben ($x > 0.5$) eine deutliche Intensität in den Raumtemperatur-Spektren (vgl. Kap. 4.4.1.), bei dynamischer Messanordnung sind die Abklingkurven der VO_4^{3-} -Lumineszenz jedoch in allen Fällen gut zu detektieren. Da die breite VO_4^{3-} -Emissionsbande die Emissionslinien der Eu^{3+} -Ionen teilweise überlagert (vgl. *Abb. 4.1.*), ergeben sich hier Konsequenzen, die bei der Messung der zeitabhängigen Lumineszenz-Emission der Eu^{3+} -Ionen zu beachten sind (vgl. Kap. 4.3.2.).

4.2. Das Eu^{3+} -Ion als Struktursonde: Nachweis der Dotierung

Eine grundsätzliche Anforderung an die Qualität dotierter Nanopartikel ist es sicherzustellen, dass die Dotierungsionen auf geordnete Weise in das Kristallgitter eines Wirtssystems eingebaut werden. Dafür sind analytische Methoden nötig, mit denen die lokale Umgebung der Dotierungsionen im (nanokristallinen) Wirtsgitter erfasst werden kann. Oft kommt hierfür die EXAFS-Spektroskopie („Extended X-Ray Absorption Fine Structure“) zum Einsatz, z. B. bei nanokristallinem $Y_2O_3:Tb$ ^[3] bzw. $ZnS:Mn$.^[4]

Stattdessen lässt sich in einigen Fällen die lokale Kristallstruktur am Einbauort eines Dotierungsatoms anhand seines Lumineszenzemissions-Spektrums sehr genau bestimmen. In diesem Zusammenhang wird häufig das Eu^{3+} -Ion benutzt^[5], dessen Linienspektrum aus elektronischen Übergängen zwischen Energieniveaus der f-Elektronen besteht (*Abb. 4.2.*). Die Positionen und Intensitäten der einzelnen Übergänge werden durch das umgebende Kristallfeld (d. h. dessen Stärke und Symmetrie) beeinflusst. Insbesondere die Symmetrie am Ort des Dotierungsions spiegelt sich auf sehr charakteristische Weise im Lumineszenzemissions-Spektrum wider. Dabei ist das beim Eu^{3+} -Ion resultierende Linienspektrum relativ unkompliziert zu analysieren, da die intensivsten elektronischen Übergänge von einem angeregten Energiezustand (5D_0) emittiert werden, der nicht durch das Kristallfeld aufgespalten ist.

Während die globale elektronische Struktur des Eu^{3+} -Ions infolge der Abschirmung der f-Elektronen durch die äußeren 5s- und 6p-Elektronen kaum vom Wirtsgitter beeinflusst wird^[6], führt die Symmetrie des lokalen Kristallfelds am Ort des Eu^{3+} zu einer Aufspaltung der aus der Spin-Bahn-Wechselwirkung resultierenden Energieniveaus (diese sind in *Abb. 4.2.* dargestellt) in max. $2J+1$ Unterniveaus. Die in den Lumineszenzemissions-Spektren

beobachteten Linien sind tatsächlich Übergänge zwischen diesen elektronischen Unter-niveaus, die jeweils durch die Quantenzahl J gekennzeichnet werden.[†]

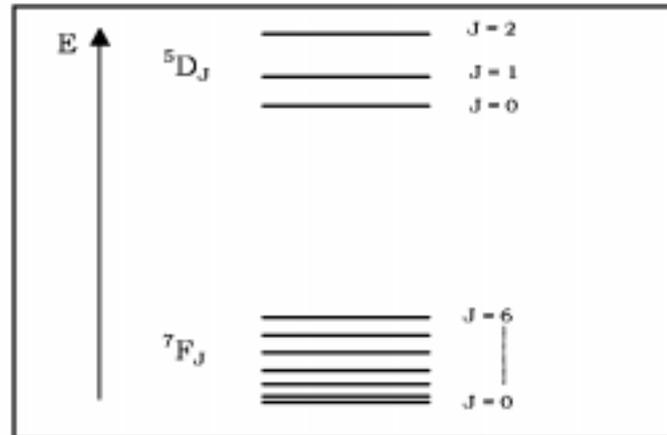


Abb. 4.2.: Ausschnitt aus dem Energieniveau-Diagramm des Eu^{3+} -Ions. Repräsentiert sind nur Energiezustände, die an in den Lumineszenz-Spektren beobachteten elektronischen Übergängen beteiligt sind.

Darüber hinaus bestimmt die Symmetrie des umgebenden Kristallfelds die Intensität der einzelnen Übergänge, die durch die Judd-Ofelt-Theorie^[5, 7] beschrieben werden kann. Für eine zusammengefasste Übersicht und die im Fall des Eu^{3+} -Ions im YVO_4 -Makrokristall anzuwendenden Auswahlregeln vgl. z. B. Ref. [8, 9]. Das Eu^{3+} -Ion substituiert hier ein Y^{3+} -Ion und nimmt somit einen Gitterplatz mit D_{2d} -Symmetrie ein. Die auf dieser Basis berechneten Übergänge zwischen den Energieniveaus der f-Elektronen stimmen gut mit den beim Makromaterial tatsächlich detektierten optischen Übergängen überein.^[10]

Lumineszenzemission der Eu^{3+} -Ionen in $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ -Nanokristalliten

Die Abb. 4.3. – 4.5. geben das Lumineszenz-emissions-Spektrum einer $4 \cdot 10^{-4}$ M kolloidalen Lösung von $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ -Nanoteilchen zusammen mit den theoretisch erwarteten spektralen Positionen^[10] der „erlaubten“ elektrischen und magnetischen Dipolübergänge wieder. Erstere sind mittels der durchgezogenen vertikalen Linien markiert, Letztere durch gestrichelte Linien. Fast alle der im makrokristallinen Material beobachteten Lumineszenz-Linien können

[†] Die Quantenzahl J beschreibt die Kopplung von Eigendrehimpuls (Spin) und Bahndrehimpuls von miteinander in Wechselwirkung stehenden Elektronen. Für Details vgl. z. B. Ref. [5].

den berechneten Übergängen zugeordnet werden. Emissionslinien, die mit einem Sternchen gekennzeichnet sind, wurden auch im Makrokristall beobachtet, entsprechen jedoch keinem Übergang zwischen den in *Abb. 4.2.* dargestellten Energieniveaus. Mögliche Erklärungen wären hier „phonon side bands“ oder Verunreinigung durch andere Lanthanidionen (vgl. hierzu Ref. [8]).

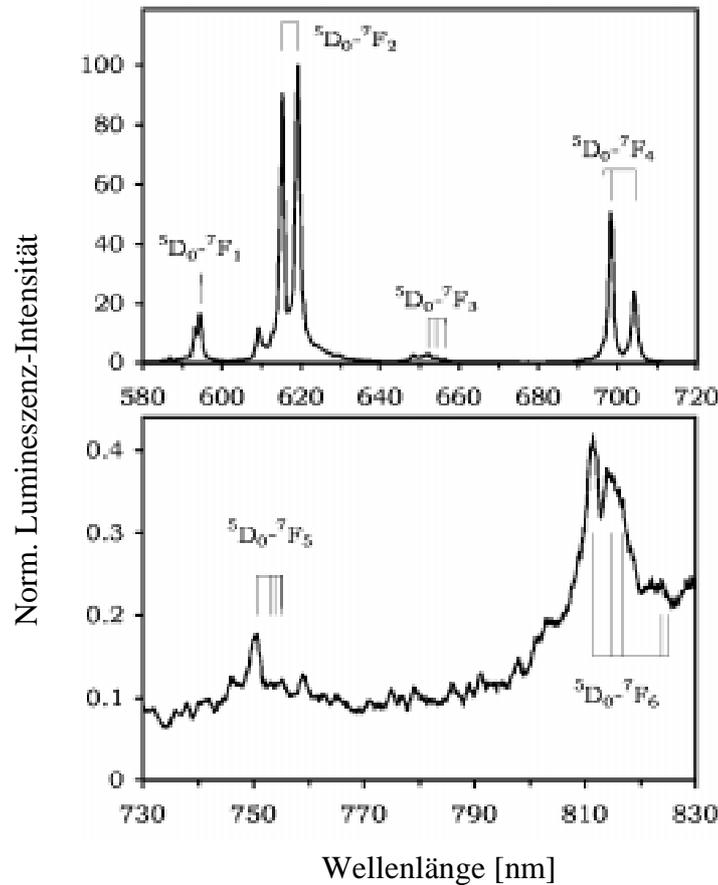


Abb. 4.3.: Lumineszenz-Spektrum einer kolloidalen Lösung von $YVO_4:Eu$ -Nanoteilchen ($\lambda_{ex} = 310$ nm), Emission vom Eu^{3+} - 5D_0 -Niveau.

Die intensivsten Übergänge im Lumineszenzemissions-Spektrum gehen vom 5D_0 -Energie-niveau des Eu^{3+} -Ions aus (*Abb. 4.3.*), das nicht durch das Kristallfeld aufgespalten ist ($J = 0$). In Übereinstimmung mit der Judd-Ofelt-Theorie haben elektronische Übergänge zu Energie-zuständen mit geraden Werten der Quantenzahl J eine sehr viel höhere Intensität als diejen-igen zu den benachbarten Zuständen mit ungeradem J -Wert. Eine große Anzahl von Emis-sionslinien schwächerer Intensität geht vom 5D_1 - bzw. vom 5D_2 -Niveau aus (*Abb. 4.4.* bzw.

4.5.). In allen Fällen ist eine sehr gute Übereinstimmung der theoretischen Linienpositionen mit den experimentell Beobachteten festzustellen.^[10]

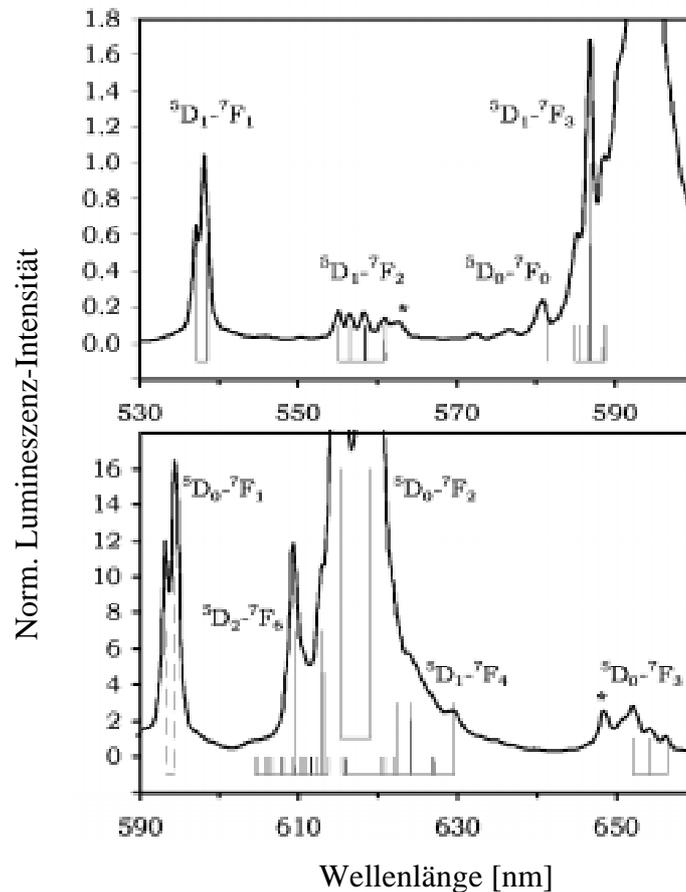


Abb. 4.4.: Vergrößerte Ausschnitte aus dem Lumineszenz-Spektrum mit Emissions-Übergängen vom Eu^{3+} - ${}^5\text{D}_1$ -Niveau.

Im Vergleich zum Emissions-Spektrum des makrokristallinen Festkörpers sind lediglich zwei kleinere Abweichungen im Spektrum der Nanokristallite auffällig. Dies betrifft zum einen das Intensitätsverhältnis der Gruppe von ${}^5\text{D}_2-{}^7\text{F}_1$ -Übergängen, zum anderen die bei $\lambda = 581$ nm detektierte Emissionslinie, die auch für Pulverproben des Festkörper-Materials, nicht jedoch bei Einkristallen beobachtet wurde. Obwohl das Fehlen dieser Linie im Einkristall nicht erklärt werden konnte, wurde sie dem streng „verbotenen“ ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_0$ -Übergang zugeordnet, der bei dieser Wellenlänge liegt. Im Fall der Nanokristallite tritt diese Linie aber mehr als einen Nanometer abweichend von der erwarteten spektralen Position auf – wohingegen alle anderen

Übergänge sowohl vom 5D_0 -Niveau als auch zum 7F_0 -Niveau exakt mit der berechneten spektralen Position übereinstimmen. Daher ist hier eine Zuordnung zum 5D_0 - 7F_0 -Übergang nicht zu begründen. Eine wahrscheinlichere Ursache dieser Spektrallinie ist auch hier eine Verunreinigung (vgl. Ref. [8]).

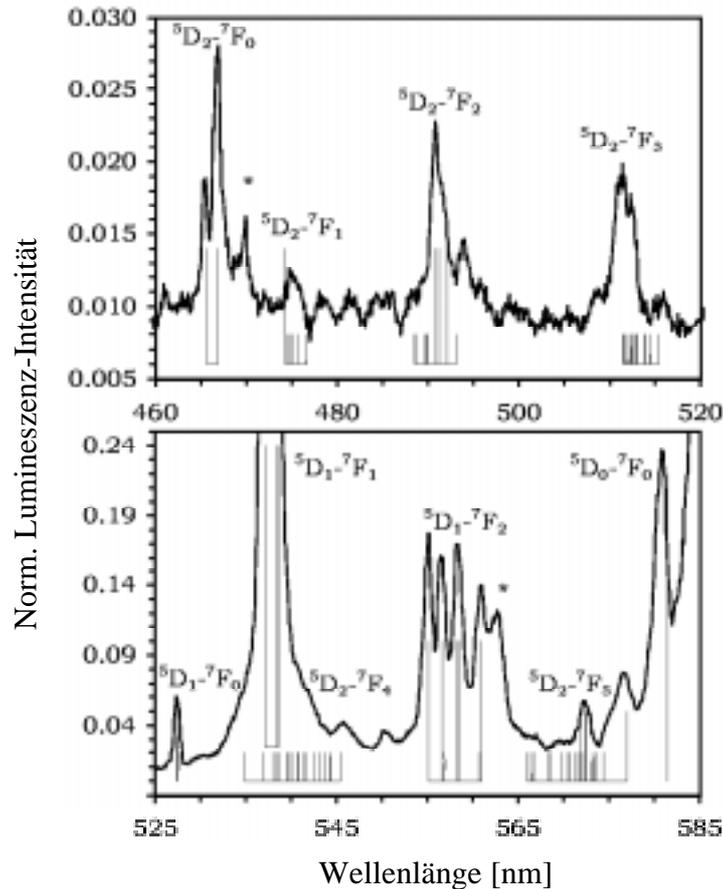


Abb. 4.5.: Vergrößerte Ausschnitte aus dem Lumineszenz-Spektrum mit Emissions-Übergängen vom Eu^{3+} - 5D_2 -Niveau.

Abgesehen von diesen beiden Abweichungen weist das Lumineszenzemissions-Spektrum der synthetisierten $YVO_4:Eu$ -Nanoteilchen, aufgenommen bei Raumtemperatur, eine sehr gute Übereinstimmung mit dem für ein Eu^{3+} -Ion in D_{2d} -Symmetrie vorhergesagten Spektrum auf. Sowohl das Intensitätsmuster als auch die Positionen der Spektrallinien stimmen mit den beim Makrokristall Beobachteten überein. Das bedeutet, dass die Eu^{3+} -Ionen *trotz* der niedrigen Synthesetemperaturen von $T = 200$ °C auf den gleichen Gitterplätzen in die Nanokristallite eingebaut wurden wie beim Makromaterial.

Dotierung versus Phasentrennung

Bei der Untersuchung dotierter Systeme geht man i. A. von einer statistischen Verteilung der Dotierungsatome im Kristallgitter des Wirtsmaterials aus. Aufgrund der chemischen Ähnlichkeit zwischen Y^{3+} - und Eu^{3+} -Ionen erscheint diese Annahme beim $YVO_4:Eu$ -System durchaus gerechtfertigt. Allerdings konnte mithilfe von gitterplatz-selektiver („site selective“) Laser-Spektroskopie aufgezeigt werden, dass in vielen Fällen die Aktivatorionen eine Tendenz zur Bildung von „Clustern“ haben und dass das System $YVO_4:Eu$ hiervon zumindest teilweise betroffen ist.^[11]

Um ausschließen zu können, dass es sich bei den in dieser Arbeit präparierten Proben nicht um eine Mischung der zwei Phasen YVO_4 und $EuVO_4$ handelt, ist die Bestimmung der (Europium-)Lumineszenz-Quantenausbeute in Abhängigkeit von der Eu^{3+} -Konzentration eine geeignete Methode. Während für diesen Fall ein stetes Ansteigen der Quantenausbeute mit steigendem Eu^{3+} -Gehalt zu erwarten ist, findet man für die nanokristallinen Proben einen ähnlichen Verlauf wie vom Makrokristall her bekannt^[12] (Abb. 4.6.).

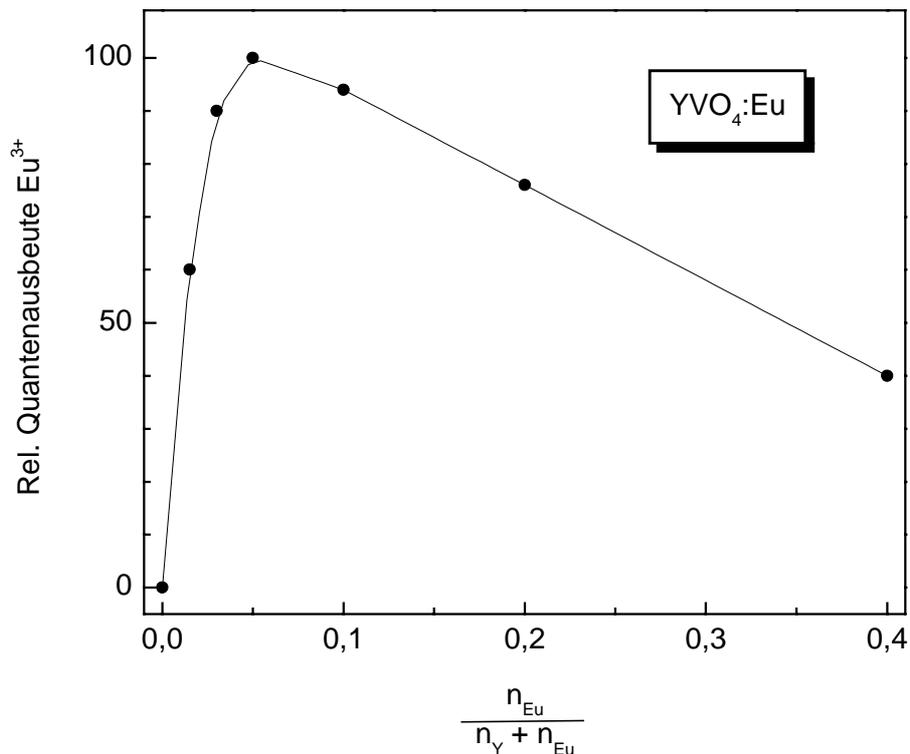


Abb. 4.6.: Lumineszenz-Quantenausbeute als Funktion der Eu^{3+} -Konzentration in $YVO_4:Eu$ -Nanoteilchen.

Die teilweise Löschung der Lumineszenz für Zusammensetzungen mit mehr als 5 mol-% Eu^{3+} ist auf „Konzentrationslöschung“ zurückzuführen, die einsetzt, wenn der Abstand zwischen benachbarten Eu^{3+} -Ionen unter einen bestimmten, kritischen Wert abfällt^[13] (analog zum entsprechenden Lösungs-Mechanismus der Lumineszenzemission von VO_4^{3-} -Gruppen bei „konzentrierten“, undotierten $YV_{1-x}P_xO_4$ -Proben, vgl. Kap. 3.3.). Die hier gefundene, typisch nicht-lineare Variation der Lumineszenz-Quantenausbeute bestätigt somit, dass es sich bei den hergestellten $YVO_4:Eu$ -Nanoteilchen tatsächlich um ein dotiertes System handelt.

Lumineszenzemission der VO_4^{3-} -Gruppen in $YVO_4:Eu$ -Nanokristalliten

Die Intensität der Vanadat-Lumineszenzemission variiert mit der Zusammensetzung x der $YV_{1-x}P_xO_4$ -Nanokristallite und wird durch die Dotierung mit Eu^{3+} -Ionen stark gelöscht. Sie ist jedoch gleichfalls von der Temperatur abhängig und kann durch Abkühlung in den statischen Lumineszenzemissions-Spektren aller Proben gut detektiert werden (vgl. Kap. 4.4.1.). So ist die breite VO_4^{3-} -Absorptionsbande bei $T = 15$ K auch im Fall der „konzentrierten“, Eu^{3+} -dotierten YVO_4 -Nanokristallite nach UV-Anregung im Wirtsgitter ($\lambda_{ex} = 310$ nm) deutlich sichtbar (Abb. 4.7.).

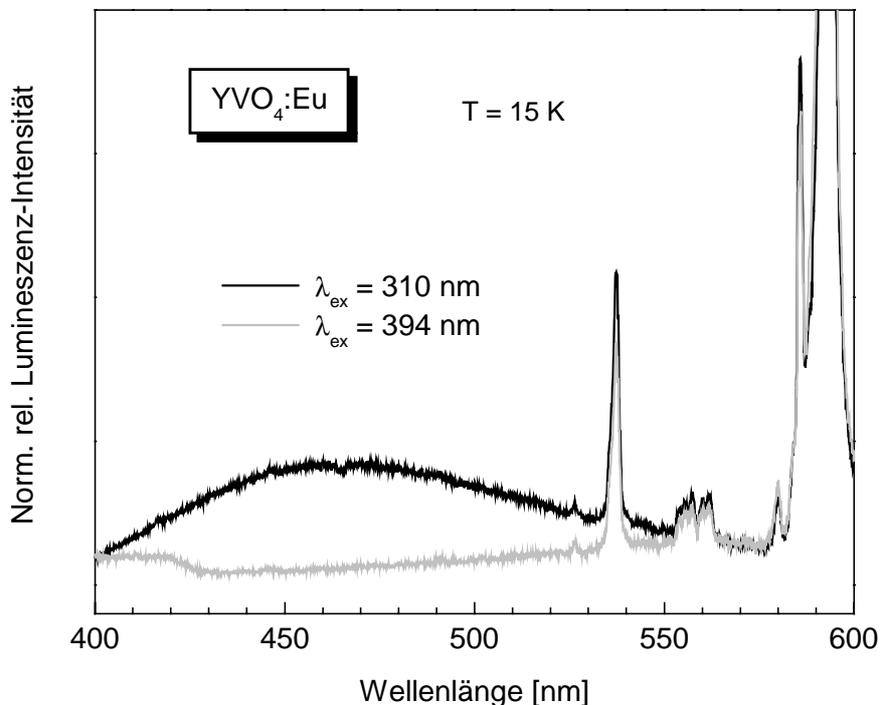


Abb. 4.7.: Lumineszenz-Emissionsspektren von $YVO_4:Eu$ -Nanokristalliten bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen ($T = 15$ K), Pulverprobe.

Nimmt man stattdessen eine direkte Anregung der Eu³⁺-Ionen über den intensiven Spektralübergang der Europium-f-Elektronen bei $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$ vor (s. u.: *Abb. 4.8.*), so ist die VO₄³⁻-Bande zwischen 400 – 600 nm nicht mehr zu beobachten, während man das ursprüngliche Linienspektrum der Eu³⁺-f-Übergänge nach wie vor wiederfindet. Dies ist – neben dem in verdünnter Lösung aufgenommenen Anregungs-Spektrum (vgl. *Abb. 4.1.*) – ein zusätzlicher Beweis für die Energieübertragung vom Vanadat-Wirtsgitter auf die Eu³⁺-Dotierungionen in den nanokristallinen Materialien. Diese Übertragung wird im folgenden Kapitel 4.3. eingehender diskutiert.

4.3. Energietransfer vom Wirtsgitter zu den Lumineszenz-Zentren (VO₄³⁻ → Eu³⁺)

4.3.1. Nachweis durch Lumineszenz-Anregung

Durch Messung der Lumineszenz-Anregungsspektren von YVO₄:Eu-Nanokristalliten in verdünnter, wässriger Lösung konnte der nach optischer Anregung des Wirtsmaterials erfolgende Energietransfer zu den Seltenerd-Dotierungionen nachgewiesen werden (vgl. Kap. 4.1.). Darüber hinaus ermöglicht die Messung des Lumineszenz-Anregungsspektrums einer höher konzentrierten ($1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$), kolloidalen Lösung von YVO₄:Eu-Nanoteilchen die Detektion der direkten Anregung von Eu³⁺-Ionen im YVO₄-Nanokristall (*Abb. 4.8.*). Alle beobachteten, scharfen Linien entsprechen elektronischen Übergängen von den Eu³⁺-Grundzuständen ⁷F₀ und (dem thermisch populierten) ⁷F₁ zu höheren Energieniveaus der f-Elektronenschale. Übergänge zu Niveaus des angeregten Zustands über dem ⁵D₂-Niveau ($\lambda < 450 \text{ nm}$) wurden in *Abb. 4.8.* entsprechend der Literaturangaben^[14] mit den ^{2S+1}L-Termsymbolen nach Russell-Saunders bezeichnet.

Wie es für die Eu³⁺-Lumineszenz-Emissionslinien der Fall war (vgl. Kap. 4.2.), so stimmen auch im Anregungsspektrum die Positionen und Intensitäten der für die Nanoteilchen beobachteten Spektrallinien mit den beim Festkörper Gemessenen überein.^[10] Der steile Anstieg des Anregungsspektrums unterhalb etwa 350 nm entspricht der intensiven, breiten Absorptionsbande der VO₄³⁻-Gruppe. Im Rahmen der Empfindlichkeit des verwendeten

Spektrometers konnte der streng „verbotene“ ${}^7F_0-{}^5D_0$ -Übergang nicht detektiert werden (vgl. dazu Diskussion in Kap. 4.2.).

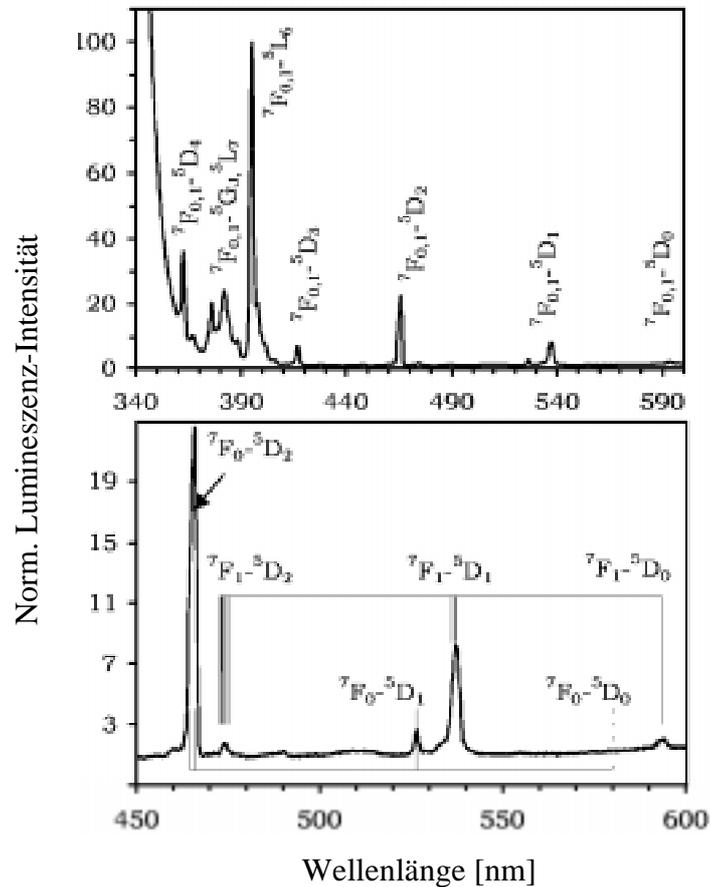


Abb. 4.8.: Lumineszenz-Anregungsspektrum einer konzentrierten, kolloidalen Lösung von $YVO_4:Eu$ -Nanokristalliten bei Raumtemperatur ($\lambda_{em} = 618$ nm). Vertikale Linien kennzeichnen die theoretisch vorhergesagten spektralen Positionen.^[10]

Gemäß der in *Abb. 4.8.* dargestellten Zuordnung der Eu^{3+} -Spektrallinien muss man erwarten, dass die Intensitäten der Linien, die vom 7F_1 -Grundzustand ausgehen, mit sinkender Temperatur als Folge der schwächeren thermischen Populierung dieses Energieniveaus ebenfalls abnehmen. Dieser Effekt ist gut erkennbar in *Abb. 4.9.* illustriert.

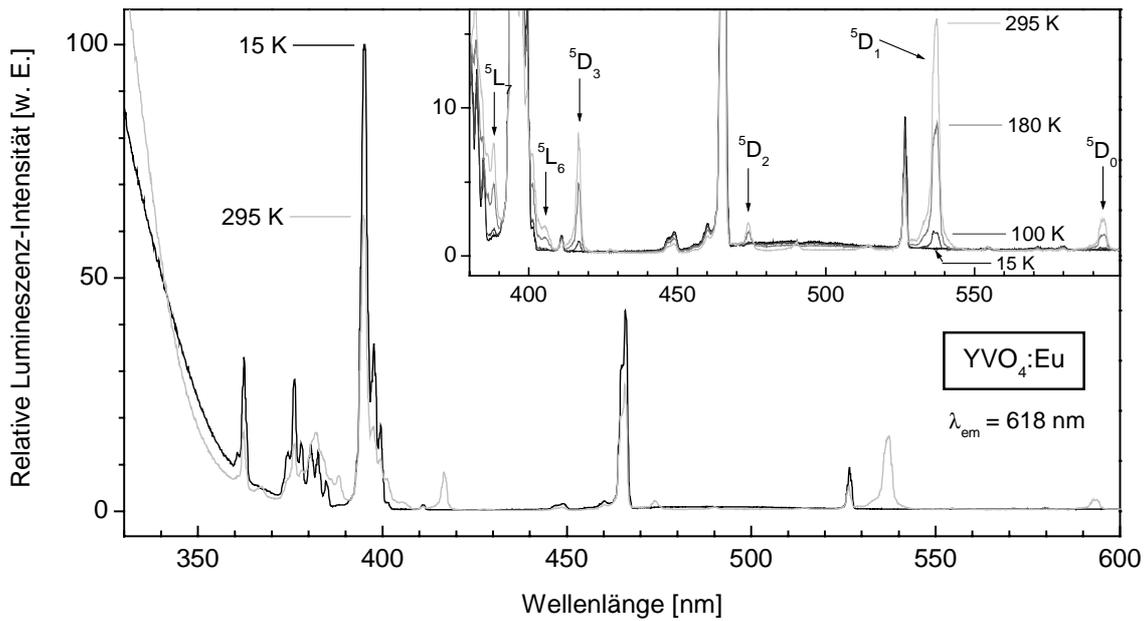


Abb. 4.9.: Lumineszenz-Anregungsspektrum von $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ -Nanokristalliten in Abhängigkeit von der Temperatur. Einschub: Gekennzeichnet sind die Energieniveaus, in die Absorptionsübergänge vom (thermisch populierte) ${}^7\text{F}_1$ -Grundniveau aus stattfinden.

Zusammenfassung der Energietransfer-Prozesse im $\text{YV}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4:\text{Eu}$ -System

Das hier beschriebene Bild der relevanten Lumineszenz- und Energietransfer-Prozesse in den $\text{YV}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4:\text{Eu}$ -Nanokristalliten ist in *Abb. 4.10.* schematisch zusammengefasst. Der Übersichtlichkeit wegen wurde auf die Unterscheidung von Singulett- und Triplett-Zustand der angeregten Vanadatgruppe verzichtet (vgl. Kap. 3.2.). Die lokale Anregung von VO_4^{3-} -Gruppen des Wirtsgitters wird (nach strahlungsloser Relaxation zum Schwingungs-Grundniveau des angeregten Zustands) entweder von der blauen VO_4^{3-} -Emission gefolgt, oder der Energietransfer (via VO_4^{3-} -Gruppen) führt zu einer Übertragung der Anregungsenergie auf ein Eu^{3+} -Dotierungsion. Diese relaxiert strahlungslos zu den angeregten ${}^5\text{D}_j$ -Energieniveaus (hauptsächlich zu ${}^5\text{D}_0$), von denen die Lumineszenz-Emission der Eu^{3+} -Ionen zu den ${}^7\text{F}_j$ -Grundzuständen ausgeht.

Alternativ kann der Energietransfer via VO_4^{3-} -Gruppen dazu führen, dass die Anregungsenergie statt auf ein Eu^{3+} -Ion auf ein Löschzentrum (Gitterfehlstelle) übertragen wird, wo eine strahlungslose Deaktivierung stattfindet. In diesem Zusammenhang ist es wahrscheinlich, dass die große Oberfläche der Nanopartikel einen Einfluss auf die Lumineszenz-Quantenaus-

beute der Teilchen ausübt. Zusätzlich könnte die direkte strahlungslose Deaktivierung der angeregten VO_4^{3-} -Einheit (quasi „intramolekular“, vgl. Kap. 3.3.) zu einer Senkung der Quantenausbeute beitragen.

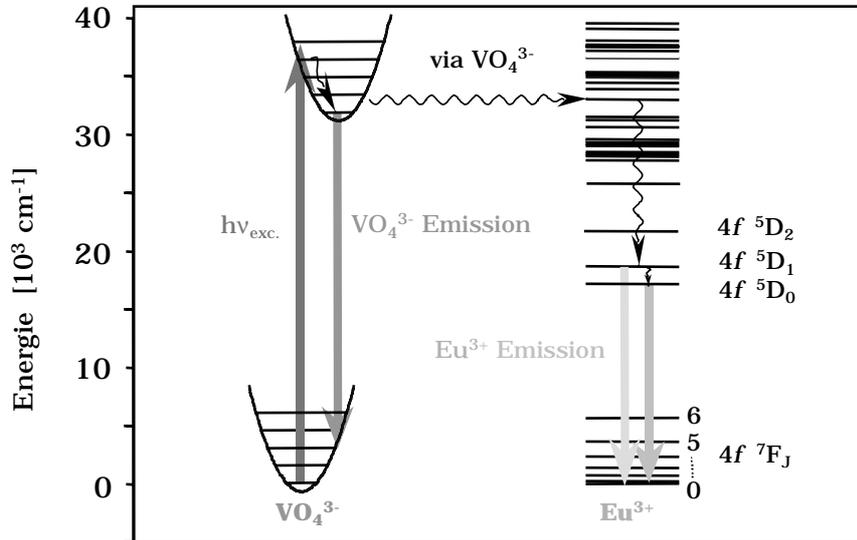


Abb. 4.10.: Schematische Darstellung der Energieübertragung im $YV_{1-x}P_xO_4:Eu$ -System (vgl. Text).

Eine erste Annäherung daran, welche Prozesse zur Verminderung der Lumineszenz-Quantenausbeute in den Nanoteilchen führen, liefert der folgende Abschnitt 4.3.2. anhand der Lumineszenz-Kinetiken der Eu^{3+} -Ionen. In Kapitel 4.4. wird die Frage der Quantenausbeute anschließend im Detail diskutiert; Kapitel 4.5. schließlich fasst die Schlussfolgerungen in Bezug auf die nanokristallinen Systeme zusammen.

4.3.2. Lumineszenz-Kinetiken der Eu^{3+} -Emission

Die in den $YVO_4:Eu$ -Nanoteilchen effektiven Löschprozesse müssen sich auf die Emissionskinetiken der lumineszierenden Gruppen und/oder Zentren auswirken. Daher werden im Folgenden zunächst zeitaufgelöste Messungen der Lumineszenz-Emission der Eu^{3+} -Ionen vorgestellt, die u. a. durch Vergleich der Lumineszenz-Lebensdauern mit den am makro-

kristallinen Festkörper gemessenen Werten eine erste Lokalisierung der Lumineszenz-Löschung erlauben.

Ein Ansteigen der VO₄³⁻-Lumineszenz-Intensität („rise time“), für das beim Festkörper Werte ≤ 1 μs bei Raumtemperatur bis zu 26 μs bei T = 16 K^[21] angegeben wurden, konnte im Fall der Nanoteilchen bei keiner Temperatur detektiert werden (vgl. *undotierte* Nanoteilchen, Kap. 3.3.). Bei den YVO₄:Eu-Nanokristalliten erfolgt somit die Anregung der VO₄³⁻-Wirtsgittergruppen stets im Zeitrahmen des verwendeten Laserpulses (FWHM = 15 ns).

Ähnliches gilt für die Anregung der Eu³⁺-Dotierungsionen in den Nanoteilchen. Der größte Teil der durch Energietransfer vom Vanadat-Wirtsgitter auf die Europium-Ionen übertragenen Energie endet nach der sehr schnellen, strahlungslosen Relaxationskaskade beim ⁵D₁-Niveau der Eu³⁺-Ionen. Während für dieses Eu³⁺-⁵D₁-Energieniveau Anstiegszeiten („rise times“) beim Makrokristall zwischen 6 – 14 μs^[21] im Temperaturbereich ≤ 298 K gefunden wurden, sind diese bei den Nanokristalliten entweder auf die Zeitskala der Laserpuls-Anregung beschränkt (≤ 15 ns bei Raumtemperatur, *Abb. 4.11.*) oder auf alle Fälle dennoch sehr viel kürzer als beim Festkörper (< 0.8 μs bei T = 18 K, *Abb. 4.12. oben*). Die Schnelligkeit dieser Energieübertragung VO₄³⁻ → Eu³⁺ impliziert, dass die Energie einer angeregten VO₄³⁻-Einheit

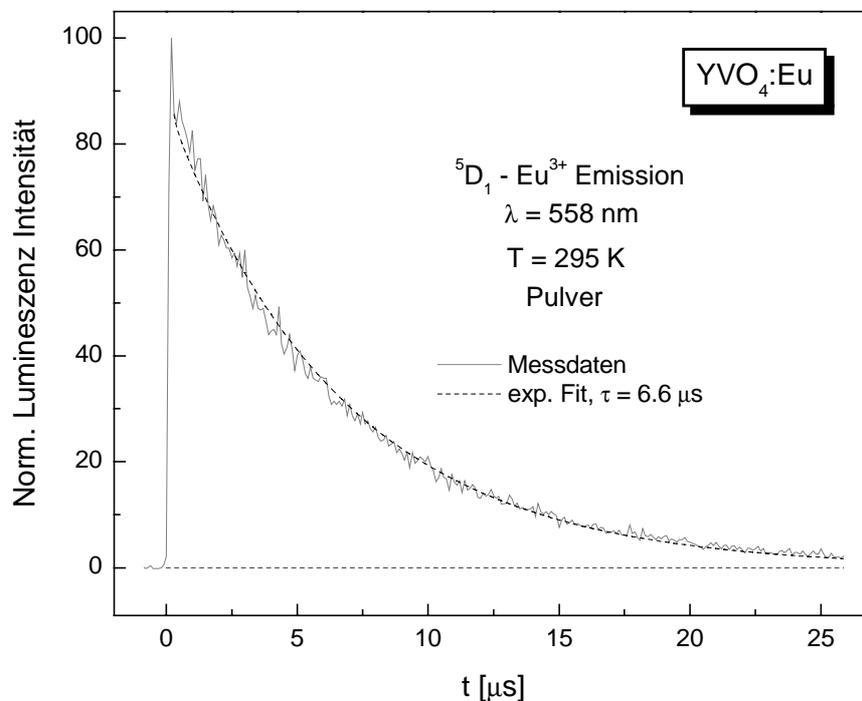


Abb. 4.11.: Zeitabhängige Lumineszenz-Emission des ⁵D₁-Niveaus der Eu³⁺-Ionen in YVO₄:Eu-Nanokristalliten bei Raumtemperatur.

im Wesentlichen nur auf ein direkt benachbartes Eu^{3+} -Ion übertragen wird. Beim Festkörper hingegen kann der Energietransfer via VO_4^{3-} -Gruppen einen Transport der Anregungsenergie auch zu entfernteren Lumineszenz-Zentren bewirken.^[21]

Schnelle Energieübertragung $VO_4^{3-} \rightarrow Eu^{3+}$

Wenn man die Anstiegszeit von $\leq 0.8 \mu s$ mit der Lumineszenz-Lebensdauer der 5D_1 -Emission vergleicht, so findet man, dass der Energietransfer $VO_4^{3-} \rightarrow Eu^{3+}$ in etwa um den Faktor 10^4 schneller erfolgt als der Zerfall des 5D_1 -Niveaus. Bei Raumtemperatur beträgt $\tau({}^5D_1) = 6.6 \mu s$ (Abb. 4.13.), was dem Wert beim Makrokristall entspricht^[20, 21], bei $T = 18 K$ ist die Lebensdauer noch etwas länger (beim Festkörper wurden hier sogar fast $100 \mu s$ angegeben^[ebenda]).

Dies führt zu der wichtigen Schlussfolgerung (I), dass in den $YV_{1-x}P_xO_4:Eu$ -Nanokristalliten die Lumineszenz-Kinetiken der VO_4^{3-} -Gruppen und der Eu^{3+} -Ionen *separat* behandelt werden können. Die Anregung der VO_4^{3-} -Wirtsgittergruppen erfolgt unmittelbar während des Laserpulses ($\leq 15 ns$); die Energieübertragung $VO_4^{3-} \rightarrow Eu^{3+}$ findet im Zeitrahmen $< 0.8 \mu s$ nach der Anregung durch den Laserpuls statt. Letztere ist damit auf einer anderen Zeitskala einzuordnen als die nachfolgend beobachtete Lumineszenz-Emission der Eu^{3+} -Ionen, die etwa zehn mal langsamer ist und im Mikrosekunden-Bereich liegt. Durch die getrennte Untersuchung der Lumineszenz-Kinetiken von VO_4^{3-} -Gruppen und Eu^{3+} -Ionen ist somit eine gezielte Eingrenzung der an der Löschung der Quantenausbeute in den Nanoteilchen beteiligten Prozesse möglich.

Überlagerung von Vanadat- und Europium-Lumineszenzemission

Für die Messung der Eu^{3+} - 5D_1 -Emission der Nanoteilchen ergibt sich die Schwierigkeit einer Überlagerung mit der VO_4^{3-} -Emission bei der Detektions-Wellenlänge $\lambda = 558 nm$. Wie anhand der statischen Lumineszenzemissions-Spektren (vgl. Kap. 4.1. und 4.4.1.) ersichtlich, erstreckt sich der niederenergetische Ausläufer der breiten Vanadat-Emissionsbande deutlich über $550 nm$ hinaus. Man kommt somit nicht umhin, bei $\lambda = 558 nm$ sowohl das 5D_1 -Signal des Eu^{3+} -Ions als auch das von der VO_4^{3-} -Gruppe emittierte Signal zu detektieren.

Bei Raumtemperatur ergibt sich im Fall der $YVO_4:Eu$ -Probe aufgrund der relativen Intensitätsverhältnisse bzw. der stark unterschiedlichen Lumineszenz-Lebensdauern kaum ein Problem aus dieser Überlagerung. Mit sinkender Temperatur ändern sich jedoch vor Allem die relativen Intensitätsverhältnisse (vgl. Kap. 4.4.1., Abb. 4.23.), wodurch die Messung der

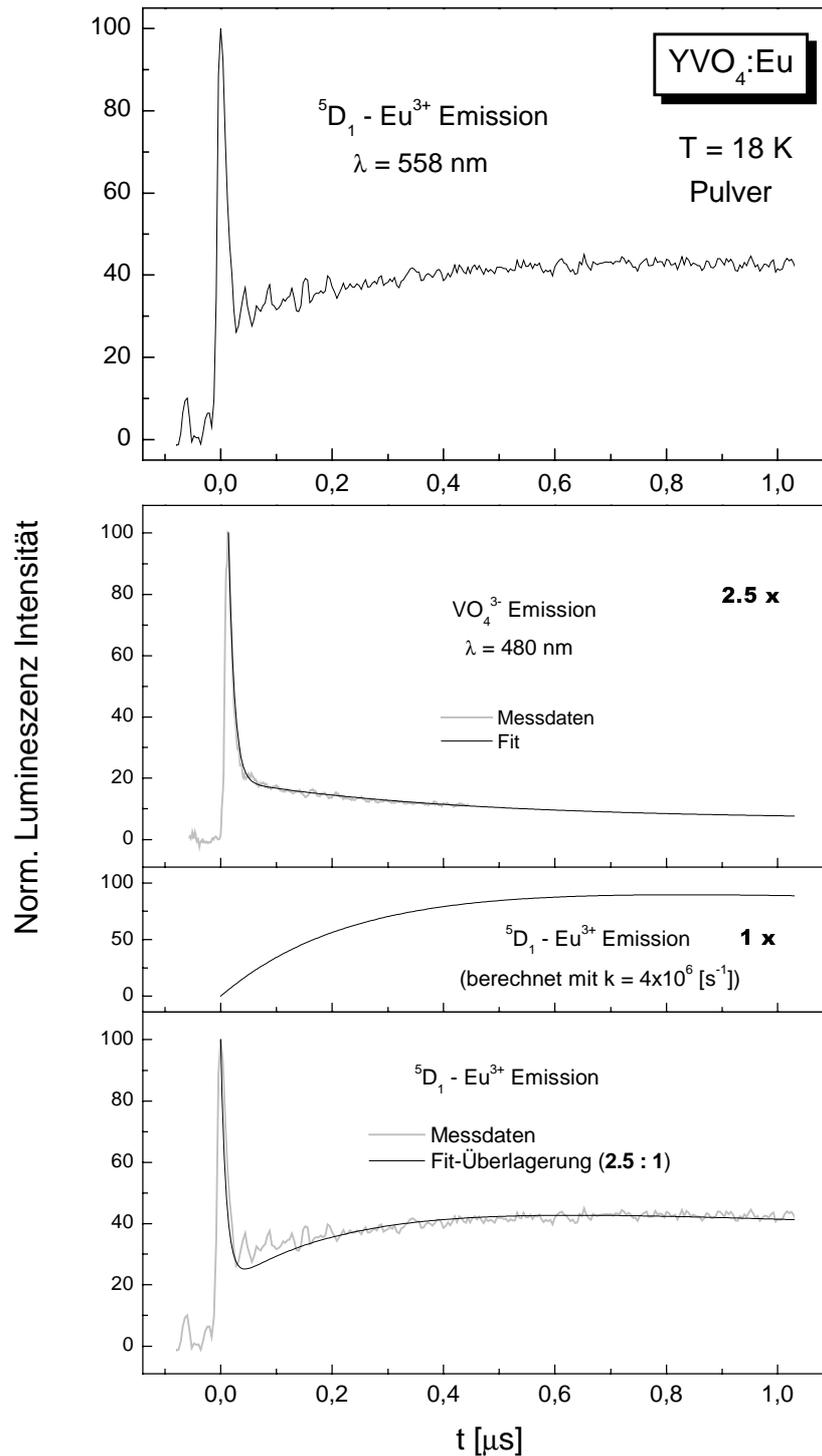


Abb. 4.12.: Oben: Zeitabhängiger Anstieg der Lumineszenz-Intensität des Eu^{3+} - ${}^5\text{D}_1$ -Niveaus in $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ -Nanokristalliten bei $T = 18 \text{ K}$. Unten: (i) Zeitabhängige VO_4^{3-} -Emission bei $T = 18 \text{ K}$, gemessen und berechnet; (ii) Zeitabhängige Eu^{3+} - ${}^5\text{D}_1$ -Emission bei $T = 18 \text{ K}$, berechnet; (iii) Überlagerung der Emissionskinetiken, Messung und Simulation.

5D_1 -Emission zunehmend durch die VO_4^{3-} -Emission gestört wird.[†] Die bei der 5D_1 -Kinetik bei $T = 18\text{ K}$ beobachtete, sehr schnelle Komponente im Zeitintervall $0 - 50\text{ ns}$ ist somit auf den Einfluss der VO_4^{3-} -Kinetik zurückzuführen, was gut durch eine rechnerische Simulation der Überlagerung demonstriert werden kann (Abb. 4.12. unten). Dazu wurde der bei 480 nm gemessene, zeitabhängige Verlauf der VO_4^{3-} -Emission so mit dem aus den Messdaten der 5D_1 -Kinetik abgeleiteten Anstieg der 5D_1 -Emission gewichtet, dass das relative Intensitätsverhältnis mit dem im statischen Lumineszenzemissions-Spektrum Beobachteten (vgl. Abb. 4.23.) in Einklang ist ($2.5 : 1$).

Intramolekularer Energietransfer bei Eu^{3+} -Ionen

Die separate Betrachtung der Lumineszenz der VO_4^{3-} -Gruppen und der Eu^{3+} -Ionen erweist sich bereits bei der Analyse der bei Raumtemperatur für die Nanoteilchen gemessenen Kinetiken als äußerst aufschlussreich. Der zeitabhängige Anstieg der 5D_0 -Lumineszenz-Intensität der Eu^{3+} -Ionen ist in Abb. 4.13., der entsprechende Zerfall in Abb. 4.14. dargestellt. Da die Zeitkonstante des 5D_0 -Anstiegs ($6.6\text{ }\mu\text{s}$) identisch mit derjenigen des 5D_1 -Zerfalls ist (vgl. Abb. 4.11.), wird folglich das 5D_0 -Niveau der Europiumionen vom 5D_1 -Niveau aus populiert^{††} (analog zum Makrokristall, bei dem für diese Energieübertragung $\tau = 9.1\text{ }\mu\text{s}$ gefunden wurde^[21]).

Die Lebensdauer des 5D_0 -Niveaus liegt mit $\tau \approx 740\text{ }\mu\text{s}$ in der Größenordnung des vom Festkörper bekannten Wertes, $\tau \approx 500\text{ }\mu\text{s}$.^[ebenda] Von anderen Autoren wurde bei sehr ähnlich synthetisierten $YVO_4:Eu$ -Nanoteilchen eine Lumineszenz-Lebensdauer bei Raumtemperatur von $\tau \approx 400\text{ }\mu\text{s}$ für das 5D_0 -Niveau des Europiums gefunden.^[15]

Schneller Anstieg der Eu^{3+} -Lumineszenz-Intensität des 5D_0 -Energieniveaus

Einen sehr schnellen Anstieg beobachtet man auch bei der Lumineszenz-Intensität des 5D_0 -Energieniveaus der Eu^{3+} -Ionen; er beträgt etwa 25% der maximalen Intensität (Abb. 4.13.). Die Ursache hierfür konnte nicht zweifelsfrei geklärt werden. Es ist nicht auszuschlies-

[†] Darüber hinaus wird das hier beschriebene Problem der Überlagerung von Vanadat- und Europium-Emission für nanokristalline $YV_{1-x}P_xO_4:Eu$ -Proben mit ansteigendem P-Gehalt zunehmend relevant, da sich die relativen Intensitäten schon bei Raumtemperatur zugunsten der Vanadatgruppe verschieben (vgl. Kap. 4.4.1.). Die Messung der Zerfallskinetiken des Eu^{3+} - 5D_1 -Niveaus konnte aus diesem Grund nur für die „konzentrierte“ $YVO_4:Eu$ -Probe sinnvoll analysiert werden.

^{††} Vgl. dazu auch das Schema in Kapitel 4.3.1., Abb. 4.10.

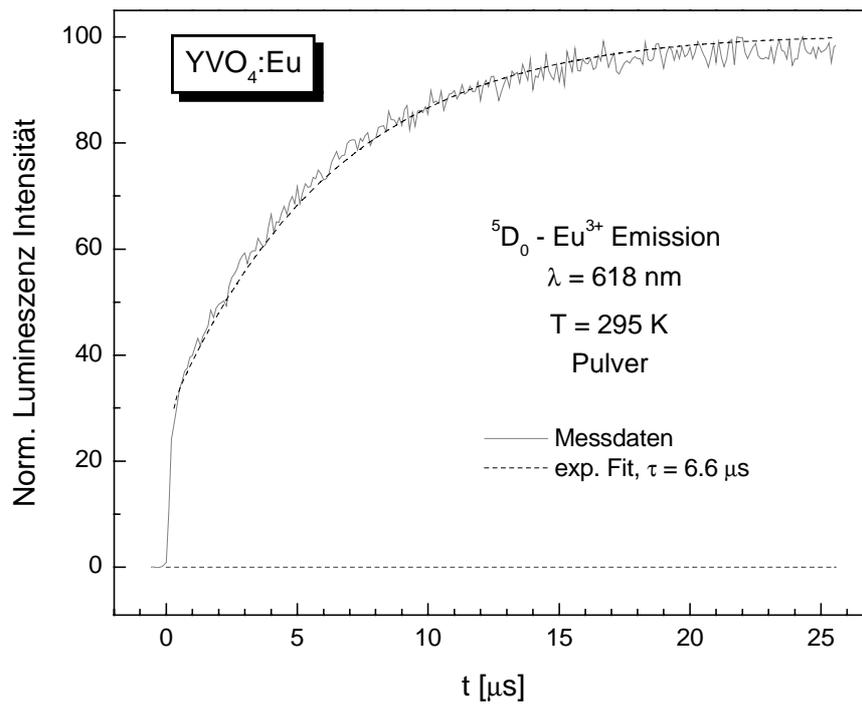


Abb. 4.13.: Zeitabhängiger Anstieg der $^5\text{D}_0$ -Lumineszenz-Intensität des Eu^{3+} -Ions in $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ -Nanokristalliten bei Raumtemperatur.

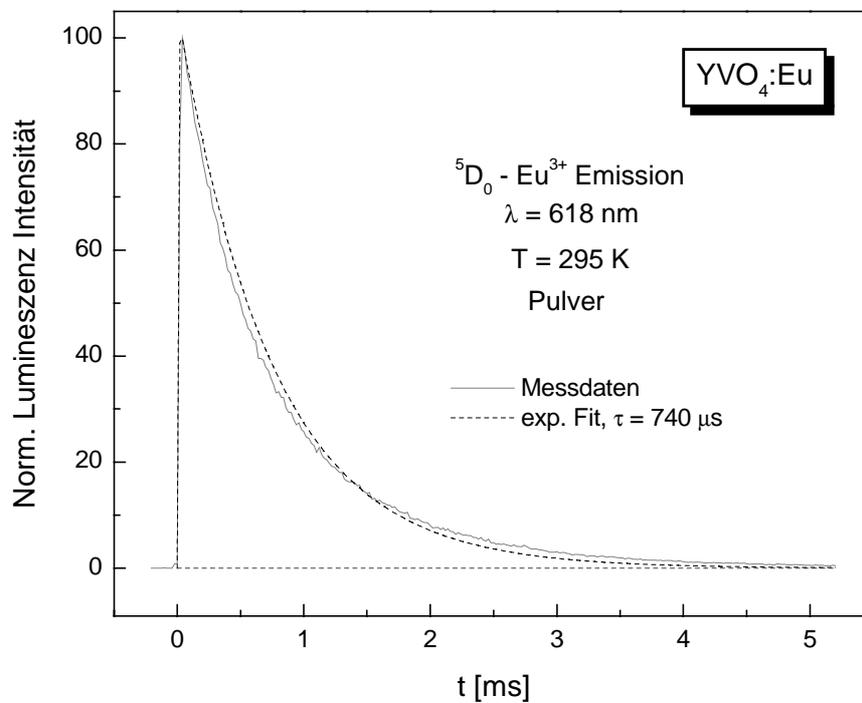


Abb. 4.14.: Zeitabhängiger Zerfall der $^5\text{D}_0$ -Lumineszenz-Intensität des Eu^{3+} -Ions in $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ -Nanokristalliten bei Raumtemperatur.

sen, dass alle in den Europium-Kinetiken beobachteten *sehr schnellen* Effekte auf eine Überlagerung durch die Ausläufer der Vanadatmission bei der Detektions-Wellenlänge zurückzuführen sind (wie am Beispiel des 5D_1 -Niveaus in *Abb. 4.12.* dargelegt). Dies konnte durch Simulationsrechnungen demonstriert werden.

Solche Simulationsrechnungen zeigten jedoch auch, dass eine Art „Kurzschluss-Mechanismus“ (wie z. B. die für Europiumionen bekannte „Cross-Relaxation“^[11]) als Erklärung in Frage kommt, wenn man annimmt, dass dieser sehr schnelle Prozess aus strukturellen Gründen nur für eben ca. 25% der Europiumatome aktiv ist. In Kapitel 4.4.3. (s. dort, *Abb. 4.30.*) präsentierte Messergebnisse von undotierten und Eu^{3+} -dotierten Nanoteilchen stützen diese Interpretation. (Auch in der Literatur wurde – im Fall von Eu^{3+} -dotierten Y_2O_3 -Nanoteilchen – argumentiert, dass z. B. die Nähe zur Oberfläche *für nur einen Teil der Europiumionen* eine Änderung der Emissionskinetik bewirken kann.^[16])

Dabei könnte dieser 25%-Anteil der Anregungsenergie entweder direkt vom Vanadat-Wirtsgitter auf das 5D_0 -Niveau des Europiums übertragen werden oder sehr kurzzeitig im 5D_1 -Niveau zwischengespeichert werden. Letztere Situation könnte auch die in den zeitabhängigen Lumineszenz-Messungen der Eu^{3+} - 5D_1 -Emission auftretende, bei höheren Temperaturen aber nur sehr schwach ausgeprägte „Nanosekunden-Komponente“ (vgl. *Abb. 4.11.*) in zufrieden stellender Weise erklären.

Eu³⁺-Lumineszenz-Kinetiken: Einfluss von Zusammensetzung und Temperatur

Die Lumineszenzemission (Abklingkurven) des 5D_0 -Energieniveaus der Eu^{3+} -Ionen in $YV_{1-x}P_xO_4:Eu$ -Nanoteilchen ist in *Abb. 4.15.* für die Zusammensetzungen $x = 0$ und $x = 0.95$ in Abhängigkeit von der Temperatur wiedergegeben, die entsprechenden Anstiege der Emissions-Intensität sind für Raumtemperatur in *Abb. 4.16.* und für tiefe Temperatur in *Abb. 4.17.* präsentiert.

Bei Raumtemperatur sind die Abklingkurven der Eu^{3+} - 5D_0 -Emission für verschiedene Zusammensetzungen identisch und ändern sich auch mit der Temperatur nur sehr wenig (*Abb. 4.15.*). Somit wirkt sich der Energietransfer über benachbarte VO_4^{3-} -Gruppen, der bei Raumtemperatur in der „konzentrierten“ Probe, $x = 0$, aktiv ist (vgl. Kap. 3.3.), praktisch nicht auf die Lumineszenzemission des Europiums aus. Diese Feststellung wird bestätigt durch die bei

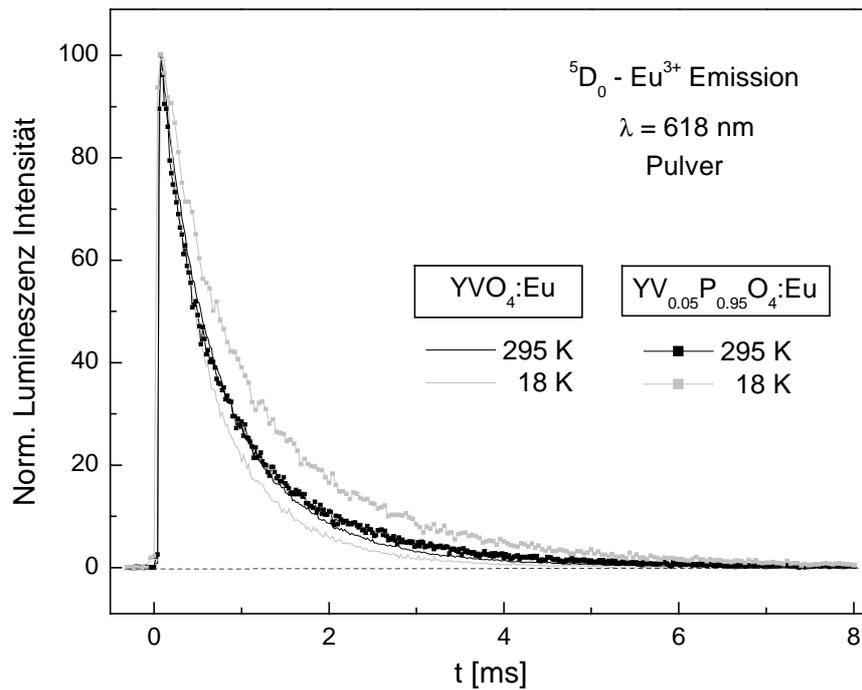


Abb. 4.15.: Abklingkurven des $^5\text{D}_0$ -Energieniveaus der Eu^{3+} -Ionen in $\text{YV}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4:\text{Eu}$ -Nanokristalliten für verschiedene Zusammensetzungen und Temperaturen.

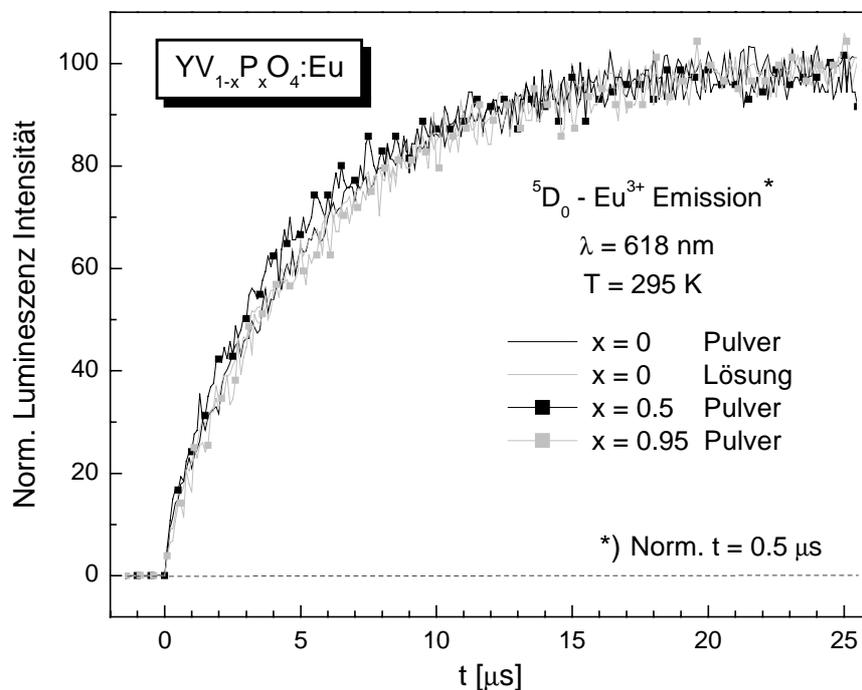


Abb. 4.16.: Anstiege der Emissions-Intensität des $^5\text{D}_0$ -Energieniveaus der Eu^{3+} -Ionen in $\text{YV}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4:\text{Eu}$ -Nanokristalliten bei Raumtemperatur für verschiedene Zusammensetzungen.

Raumtemperatur entsprechend identischen Anstiege der Lumineszenz-Intensität der Eu^{3+} - 5D_0 -Emission von Proben verschiedener Zusammensetzungen (Abb. 4.16.).

Lediglich bei tiefer Temperatur ($T = 18\text{ K}$) beobachtet man im Fall der $YVO_4:Eu$ -Probe einen geringfügig langsameren Anstieg des 5D_0 -Energieniveaus (Abb. 4.17.). Diese gegenüber dem Raumtemperatur-Wert ($6.6\ \mu\text{s}$) längere Anstiegszeit von ca. $8.0\ \mu\text{s}$ bei $T = 18\text{ K}$ geht mit einer etwas verlängerten Lebensdauer der Lumineszenzemission des 5D_1 -Energieniveaus der Eu^{3+} -Ionen bei dieser Temperatur einher. Damit bleibt das bei Raumtemperatur nachgewiesene Modell, demzufolge das 5D_0 -Energieniveau der Europiumionen vom 5D_1 -Niveau aus populiert wird, auch bei tiefer Temperatur qualitativ unverändert erhalten, während die quantitativen Änderungen als vergleichsweise gering einzustufen sind.

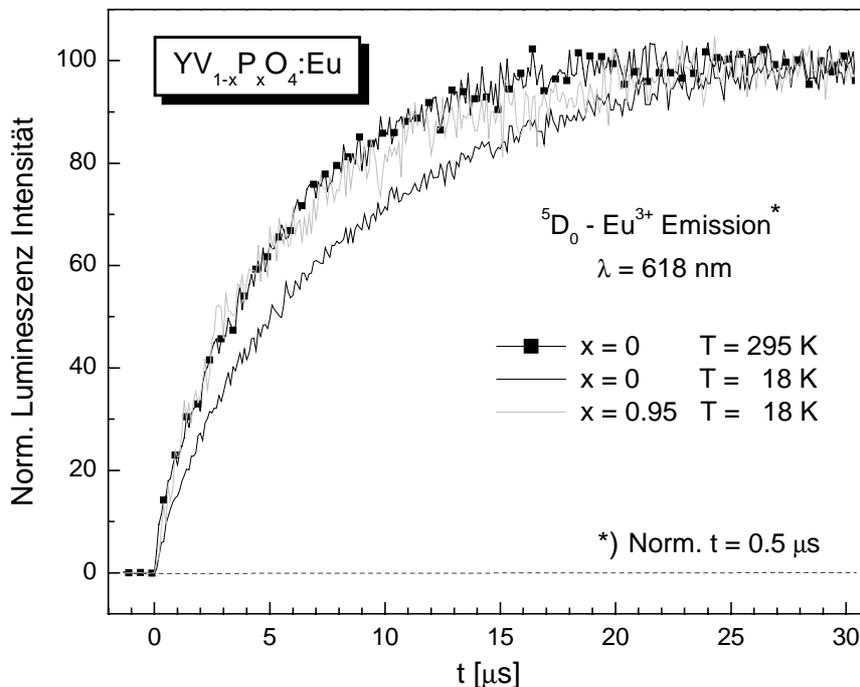


Abb. 4.17.: Anstiege der Emissions-Intensität des 5D_0 -Energieniveaus der Eu^{3+} -Ionen in $YV_{1-x}P_xO_4:Eu$ -Nanokristalliten für verschiedene Zusammensetzungen und Temperaturen.

Eu³⁺-Lumineszenz-Kinetiken: Einfluss des umgebenden Mediums

Wirkt sich das umgebende Medium auf die Lumineszenzemission der in das Wirtskristallgitter eingebauten Eu^{3+} -Dotierungionen aus? Dies ist nicht der Fall, wie aus Abb. 4.18.

zweifelsfrei hervorgeht, in der die Lumineszenzemission vom 5D_0 -Energieniveau des Eu^{3+} -Ions für verschiedene umgebende Medien miteinander verglichen wird.

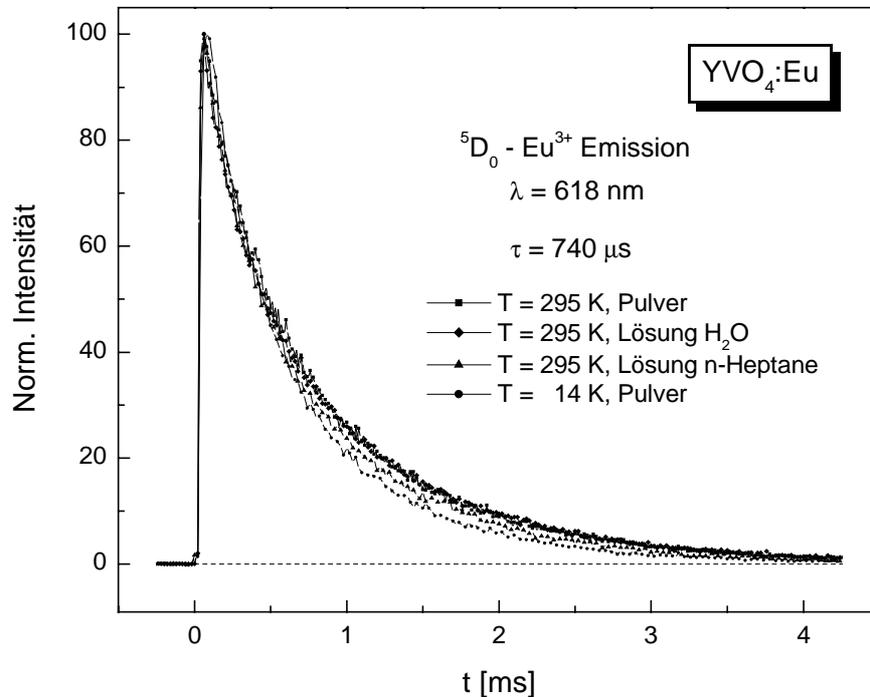


Abb. 4.18.: Zeitaufgelöste Lumineszenzemission des 5D_0 -Energieniveaus der Eu^{3+} -Ionen in $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ -Nanokristalliten in Abhängigkeit verschiedener umgebender Medien.

Lumineszenz-Quantenausbeute: Schlussfolgerung für $\text{YV}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4:\text{Eu}$ -Nanokristallite

Die Lumineszenz-Kinetiken des 5D_0 -Energieniveaus der Eu^{3+} -Ionen weisen nur eine sehr geringe Abhängigkeit von der Zusammensetzung, Temperatur und dem umgebendem Medium auf. Der hier für die Lumineszenz-Lebensdauer bestimmte Wert von $\tau \approx 740 \mu\text{s}$ ist im Einklang mit der beim makrokristallinen Festkörper beobachteten langen Lebensdauer der Eu^{3+} - 5D_0 -Emission.^[21] Folglich ist festzustellen, dass bei den $\text{YV}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4:\text{Eu}$ -Nanokristalliten *keine zusätzliche* Entvölkerung des 5D_0 -Energieniveaus der Europiumionen stattfindet, etwa durch Energietransfer zu „Killerzentren“ (Löschzentren).

Damit liegt bei den $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ -Nanokristalliten die Situation vor, dass die Lebensdauern der Lumineszenz-Emission der Eu^{3+} -Ionen (vom 5D_1 - bzw. 5D_0 -Niveau ausgehend) bei Raumtemperatur den Werten des Festkörpers entsprechen, während man gleichzeitig eine im

Vergleich zum Festkörper-Material auf etwa ein Fünftel reduzierte Lumineszenz-Quantenausbeute beobachtet (15% gegenüber 69%). Daraus ist die zweite wichtige Schlussfolgerung (II) zu ziehen, dass die Verluste der Anregungsenergie durch Löschung des angeregten VO_4^{3-} -Zustands entstehen. Dies sollte sich in den Lumineszenz-Kinetiken der Vanadat-Emission niederschlagen, die daher in den Abschnitten 4.4.2. und 4.4.3. eingehend diskutiert wird.

Inwieweit dem Transport der Anregungsenergie über benachbarte Vanadatgruppen, d. h. dem *Energietransfer via VO_4^{3-} -Gruppen*, bei der Frage der Quantenausbeute eine Bedeutung zukommt, wird im folgenden Kapitel 4.4.1. untersucht. Aufgrund des großen Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen in den Nanoteilchen ist zu berücksichtigen, dass ein erheblicher Teil der Anregungsenergie zu Gitterfehlstellen an der Partikeloberfläche anstatt zu den eingebauten Europiumionen transportiert werden könnte.

4.4. Lumineszenz-Quantenausbeute der $YV_{1-x}P_xO_4:Eu$ -Nanokristallite

4.4.1. Energietransfer via VO_4^{3-} -Gruppen

Zu den wesentlichen Unterschieden zwischen dem makrokristallinen Festkörper und den nanokristallinen Partikeln gehören die bei Raumtemperatur gemessenen Werte der Lumineszenz-Quantenausbeute. In der vorliegenden Arbeit wird daher vor Allem die Frage untersucht, wodurch die Absenkung der Quantenausbeute von 69% beim Makrokristall^[17] auf etwa ein Fünftel (ca. 15%) bei den Nanokristalliten hervorgerufen wird.

Die im Eu^{3+} -dotierten $YV_{1-x}P_xO_4$ -System stark gelöschte VO_4^{3-} -Lumineszenzemission kann dennoch bei Raumtemperatur beobachtet werden, wenn man die VO_4^{3-} -Gruppen sukzessive durch PO_4^{3-} -Einheiten substituiert. Für das makrokristalline System wurde berichtet, dass für Zusammensetzungen mit $x > 0.8$ die Quantenausbeute der Eu^{3+} -Emission zugunsten der einsetzenden, blauen VO_4^{3-} -Emission abnimmt.^[2] Bei den Nanopartikeln ist diese Abhängigkeit der Lumineszenz-Emission von der Zusammensetzung schon für kleinere x -Werte ($x \geq 0.5$) effektiv (Abb. 4.19.).

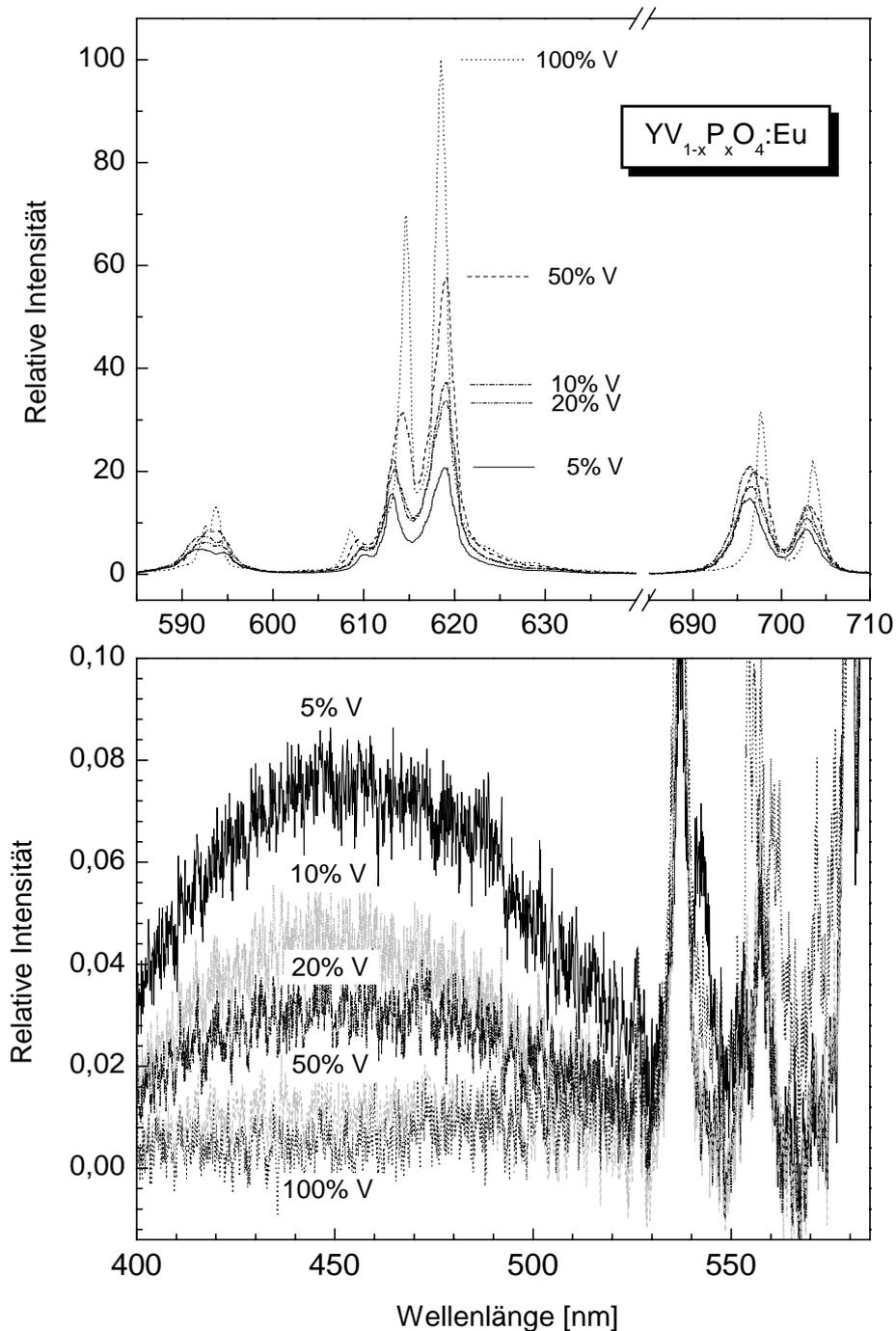


Abb. 4.19.: Lumineszenzemissions-Spektrum kolloidaler Lösungen von $YV_{1-x}P_xO_4:Eu$ -Nanokristalliten bei Raumtemperatur ($\lambda_{ex} = 310$ nm).

Während die Quantenausbeute des Europiums beim Übergang vom $YVO_4:Eu$ zur $YV_{0.5}P_{0.95}O_4:Eu$ -Probe etwa um den Faktor ,2' abnimmt, steigt die Quantenausbeute des Vanadats in gleicher Richtung etwa um das 10-fache (Abb. 4.20.). Es ist also festzustellen,

dass die Lumineszenz-Quantenausbeute der Eu^{3+} -Emission mit zunehmendem VO_4^{3-} -Gehalt ansteigt, wobei alle hier präparierten Proben die gleiche Menge an Europiumionen enthalten (5 mol-% Einwaage). Dies ist zunächst als Hinweis darauf zu verstehen, dass eine räumlich enge Nachbarschaft von Eu^{3+} -Ionen und VO_4^{3-} -Gruppen in der YPO_4 -Matrix die Energieübertragung vom Vanadat zum Europium begünstigt.

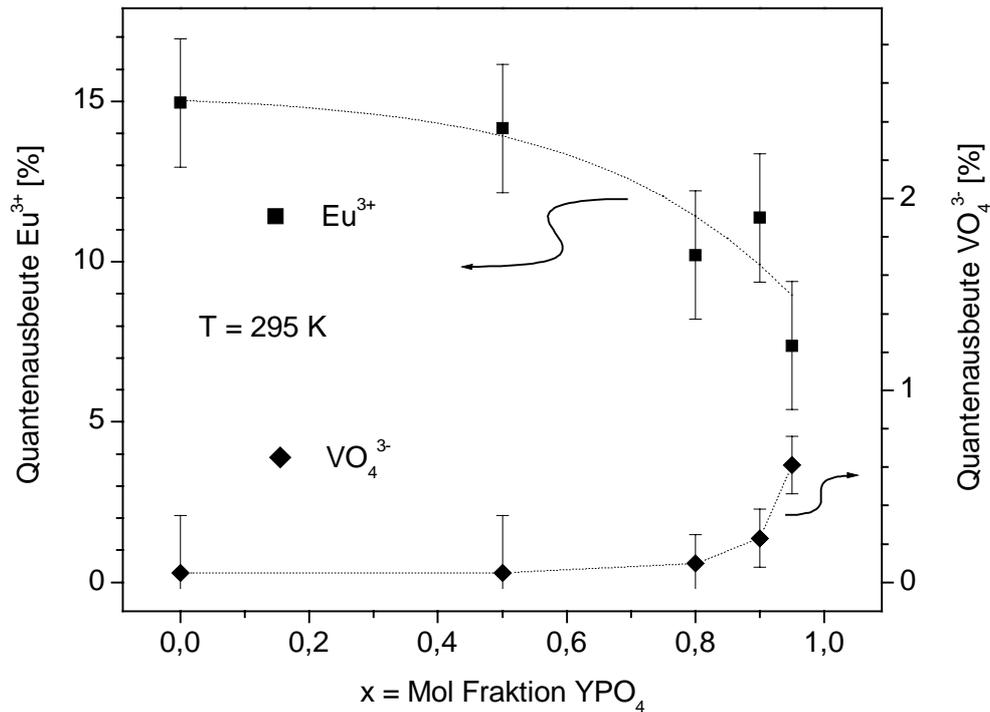


Abb. 4.20.: Lumineszenz-Quantenausbeute der VO_4^{3-} - und Eu^{3+} -Emission in kolloidalen Lösungen von $YV_{1-x}P_xO_4:Eu$ -Nanokristalliten bei RT.

Lumineszenz-Emission der VO_4^{3-} -Gruppen: Mögliche Lösprozesse

Die Abnahme der VO_4^{3-} -Lumineszenz-Emission bei zunehmendem Gehalt an Vanadat-Einheiten im Kristallgitter kann zwei unterschiedliche Ursachen haben:

- (i) Ein Energietransfer über benachbarte VO_4^{3-} -Gruppen könnte diese Löschung bei den „konzentrierten“ Proben durch Übertragung von Anregungsenergie auf „Killerzentren“ bewirken.
- (ii) Alternativ könnte die verstärkte Löschung des angeregten VO_4^{3-} -Zustands durch eine effizientere Energie-Übertragung auf die Eu^{3+} -Ionen verursacht sein, was

zudem die gleichzeitig ansteigende Lumineszenz-Emission der Europiumionen erklären würde. Ein solcher effizienterer Energietransfer $VO_4^{3-} \rightarrow Eu^{3+}$ wäre entweder auf Energietransfer via VO_4^{3-} -Gruppen oder auf die statistisch häufigere enge Nachbarschaft beider Ionen im Kristallgitter zurückzuführen.

Untersuchungen am makrokristallinen $YV_{1-x}P_xO_4:Eu$ -System haben gezeigt, dass die isolierte VO_4^{3-} -Gruppe ein effizientes Lumineszenz-Zentrum mit einer hohen Löschtemperatur ($T_q > 500$ K) darstellt.^[18] Die Löschung der Vanadat-Emission für Zusammensetzungen $x < 0.8$ wurde hier durch Energietransfer via VO_4^{3-} -Gruppen erklärt.^[2] Durch die „Verdünnung“ mit PO_4^{3-} -Einheiten wird dieser behindert oder ganz unterbunden, so dass die Anregungsenergie nicht mehr in jedem Fall zu einem Eu^{3+} -Dotierungсион transportiert wird, sondern die VO_4^{3-} -Gruppe z. T. selbst luminesziert.

Löschung der VO_4^{3-} -Emission: Energietransfer zu „Killerzentren“ oder zu Eu^{3+} -Ionen?

Die Frage, welcher der beiden o. a. Mechanismen die Lumineszenz-Emission der $YV_{1-x}P_xO_4:Eu$ -Nanokristallite kontrolliert, soll im Folgenden anhand des Einflusses der Temperatur geklärt werden. Da in den Nanoteilchen ein dem Festkörper-Material analoger, thermisch aktivierter Energietransfer via VO_4^{3-} -Gruppen effektiv ist (vgl. Kap. 3.3.), könnte ein Teil der Anregungsenergie zu Löschzentren transportiert werden, wo sie durch strahlungslose Rekombinationsprozesse verloren wird. Die mittlere Diffusionslänge der Exzitonen im $YVO_4:Eu$ -Makrokristall wurde mit $l = 8.8$ nm angegeben^[18], so dass Löschzentren (z. B. Gitterfehlstellen) an der Oberfläche der Nanoteilchen mittels des Energietransfers über die VO_4^{3-} -Einheiten leicht erreichbar sein sollten.

Von metallorganischen Europiumkomplexen weiß man, dass eine starke Löschung der Eu^{3+} -Lumineszenzemission auftritt, wenn H_2O -Moleküle an das zentrale Europiumatom gebunden sind.^[19] Da in den Eu^{3+} -Kinetiken keine Hinweise auf eine verstärkte Deaktivierung der angeregten Europiumionen zu finden waren (vgl. Kap. 4.3.2.), ist dieser Löschemechanismus – der z. B. durch Einbau von Hydroxylgruppen in das Kristallgitter während der hydrothermalen Synthese auftreten könnte – jedoch auszuschließen.

Aus den zeitaufgelösten Untersuchungen der VO_4^{3-} -Lumineszenzemission an den undotierten Nanoteilchen war die Temperatur-Abhängigkeit sowohl des Energietransfers via VO_4^{3-} -Gruppen (der mit sinkender Temperatur wegen der schwächeren thermischen Aktivierung

durch Phononen eingeschränkt und schließlich unterbunden wird) als auch der strahlungslosen Deaktivierung des angeregten VO_4^{3-} -Zustands ersichtlich (vgl. Kap. 3.3.). Im Fall der dotierten Nanokristallite stellt sich die Frage, ob die Wanderung der Exzitonen durch das Kristallgitter des $\text{YV}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$ -Wirtssystems (d. h. *Energietransfer via VO_4^{3-} -Gruppen*) nicht zu einer verstärkten Übertragung der Anregungsenergie vom Wirtsgitter auf die eingebauten Dotierungionen (d. h. *Energietransfer $\text{VO}_4^{3-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$*) führt. Eine Beurteilung dieser Fragestellung lässt sich zweckmäßigerweise anhand des Vergleichs der temperatur-abhängigen Lumineszenz-Quantenausbeute von VO_4^{3-} - bzw. Eu^{3+} -Emission vornehmen.

Temperatur-Abhängigkeit der Lumineszenz-Emission: „Verdünntes“ System

Betrachten wir zunächst das „verdünnte“ $\text{YV}_{0.05}\text{P}_{0.95}\text{O}_4$:Eu-System ($x = 0.95$), in dem ein Transport von Energie durch das Kristallgitter über die „isolierten“ VO_4^{3-} -Gruppen praktisch auszuschließen ist. Die *Abb. 4.21.* zeigt Lumineszenz-emissions-Spektren von $\text{YV}_{0.05}\text{P}_{0.95}\text{O}_4$:Eu-Nanoteilchen in Abhängigkeit von der Temperatur. Dargestellt sind die Emissionslinien der Eu^{3+} -Ionen (oben) bzw. die breite VO_4^{3-} -Emissionsbande (unten).

Die deutliche Zunahme der VO_4^{3-} -Lumineszenz-emission mit abnehmender Temperatur ist hier auf das „Ausfrieren“ strahlungsloser Rekombinationsprozesse zurückzuführen (da ein Energietransfer via VO_4^{3-} hin zu Löschzentren – als alternative Erklärung - praktisch nicht aktiv ist). Auf die Intensität der Eu^{3+} -Emission wirkt sich die Abnahme der strahlungslosen Rekombination mit tieferer Temperatur hingegen nicht aus (*Abb. 4.21.*, oben). Daraus ist zu schließen, dass der Energietransfer von den Vanadat-Gruppen auf die Europiumionen ($\text{VO}_4^{3-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$) *schneller* als die strahlungslose Deaktivierung des angeregten Vanadat-Zustands erfolgt. Dies impliziert, dass der Energietransfer $\text{VO}_4^{3-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ vor Allem zwischen *direkt* im Kristallgitter benachbarten VO_4^{3-} - und Eu^{3+} -Ionen stattfindet.

Diese Überlegungen führen zu der Vermutung, dass die in den Lumineszenz-Spektren beobachtete Vanadat-Emission im Wesentlichen von „vollständig isolierten“ VO_4^{3-} -Einheiten ausgeht, d. h. von solchen, die *weder* eine andere VO_4^{3-} -Gruppe *noch* ein Eu^{3+} -Ion als direkten Nachbarn besitzen. Tatsächlich wird diese Vermutung durch die bei tiefen Temperaturen beobachtete lange Lebensdauer der VO_4^{3-} -Lumineszenz-emission bestätigt ($\tau \geq 1.0 \mu\text{s}$). In Kapitel 4.4.2. wird dieser Zusammenhang ausführlich diskutiert. Zuvor wird im folgenden Abschnitt die Situation bei den „konzentrierten“ $\text{YV}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$ -Proben ($x \leq 0.9$) analysiert.

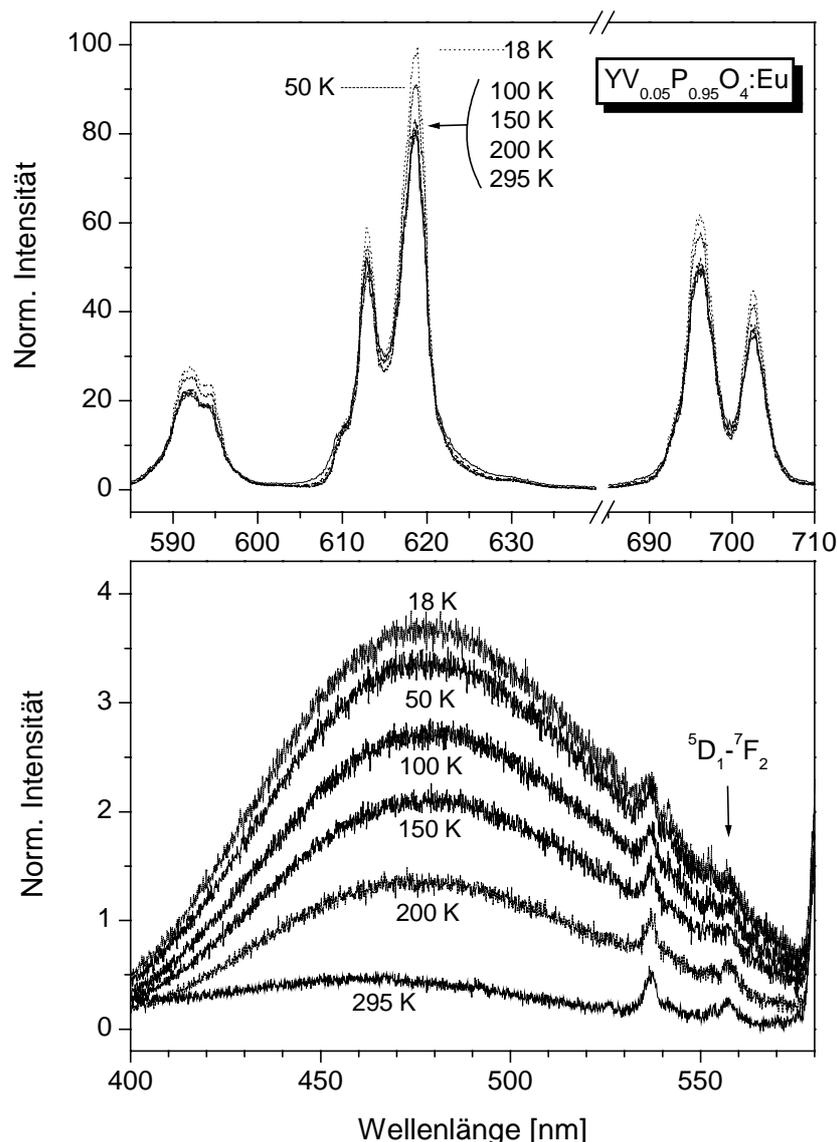


Abb. 4.21.: Lumineszenzemissions-Spektren von $YV_{0.05}P_{0.95}O_4:Eu$ -Nanokristalliten in Abhängigkeit von der Temperatur, gemessen an einer Pulverprobe.

Temperatur-Abhängigkeit der Lumineszenz-Emission: „Konzentrierte“ Systeme

Mit steigendem Gehalt an VO_4^{3-} in den $YV_{1-x}P_xO_4:Eu$ -Nanoteilchen wird der Energietransfer über benachbarte Vanadat-Gruppen bei höheren Temperaturen (\rightarrow thermische Aktivierung der Exzitonen-Wanderung) zunehmend möglich. Die Abb. 4.22. und 4.23. geben die Lumineszenzemissions-Spektren von $YV_{1-x}P_xO_4:Eu$ -Nanokristalliten der Zusammensetzungen $x = 0.8$ und $x = 0$ in Abhängigkeit von der Temperatur wieder. Im oberen Teil sind jeweils die Eu^{3+} -Emissionslinien dargestellt, im unteren Teil die VO_4^{3-} -Emissionsbande. Die

für die Zusammensetzung $x = 0.5$ gemessenen Spektren ergaben sehr ähnliche Resultate wie die für die $YVO_4:Eu$ -Probe ($x = 1.0$) Beobachteten, dasselbe gilt für die Zusammensetzung $x = 0.9$ im Vergleich zur $YV_{0.2}P_{0.8}O_4:Eu$ -Probe ($x = 0.8$).

Bei allen diesen „konzentrierten“ Proben beobachtet man ebenfalls, wie bei den „verdünnten“ $YV_{0.05}P_{0.95}O_4:Eu$ -Nanokristalliten, eine Abnahme der Vanadat-Lumineszenzemission mit steigender Temperatur. Ab etwa 150 K ist diese Abnahme allerdings stärker ausgeprägt als bei

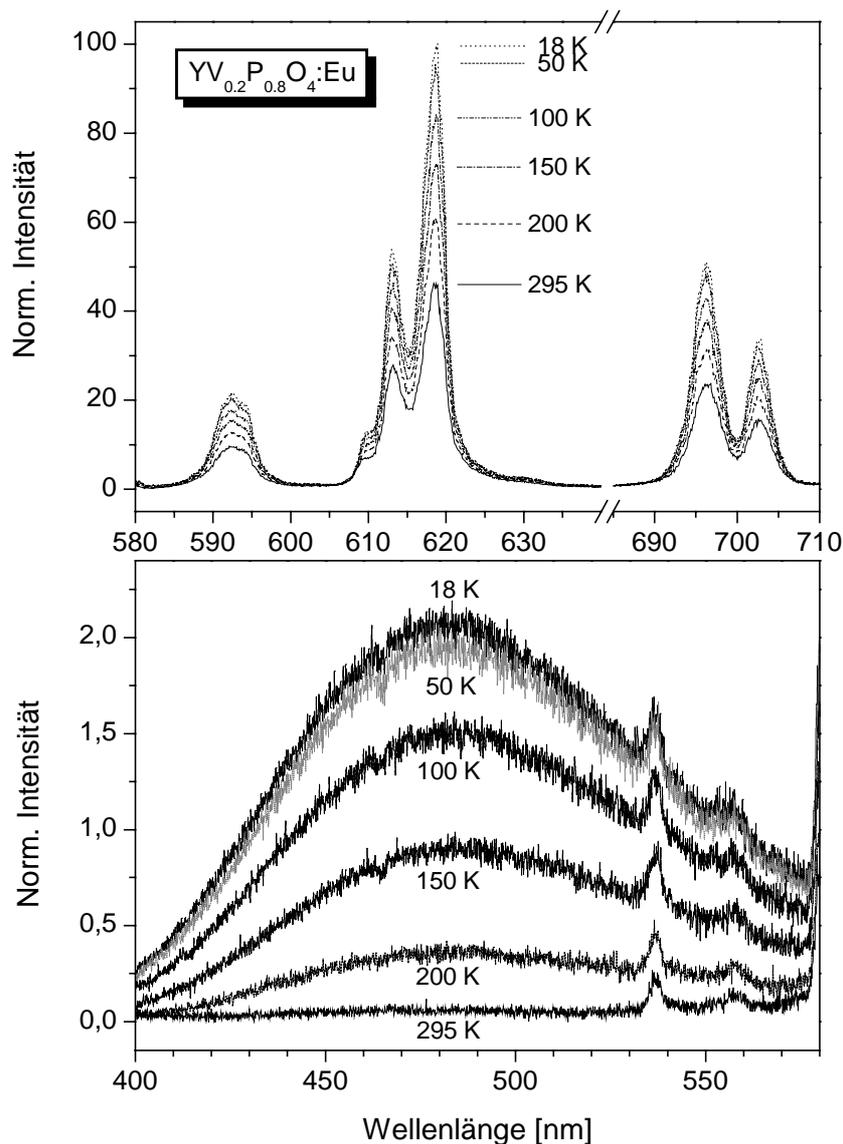


Abb. 4.22.: Lumineszenzemissions-Spektren von $YV_{0.2}P_{0.8}O_4:Eu$ -Nanokristalliten in Abhängigkeit von der Temperatur, gemessen an einer Pulverprobe.

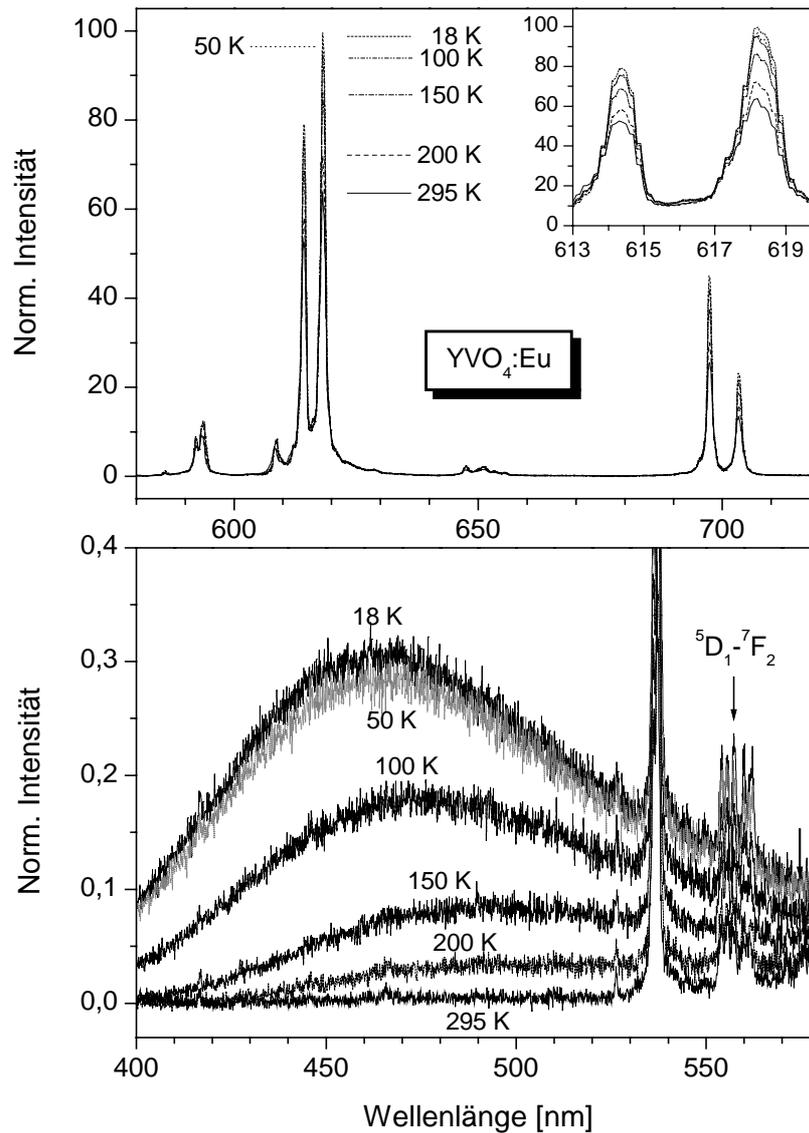


Abb. 4.23.: Lumineszenzemissions-Spektren von $YVO_4:Eu$ -Nanokristalliten in Abhängigkeit von der Temperatur, gemessen an einer Pulverprobe.

der „verdünnten“ $YV_{0.05}P_{0.95}O_4:Eu$ -Probe ($x = 0.95$). Dies geht zum einen aus der Temperatur-Abhängigkeit des relativen Anteils der VO_4^{3-} -Emission an der Gesamt-Quantenausbeute hervor, die in *Abb. 4.24.* in einheitlicher Normierung dargestellt ist. Zum anderen zeigt auch der direkte Vergleich der Lumineszenz-Quantenausbeute der VO_4^{3-} -Emission (vgl. Kap. 4.4.2., *Abb. 4.28.*), dass im Fall der „konzentrierten“ Zusammensetzungen im Temperaturbereich zwischen 150 – 200 K eine stärkere Löschung auftritt. Dieser Effekt kann durch das Einsetzen des thermisch aktivierten Energietransfers via VO_4^{3-} -Gruppen erklärt werden.

Demzufolge wird bei genügend hohen Temperaturen ein signifikanter Anteil der angeregten Vanadat-Gruppen als Folge dieses Energietransfers entvölkert.

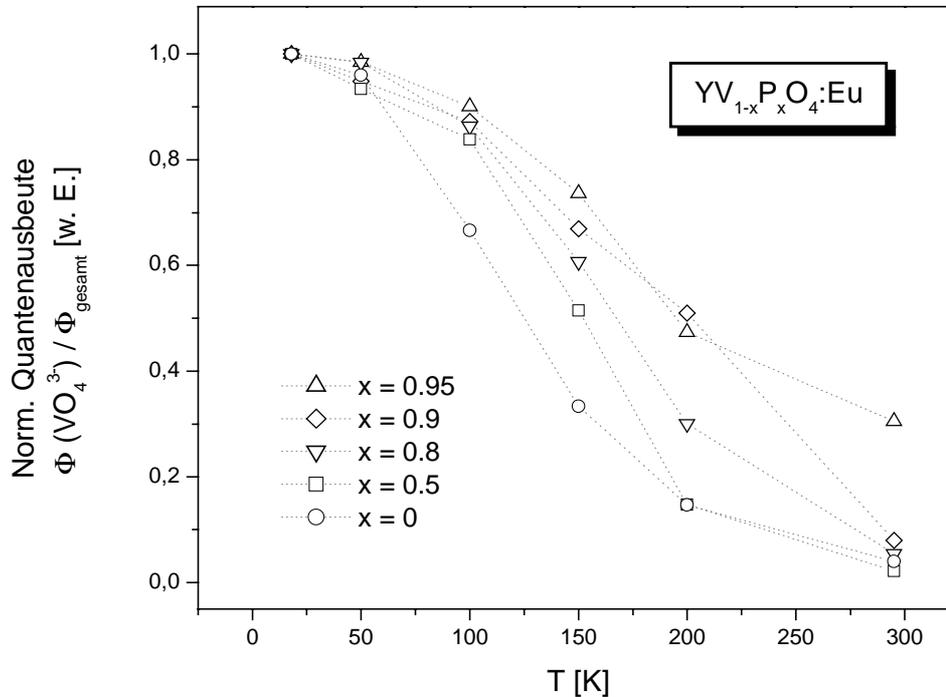


Abb. 4.24.: Anteil der Lumineszenz-Quantenausbeute der VO_4^{3-} -Gruppen an der gesamten Lumineszenz-Quantenausbeute von $YV_{1-x}P_xO_4:Eu$ -Nanokristalliten in Abhängigkeit von der Temperatur. Zur Normierung wurden die bei $T = 18\text{ K}$ verschiedenen Verhältnisse $\Phi(VO_4^{3-}) / \Phi_{\text{gesamt}}$ aller Proben jeweils auf den Wert ,1‘ gesetzt.

Energietransfer zu Lumineszenz- oder zu Löschzentren?

Hier nun ist auf die eingangs formulierte Frage zurückzukommen, ob nicht die Eu^{3+} -Ionen durch eine eventuell verstärkte Übertragung der Anregungsenergie vom Wirtsgitter auf die Aktivatorionen ($VO_4^{3-} \rightarrow Eu^{3+}$) als Folge des einsetzenden Energietransfers (via VO_4^{3-}) profitieren. Dazu ist die Entwicklung der Lumineszenz-Quantenausbeute der Eu^{3+} -Emission in Abhängigkeit von der Temperatur zu betrachten, die in Abb. 4.25. dargestellt ist.

Da die Energieübertragung $VO_4^{3-} \rightarrow Eu^{3+}$ von einer VO_4^{3-} -Gruppe des Wirtsgitters im Wesentlichen nur auf ein direkt benachbartes Eu^{3+} -Ion stattfindet (s. o.), ist im Fall der „isolierten“ VO_4^{3-} -Gruppen in der $YV_{0.05}P_{0.95}O_4:Eu$ -Probe ($x = 0.95$) eine Beeinflussung der

Eu^{3+} -Quantenausbeute bei keiner Temperatur zu erwarten: In der stark „verdünnten“ Probe findet kein Energietransfer über benachbarte Vanadat-Gruppen statt, so dass Anregungsenergie nicht zu den Eu^{3+} -Ionen transportiert werden kann, die nicht ohnehin direkt einer VO_4^{3-} -Einheit im Wirtskristall benachbart sind. Daher beobachtet man für die Probe von Nanoteilchen der Zusammensetzung $x = 0.95$ im untersuchten Temperaturbereich eine konstante Lumineszenz-Quantenausbeute der Eu^{3+} -Emission (Abb. 4.25.).

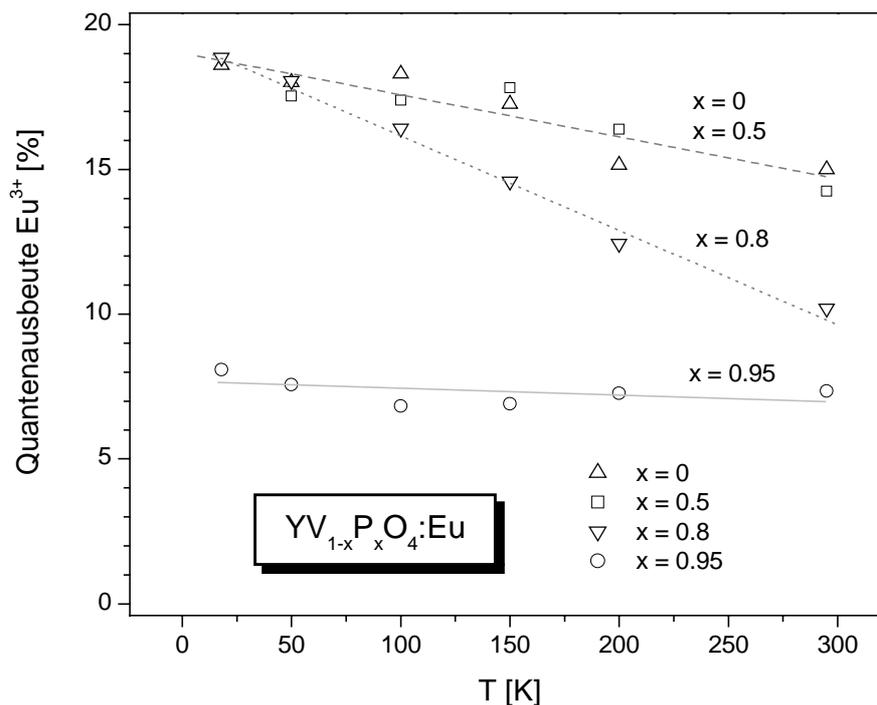


Abb. 4.25.: Entwicklung der Lumineszenz-Quantenausbeute der Eu^{3+} -Emission von $YV_{1-x}P_xO_4:Eu$ -Nanokristalliten in Abhängigkeit von der Temperatur.

Auffallend ist der einheitliche maximale Wert der Lumineszenz-Quantenausbeute der Eu^{3+} -Emission bei tiefer Temperatur (ca. 19% bei $T = 18$ K) für alle Zusammensetzungen mit höherer „Konzentration“ an VO_4^{3-} -Gruppen ($x \leq 0.8$, Abb. 4.25.). Dies ist durch die Tatsache zu erklären, dass für Proben dieser Zusammensetzungen praktisch jedes Eu^{3+} -Dotierungsion *mindestens* eine VO_4^{3-} -Gruppe als direkten Nachbarn im Kristallgitter hat.[†] Da die Energieübertragung $VO_4^{3-} \rightarrow Eu^{3+}$ bei tiefer Temperatur nicht durch Energietransfer oder strah-

[†] Es sei daran erinnert, dass der Dotierungsgrad an Eu^{3+} -Ionen in allen hier präparierten Nanoteilchen bei 5 mol-% liegt.

lungslose Prozesse beeinträchtigt ist, liegt hier somit der Fall der höchsten Lumineszenz-Quantenausbeute der Europiumemission vor.

Mit ansteigender Temperatur stellt man für die Eu^{3+} -Emission im Fall der „konzentrierten“ Zusammensetzungen eine Abnahme der Lumineszenz-Quantenausbeute fest (vgl. *Abb. 4.25.*). Obwohl die genaue Ursache dafür noch unklar ist, so bedeutet dies, dass der Energietransfer via VO_4^{3-} -Gruppen bei den Nanokristalliten *nicht* zu einer verstärkten Energieübertragung auf die Europium-Dotierungsionen führt. Beim Makromaterial wurde eben dieser Übertragungs-Mechanismus zur Erklärung der effizienten Eu^{3+} -Lumineszenzemission bei Raumtemperatur angeführt.^[18]

Weil die Messungen an der „verdünnten“ $YV_{0.05}P_{0.95}O_4:Eu$ -Probe ergeben haben, dass strahlungslose Prozesse so gut wie keinen Einfluss auf die Eu^{3+} -Quantenausbeute haben, ist die hier bei den „konzentrierten“ Zusammensetzungen gefundene teilweise Löschung der Europium-Emission dem Energietransfer via VO_4^{3-} -Gruppen zuzuschreiben. Es scheint somit, dass dieser Energietransfer im Fall der Nanokristallite eher zu einer verstärkten Übertragung von Anregungsenergie auf Löschzentren statt auf die Eu^{3+} -Dotierungsionen führt.

Die hier diskutierten Charakteristika der Lumineszenz-Emission der Nanoteilchen sollten sich auch in den Lumineszenz-Kinetiken bemerkbar machen. In Kapitel 4.3.2. wurde bereits herausgearbeitet, dass die Kinetiken der Eu^{3+} -Emission weitgehend unbeeinflusst von den Parametern Temperatur, Zusammensetzung und umgebendem Medium sind. Daher werden in den folgenden Abschnitten die Lumineszenz-Kinetiken der Vanadat-Emission untersucht: Abschnitt 4.4.2. behandelt die Einflüsse der Zusammensetzung, Temperatur und Dotierung mit Eu^{3+} -Ionen, Abschnitt 4.4.3. die Abhängigkeit vom umgebenden Medium.

4.4.2. Lumineszenz-Kinetiken der VO_4^{3-} -Emission

Während beim Makromaterial unabhängig von Temperatur oder Dotierung stets monoexponentielle Zerfälle für die VO_4^{3-} -Emission gefunden wurden^[20], so liegt bei den $YVO_4:Eu$ -Nanokristalliten bei Raumtemperatur ein multiexponentieller Verlauf vor. Das war bereits bei den undotierten nanokristallinen $YV_{1-x}P_xO_4$ -Proben gefunden und dort diskutiert worden (vgl. Kap. 3.3.). Die Lebensdauer beim Eu^{3+} -dotierten YVO_4 -Makrokristall beträgt bei Raum-

temperatur τ (VO_4^{3-}) $\approx 10 \mu s$ ^[21], was etwa ein bis zwei Größenordnungen langsamer ist, als man es für die Nanokristalle beobachtet.

Lumineszenz-Lebensdauern der VO_4^{3-} -Emission in $YV_{1-x}P_xO_4:Eu$ -Nanokristalliten

Wenn die in Kapitel 4.4.1. ausgeführte Interpretation der Temperatur-Abhängigkeit der Vanadat-Lumineszenzemission zutreffend ist, so sollten die Lumineszenz-Abklingkurven systematische Unterschiede für die verschiedenen Zusammensetzungen in Abhängigkeit von der Temperatur aufweisen (analog der in den statischen Lumineszenz-Spektren beobachteten Charakteristika). Dies wird in der Tat für die $YV_{1-x}P_xO_4:Eu$ -Nanokristallite gefunden, wie durch die Abb. 4.26. und 4.27. belegt.

Der vom makrokristallinen Material bekannte, thermisch aktivierte Energietransfer über benachbarte Vanadat-Gruppen konnte in den *undotierten* $YV_{1-x}P_xO_4$ -Nanokristalliten ebenfalls nachgewiesen werden (vgl. Kap. 3.3.). Auch bei der Eu^{3+} -dotierten, „konzentrierten“ $YVO_4:Eu$ -Probe ist dieser Energietransfer via VO_4^{3-} -Gruppen bei $T = 100$ K bereits aktiv: Der angeregte Vanadat-Zustand wird mit steigender Temperatur zunehmend entvölkert, was schließlich zu einer beträchtlichen Verkürzung seiner Lebensdauer führt (Abb. 4.26.).

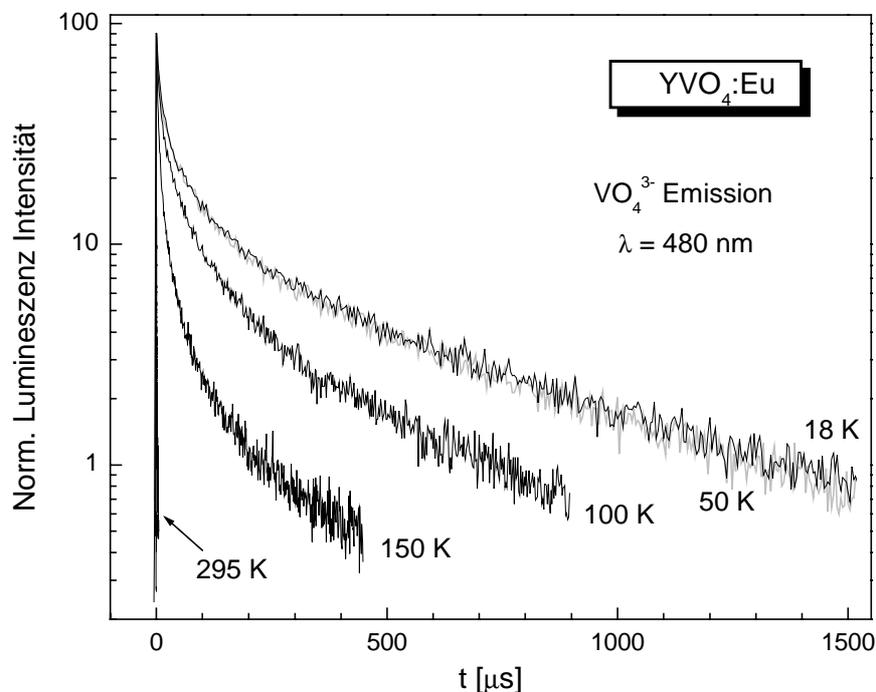


Abb. 4.26.: Zeitaufgelöste Lumineszenz-Emission der VO_4^{3-} -Gruppen in $YVO_4:Eu$ -Nanokristalliten in Abhängigkeit von der Temperatur.

Demgegenüber ist bei der „verdünnten“ $YV_{0.05}P_{0.95}O_4:Eu$ -Probe bis $T \approx 100$ K kaum ein Einfluss der Temperatur auf die Lebensdauer der angeregten VO_4^{3-} -Gruppe festzustellen (Abb. 4.27.), im Einklang mit der nur wenig verminderten Quantenausbeute des Vanadats. Im Bereich zwischen $T = 100 - 295$ K nimmt die VO_4^{3-} -Lebensdauer hingegen relativ gleichförmig ab (Abb. 4.27.), wiederum analog zur Entwicklung der Vanadat-Quantenausbeute in diesem Temperaturbereich.

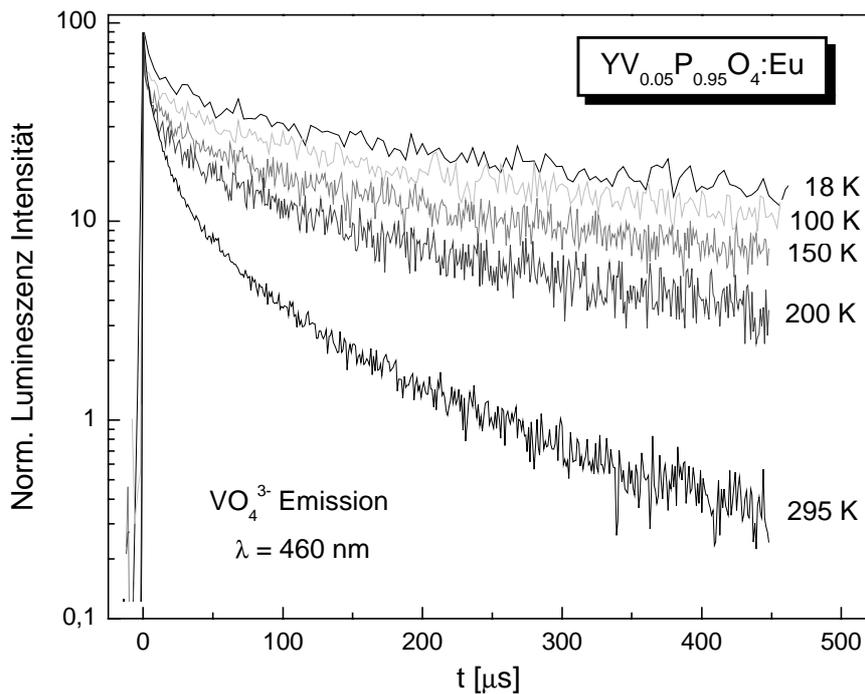


Abb. 4.27.: Zeitaufgelöste Lumineszenz-Emission der VO_4^{3-} -Gruppen in $YV_{0.05}P_{0.95}O_4:Eu$ -Nanokristalliten in Abhängigkeit von der Temperatur.

Löschung der VO_4^{3-} -Emission in $YV_{1-x}P_xO_4:Eu$ -Nanokristalliten

Die Prozesse, die zur Löschung der VO_4^{3-} -Lumineszenzemission führen, werden ab etwa $T \approx 100$ K relevant. Die Temperatur-Abhängigkeit der Lumineszenz-Quantenausbeute zeigt die Unterschiede zwischen den einzelnen Zusammensetzungen der nanokristallinen $YV_{1-x}P_xO_4:Eu$ -Proben auf (Abb. 4.28). Bei den „verdünnten“ Proben ($x = 0.95$ und $x = 0.9$) findet eine relativ kontinuierliche Abnahme der Vanadat-Quantenausbeute über den beobachteten Temperaturbereich statt, die aufgrund der „isolierten“ VO_4^{3-} -Gruppen dem Prozess einer strahlungslosen Deaktivierung zuzuschreiben ist. Im Fall der eher „konzentrierten“

Proben ($x = 0 - 0.8$) macht sich der Transfer von Anregungsenergie via VO_4^{3-} -Gruppen hin zu Killerzentren als zusätzlicher Lösprozess vor Allem zwischen $T = 100 - 200$ K bemerkbar (gepunktete Linien in *Abb. 4.28.*).

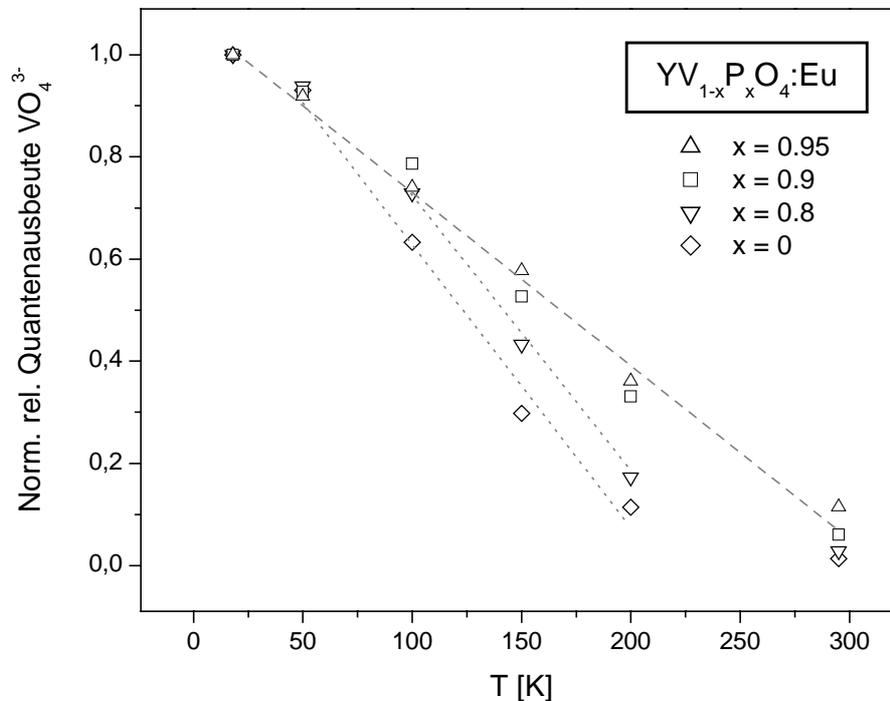


Abb. 4.28.: Lumineszenz-Quantenausbeute der VO_4^{3-} -Emission von $YV_{1-x}P_xO_4:Eu$ -Nanokristalliten in Abhängigkeit von der Temperatur.

Energietransfer via VO_4^{3-} versus strahlungslose Rekombination

Dass der Energietransfer via VO_4^{3-} -Gruppen (hin zu Lösprozessen) bei den Eu^{3+} -dotierten, „konzentrierteren“ $YV_{1-x}P_xO_4:Eu$ -Nanoteilchen in gewissem Umfang zur Löschung des angeregten VO_4^{3-} -Zustands beiträgt, wird auch durch die zeitabhängige Messung der VO_4^{3-} -Lumineszenzemission als Funktion der Proben-Zusammensetzung belegt (*Abb. 4.29.*): Mit steigendem V-Gehalt in den $YV_{1-x}P_xO_4:Eu$ -Nanoteilchen nimmt die Lebensdauer des angeregten VO_4^{3-} -Zustands selbst bei Raumtemperatur – also in Gegenwart strahlungsloser Rekombinationsprozesse – deutlich ab.

Dotierung mit Eu^{3+} -Ionen: Schneller Energietransfer $VO_4^{3-} \rightarrow Eu^{3+}$

Die relativ schnell nach der Anregung durch den Laserpuls erfolgende Energieübertragung vom Vanadat-Wirtsgitter auf die eingebauten Europiumionen ($< 0.8 \mu s$, vgl. Kap. 4.3.2.) sollte

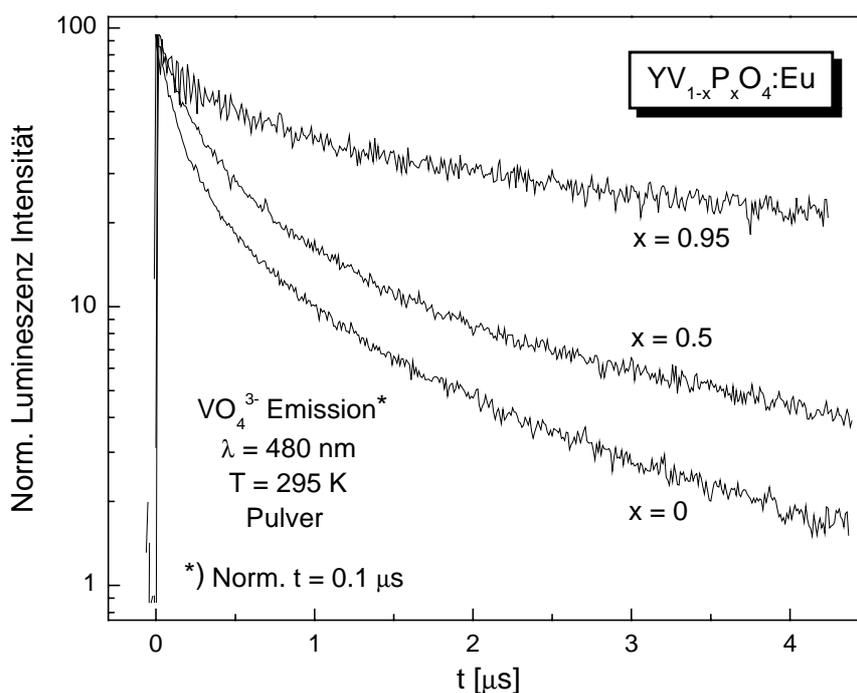


Abb. 4.29.: Zeitabhängige Lumineszenz-Intensität der VO_4^{3-} -Emission in $YV_{1-x}P_xO_4:Eu$ -Nanokristalliten bei Raumtemperatur.

sich bei den Eu^{3+} -dotierten Proben auf einer entsprechenden Zeitskala in den Lumineszenz-Zerfallskurven der VO_4^{3-} -Emission bemerkbar machen. Dies ist in der Tat der Fall: Der Effekt der Eu^{3+} -Dotierung bewirkt gegenüber den undotierten Nanoteilchen nur im Bereich $t < 1 \mu s$ einen signifikanten Unterschied im zeitabhängigen Verlauf der VO_4^{3-} -Emissions-Intensität bei Raumtemperatur (Abb. 4.30.).

Dass die Löschung der VO_4^{3-} -Lumineszenzemission durch die Dotierung mit Europiumionen im Fall der „verdünnten“ $YV_{0.5}P_{0.95}O_4$ -Nanokristallite im Vergleich zur YVO_4 -Probe bei Raumtemperatur stärker ausgeprägt ist, kann man durch den Einbezug des Energietransfers via VO_4^{3-} -Gruppen verstehen. In den „konzentrierten“ YVO_4 -Nanoteilchen ist der phonon-gestützte Energietransfer sowohl in den undotierten als auch in den Eu^{3+} -dotierten Proben bei Raumtemperatur aktiv, so dass die Anregungsenergie die vorhandenen Löschzentren (vor Allem an der Partikel-Oberfläche, z. B. Gitterfehlstellen) vergleichsweise schnell erreicht (im Gegensatz zur $YV_{0.5}P_{0.95}O_4$ -Probe). Der Einbau zusätzlicher Fehlstellen („Traps“) durch die 5%-Dotierung mit Eu^{3+} -Ionen stellt in diesem gegebenen System keine wesentliche Veränderung des Kristallgitters dar. Bei der „verdünnten“ $YV_{0.5}P_{0.95}O_4$ -Probe hingegen eröffnet der

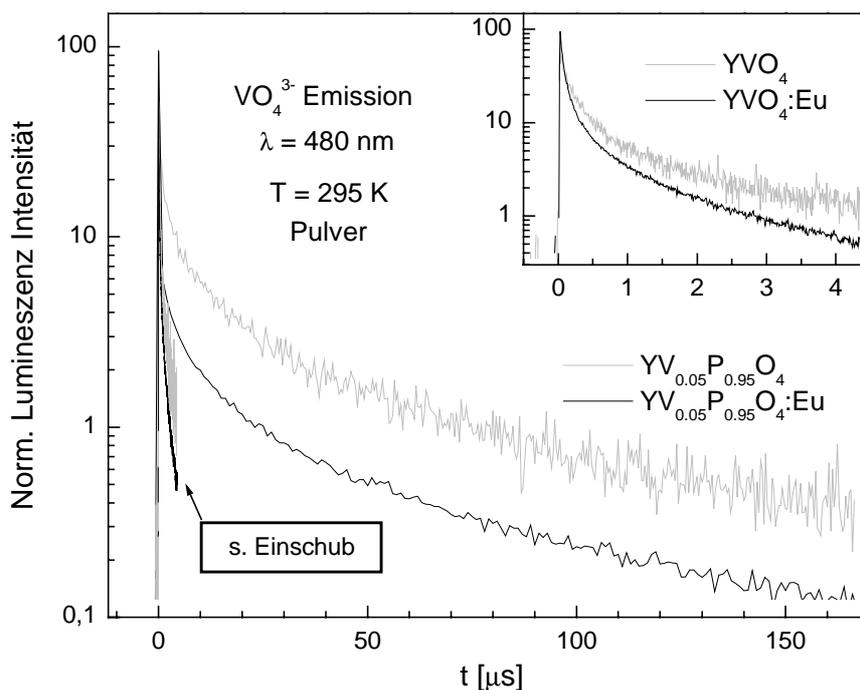


Abb. 4.30.: Vergleich der zeitabhängigen Lumineszenz-Emission der VO_4^{3-} -Gruppen in undotierten und Eu^{3+} -dotierten $YV_{1-x}P_xO_4$ -Nanokristalliten bei Raumtemperatur.

Einbau der Eu^{3+} -Dotierungionen für einen gewissen Teil der „isolierten“ VO_4^{3-} -Einheiten (im Inneren der Nanopartikel) überhaupt erst einen Kanal für eine schnelle Lumineszenz-Löschung, indem angeregte Vanadat-Gruppen ihre Energie nun auf *direkt benachbarte* Eu^{3+} -Ionen übertragen können.[†]

Lumineszenz-Kinetiken der VO_4^{3-} -Emission: Unterscheidbare Komponenten

Komponenten in den Zerfallskinetiken der YVO_4 -Nanokristallite, die Lebensdauern verschiedener Größenordnungen aufweisen, lassen sich bei tiefen Temperaturen deutlicher erkennen. Dies ist in der halblogarithmischen Darstellung der *Abb. 4.31*. ersichtlich, in der die zeitabhängige VO_4^{3-} -Lumineszenzemission von dotierten und undotierten YVO_4 -Nanoteilchen bei $T = 18\text{ K}$ wiedergegeben ist.

[†] Es liegt nahe, diese Beobachtung mit dem für das 5D_0 -Energieniveau der Europiumionen gefundenen, sehr schnellen Anstieg der Lumineszenz-Intensität auf ca. 25% der maximalen Intensität in Verbindung zu bringen, vgl. dazu die Diskussion in Kap. 4.3.

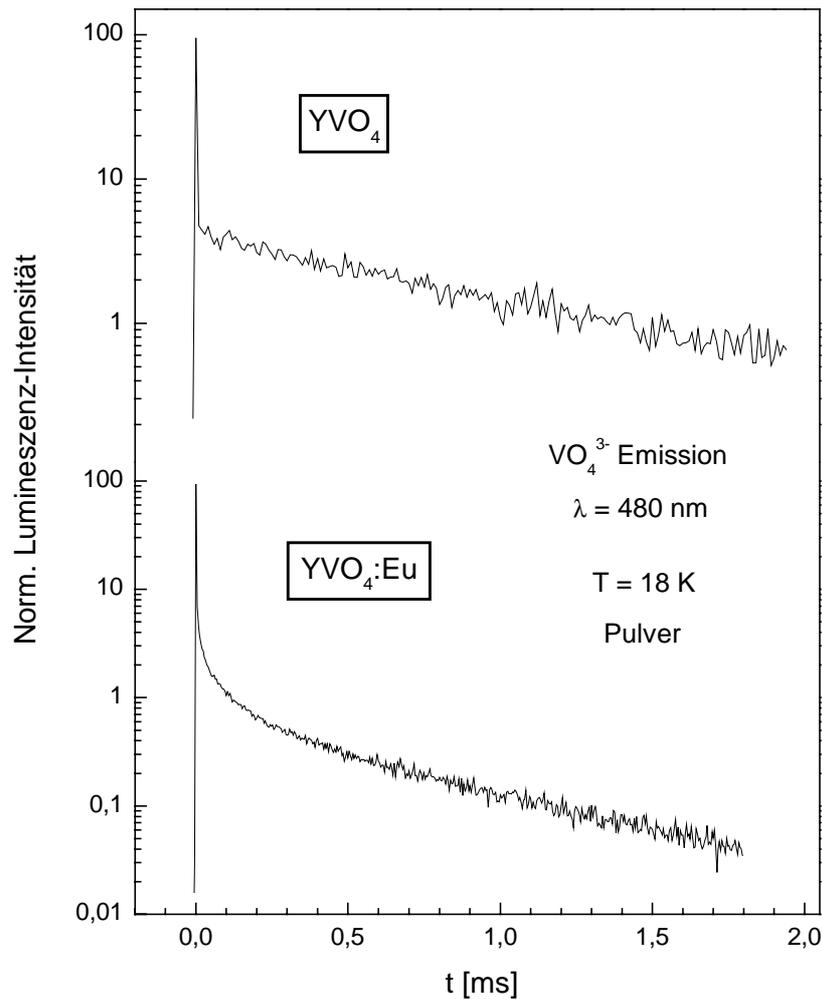


Abb. 4.31.: Vergleich der zeitabhängigen Lumineszenz-Emission der VO_4^{3-} -Gruppen in undotierten und Eu^{3+} -dotierten $YV_{1-x}P_xO_4$ -Nanokristalliten bei $T = 18\text{ K}$.

Die zeitabhängige VO_4^{3-} -Emission setzt sich somit aus einer intensiven, sehr schnellen „Nanosekunden-Komponente“ im Bereich $t < 100\text{ ns}$ sowie aus einem deutlich langsameren Anteil im Millisekunden-Bereich zusammen (Abb. 4.31.). Da das Phänomen der „Nanosekunden-Komponente“ direkt nach dem Laser-Anregungspuls bereits bei den *undotierten* $YV_{1-x}P_xO_4$ -Nanokristalliten beobachtet wurde (vgl. Kap. 3.3.), siehe bezüglich der verschiedenen Erklärungsansätze in diesem Zusammenhang die Diskussion dort.

An dieser Stelle sei lediglich noch einmal hervorgehoben, dass diese sehr schmale „Nanosekunden-Komponente“ in den Abklingkurven nur einen relativ kleinen Anteil der gesamten integralen Lumineszenz-Intensität ausmacht. Für die hier durchgeführten Vergleiche der

kinetischen Messdaten mit den in Abschnitt 4.4.1. präsentierten, integralen Intensitäten der Vanadat-Emission stellt die zur besseren Übersichtlichkeit vorgenommene Normierung der Abklingkurven auf eine einheitliche Start-Intensität bei $t \leq 1.0 \mu\text{s}$ somit eine nur geringfügig vereinfachende Näherung dar.

Zwischen den dotierten und undotierten Proben sind Abweichungen der VO_4^{3-} -Emissionskinetik bei tiefer Temperatur festzustellen (*Abb. 4.31.*). Die Messung an der undotierten YVO_4 -Probe zeigt, dass bei $T = 18 \text{ K}$ kein Energietransfer via VO_4^{3-} -Gruppen mehr aktiv ist. Da die Energieübertragung $VO_4^{3-} \rightarrow Eu^{3+}$ bis max. $0.8 \mu\text{s}$ erfolgt, kommt auch dieser Prozess nicht als Erklärung der bei $T = 18 \text{ K}$ für das dotierte Material beobachteten Abweichung vom monoexponentiellen Zerfall in Frage. Die Dotierung mit Eu^{3+} -Ionen bewirkt also eine zusätzliche Löschung des angeregten Vanadat-Zustands, ohne dass die für die VO_4^{3-} -Lumineszenz-emission verlorene Energie dem Europium für die Emission zur Verfügung steht (wie aus der Temperatur-Abhängigkeit der Quantenausbeute hervorging, vgl. *Abb. 4.25.*).

Dotierung mit Eu^{3+} -Ionen: Zusätzliche Löschung der VO_4^{3-} -Lumineszenz-Emission

Die hier i. A. vorgenommene Normierung der bei den einzelnen Proben gemessenen Zerfallskinetiken auf die bei $t = 0.1 - 1.0 \mu\text{s}$ nach dem Anregungspuls gemessene Lumineszenz-Intensität führt dazu, dass die „Nanosekunden-Komponente“ in den dargestellten Abklingkurven nicht repräsentiert ist. Dies gilt auch für die *Abb. 4.32.*, die den Vergleich der Lebensdauern der VO_4^{3-} -Emission bei $T = 18 \text{ K}$ für die undotierten und Eu^{3+} -dotierten bzw. „konzentrierten“ und „verdünnten“ nanokristallinen $YV_{1-x}P_xO_4$ -Proben zusammenfasst.

Qualitativ zeigt sich für die undotierten und die dotierten Proben jeweils ein ähnliches Bild, wobei die „verdünnte“ Probe mit der Zusammensetzung $x = 0.95$ stets eine etwas langsamere Zeitkonstante als die „konzentrierte“ Probe ($x = 0$) aufweist. Für den monoexponentiellen Zerfall der Ersteren findet man $\tau = 1.4 \text{ ms}$, für Letztere $\tau = 1.0 \text{ ms}$, was in der Größenordnung des Festkörper-Wertes von $\tau \approx 0.5 \text{ ms}$ liegt, gegenüber diesem aber etwa um einen Faktor ,2‘ – ,3‘ langsamer ist.

Analog zu den undotierten Nanokristalliten ist der Energietransfer via VO_4^{3-} -Gruppen auch in den Eu^{3+} -dotierten Proben bei $T = 18 \text{ K}$ nicht mehr aktiv, was sich in den langen Lebensdauern im Millisekunden-Bereich niederschlägt. Strahlungslose Deaktivierung des angeregten VO_4^{3-} -Zustands spielt (abgesehen vom Auftreten der „Nanosekunden-Komponente“ in den Abklingkurven) aus demselben Grund bei dieser Temperatur ebensowenig noch eine Rolle.

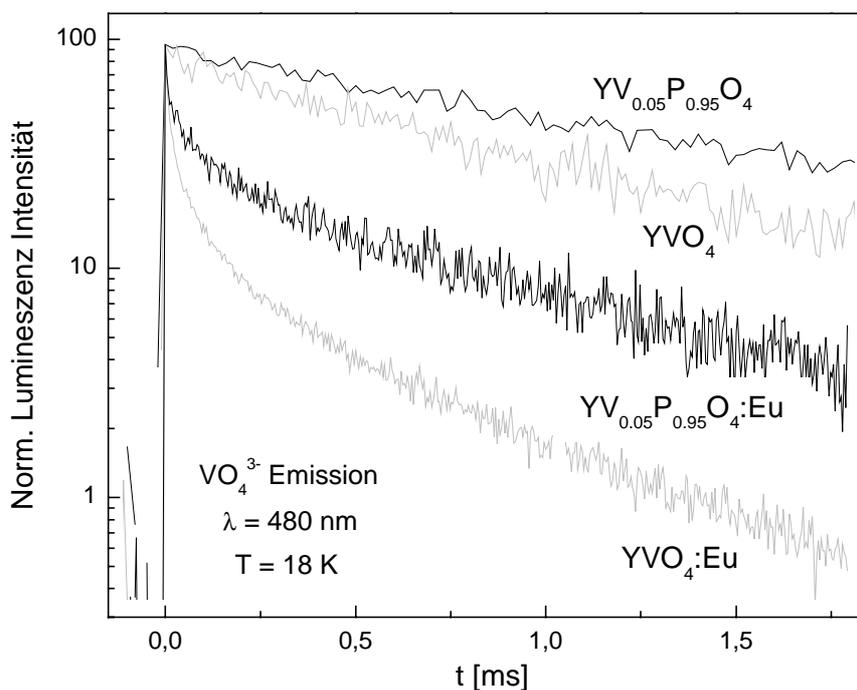


Abb. 4.32.: Vergleich der zeitabhängigen Lumineszenz-Emission der VO_4^{3-} -Gruppen in undotierten und Eu^{3+} -dotierten $YV_{1-x}P_xO_4$ -Nanokristalliten bei $T = 18\text{ K}$.

Die Dotierung mit Eu^{3+} -Ionen bewirkt hingegen eine zusätzliche Löschung des angeregten Vanadat-Zustands (im Bereich zwischen etwa $1 - 400\ \mu\text{s}$, *Abb. 4.31.* und *4.32.*), was jedoch *nicht* auf den Energietransfer $VO_4^{3-} \rightarrow Eu^{3+}$ zurückgeführt werden kann.

Aktivator-induzierte Gitterfehlstellen in Eu^{3+} -dotierten YVO_4 -Nanokristalliten?

In diesem Zusammenhang ist ein Aspekt der Untersuchungen am makrokristallinen $YVO_4:Eu$ erwähnenswert, der für die Interpretation der dort erhaltenen Resultate besondere Bedeutung hat.^[21] Zu einer konsistenten Beschreibung ihrer Messdaten (aus zeitaufgelöster Laser-Spektrometrie) haben die Autoren postuliert, dass die Übertragung der Anregungsenergie von einer VO_4^{3-} -Gruppe auf ein Eu^{3+} -Ion über eine aktivator-induzierte Gitterfehlstelle („activator-induced host trap“) erfolgt.

Aus dem Vergleich von dotierten und undotierten Nanokristallen ist ersichtlich, dass die Dotierung mit Eu^{3+} -Ionen für die Abweichung vom monoexponentiellen Zerfall verantwortlich ist (*Abb. 4.31.*). Die beobachtete Löschung des angeregten VO_4^{3-} -Zustands geht jedoch nicht mit einer Übertragung der Anregungsenergie auf die Eu^{3+} -Ionen einher (vgl. die

Anstiegszeiten, „rise times“, des 5D_1 - und 5D_0 -Energieniveaus der Eu^{3+} -Ionen in Kap. 4.3.2.). Im Fall der Nanoteilchen könnten somit Gitterfehlstellen, die durch den Einbau von Eu^{3+} -Dotierungionen in den YVO_4 -Wirtskristall induziert werden, zwar zu einem „Trapping“ der Exzitonen führen, nicht aber eine anschließende Übertragung der Energie auf die benachbarten Europiumatome bewirken. Der „Trap“-Zustand würde stattdessen auf einem strahlungslosen Weg entvölkert.

4.4.3. Das umgebende Medium: Einfluss der Teilchen-Oberfläche

Zur Beantwortung der Frage, wo in der Kette von Energietransfer- und Lumineszenz-Prozessen die wesentlichen Verluste der Anregungsenergie auftreten, waren in den vorangehenden Kapiteln die Einflüsse auf die Lebensdauern der Lumineszenzemission in den $YV_{1-x}P_xO_4:Eu$ -Nanoteilchen von besonderer Bedeutung. Die zeitabhängige Lumineszenz-Messung der Vanadat-Emission in Abhängigkeit von verschiedenen umgebenden Medien liefert abschließend weitere, wertvolle Aufschlüsse in diesem Zusammenhang.

In *Abb. 4.33.* ist das Abklingverhalten der Lumineszenzemission der VO_4^{3-} -Gruppen in $YVO_4:Eu$ -Nanokristalliten bei Raumtemperatur dargestellt. Die hier beobachteten Unterschiede zwischen den undotierten und den Eu^{3+} -dotierten Proben, die oben bereits diskutiert wurden, sind vergleichsweise gering. Auffallend ist jedoch, dass die Partikel in kolloidaler Lösung eine kürzere Lebensdauer aufweisen als die bei den Pulverproben Gemessenen. Dies zeigt, dass die Oberfläche der Nanopartikel tatsächlich einen Einfluss auf deren Lumineszenzemission ausübt.

Oberflächen-nahe VO_4^{3-} -Gruppen

Wegen des großen Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen gibt es in den Nanoteilchen immanent einen signifikanten Anteil von *oberflächen-nahen* Vanadat-Gruppen. Deren Anregungsenergie erreicht leicht die „Killerzentren“ an der Partikel-Oberfläche und wird so gelöscht. Darüber hinaus scheint der *Energietransfer via VO_4^{3-} -Gruppen* in den „konzentrierten“ $YV_{1-x}P_xO_4:Eu$ -Systemen zur Deaktivierung von weiter entfernten VO_4^{3-} -Gruppen beizutragen, indem deren Anregungsenergie zur Teilchen-Oberfläche transportiert und dort

strahlungslos verloren wird. Dies erklärt auch die für die Nanokristallite beobachteten, stark nicht-monoexponentiellen Vanadat-Kinetiken.

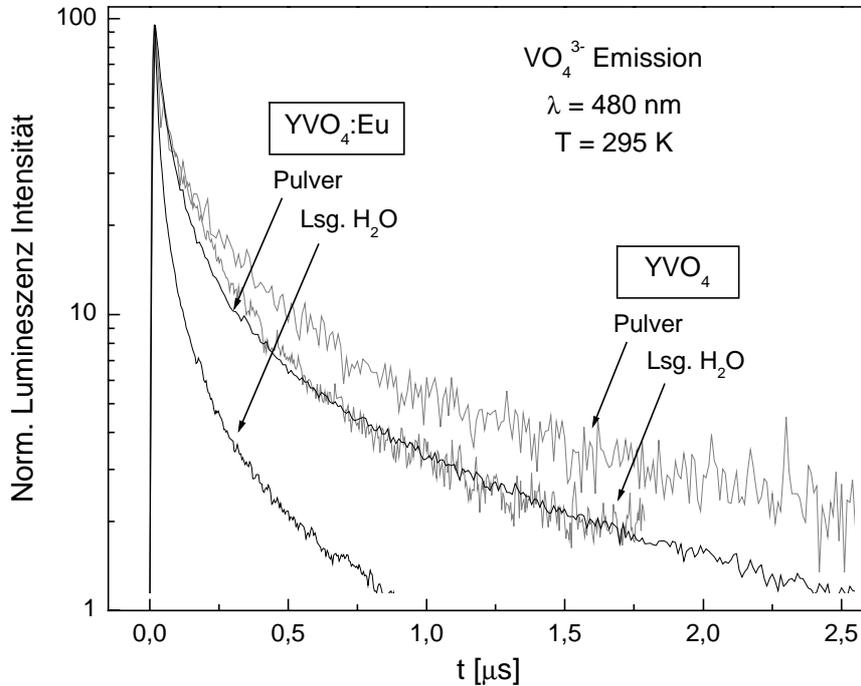


Abb. 4.33.: Zeitabhängige Lumineszenzemission der VO_4^{3-} -Gruppen in undotierten und Eu^{3+} -dotierten YVO_4 -Nanokristalliten. Vergleich von Pulvern und kolloidalen Lösungen der Teilchen.

Durch Umschichtung der präparierten Nanokristallite mit Trioctylphosphinoxid-Molekülen (TOPO) war es möglich, kolloidale Lösungen der Teilchen auch in organischen Lösungsmitteln zu erhalten (vgl. Kap. 2.4.). Hier zeigt sich ebenfalls ein deutlich reduzierender Einfluss auf die VO_4^{3-} -Lumineszenzemission gegenüber anderen umgebenden Medien wie Luft oder Wasser (Abb. 4.34.). Es ist offensichtlich, dass ein solcher Einfluss über die Oberfläche der kristallinen Nanoteilchen vermittelt werden muss.

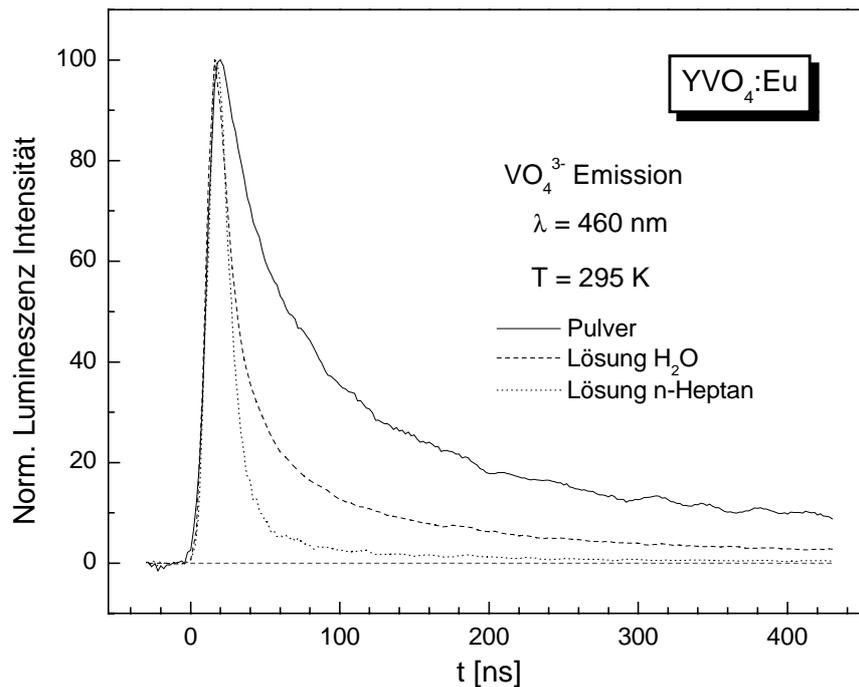


Abb. 4.34.: Zeitaufgelöste Lumineszenzemission der VO_4^{3-} -Gruppen in $YVO_4:Eu$ -Nanokristalliten in Abhängigkeit vom umgebenden Medium.

4.5. Energietransfer-Prozesse in $YV_{1-x}P_xO_4:Eu$ -Nanokristalliten: Schlussfolgerungen

Energietransfer via VO_4^{3-} -Gruppen ($VO_4^{3-} \rightarrow VO_4^{3-}$)

Betrachtet man zunächst den Fall der „verdünnten“ $YV_{0.05}P_{0.95}O_4$ -Probe, so sind die einzelnen VO_4^{3-} -Gruppen durch ihren „isolierten“ Charakter innerhalb einer PO_4^{3-} -Matrix gekennzeichnet. Eine Wechselwirkung zwischen verschiedenen Vanadat-Gruppen ist hier aufgrund des zu großen Abstands zur nächsten VO_4^{3-} -Gruppe nicht möglich. Entweder erfolgt nach der Anregung also eine Energieübertragung auf ein unmittelbar benachbartes Eu^{3+} -Dotierungsion (linker Teil Abb. 4.35.), oder die „isolierten“ VO_4^{3-} -Gruppen beginnen selbst zu lumineszieren (mittlerer Teil Abb. 4.35.). Die vorwiegend auf der Oberfläche der Nanoteilchen lokalisierten Löschzentren können in diesem Fall ($x = 0.95$) nur von oberflächen-nahen VO_4^{3-} -Einheiten aus erreicht werden. Kennzeichnend für die „verdünnte“ $YV_{0.05}P_{0.95}O_4$ -Probe ist, dass auch bei höheren Temperaturen praktisch kein Energietransfer über das Wirtsgitter aktiviert werden kann.

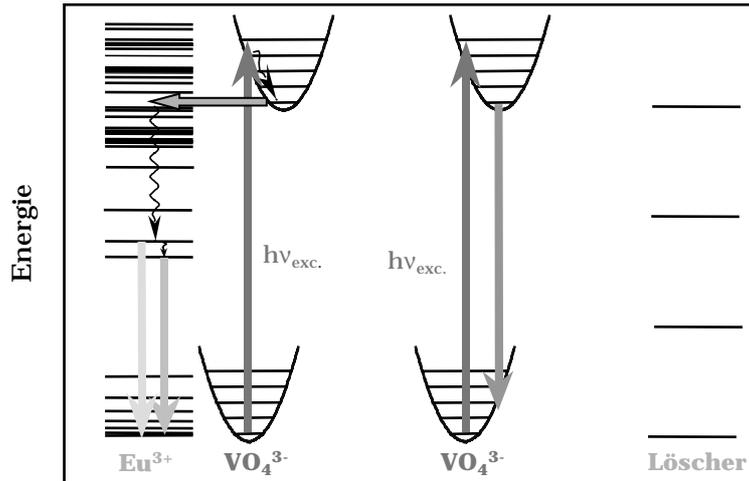


Abb. 4.35.: Schematische Darstellung der Lumineszenz- und Energietransfer-Prozesse im Fall der „isolierten“ VO_4^{3-} -Einheiten in stark „verdünnten“ $YV_{0.05}P_{0.95}O_4$ -Nanokristalliten.

Bei den „konzentrierteren“ Proben (mit der Zusammensetzung $x = 0$ als extremstem Beispiel) kann der Transfer von Anregungsenergie über direkt benachbarte VO_4^{3-} -Gruppen thermisch aktiviert werden. Solange die Temperaturen zu gering für eine solche Aktivierung sind, findet kein oder kaum Energietransfer statt und es liegt eine ähnliche Situation wie im Fall der „verdünnten“ Zusammensetzung $x = 0.95$ vor. Mit höheren Temperaturen wird jedoch die Aktivierungsenergie für den Energietransfer via VO_4^{3-} -Gruppen überwunden, so dass die Anregungsenergie auch zu entfernteren Löscherzentren transportiert werden kann, wo sie anschließend durch strahlungslose Rekombinationsprozesse verloren wird.

Energietransfer $VO_4^{3-} \rightarrow Eu^{3+}$

Die detaillierten Untersuchungen der Lumineszenz-Erscheinungen im nanokristallinen $YV_{1-x}P_xO_4:Eu$ -System bestätigen, dass der Energietransfer von Vanadat-Gruppen des Wirtsgitters auf die dotierten Eu^{3+} -Ionen ($VO_4^{3-} \rightarrow Eu^{3+}$) *sehr schnell* stattfindet. Aus Messungen der Lumineszenz-Quantenausbeute der „verdünnten“ $YV_{0.05}P_{0.95}O_4:Eu$ -Probe geht hervor, dass dieser Energietransfer tatsächlich schneller als die interne Deaktivierung des angeregten VO_4^{3-} -Zustands erfolgt, da die Europiumionen hier nicht vom „Ausfrieren“ strahlungsloser Prozesse profitieren. Auch der in den „konzentrierten“ $YV_{1-x}P_xO_4:Eu$ -Nanoteilchen aktive Energietransfer via VO_4^{3-} -Gruppen ($VO_4^{3-} \rightarrow VO_4^{3-}$) führt – im

Gegensatz zum Makrokristall – nicht zu einer verstärkten Übertragung von Anregungsenergie auf die Seltenerd-Dotierungionen, tendenziell scheint eher das Gegenteil der Fall zu sein.

Ein wesentlicher Anteil an VO_4^{3-} -Gruppen weist bei tiefer Temperatur eine Lebensdauer im Millisekunden-Bereich auf. Schon wegen des sehr schnellen Energietransfers $VO_4^{3-} \rightarrow Eu^{3+}$ bedeutet das, dass diese VO_4^{3-} -Gruppen die Energie ihres angeregten Zustands nicht auf die Eu^{3+} -Dotierungionen übertragen. Auch der bei höheren Temperaturen einsetzende Energietransfer via VO_4^{3-} -Gruppen erhöht nicht, wie eben ausgeführt, die Lumineszenz-Quantenausbeute der Eu^{3+} -Ionen. Dennoch beobachtet man, dass die Löschung der VO_4^{3-} -Emission zugleich mit einer praktisch unveränderten Kinetik der Europium-Lumineszenz einher geht. Folglich wird die bei höheren Temperaturen durch Energietransfer-Prozesse aus dem angeregten Vanadat-Zustand abgeführte Energie auch nicht auf die Eu^{3+} -Ionen übertragen.

Lumineszenz-Quantenausbeute: „Isolierte“ VO_4^{3-} -Gruppen und „tote“ Absorption

Es muss somit viele VO_4^{3-} -Gruppen in den Nanokristalliten geben, die ihre Anregungsenergie *überhaupt nicht* auf die Europiumionen übertragen. Die Emission hauptsächlich dieser Vanadat-Gruppen wird in den VO_4^{3-} -Lumineszenz-Spektren detektiert: Bei tiefer Temperatur lumineszieren sie mit einer entsprechend langen Lebensdauer im Millisekunden-Bereich; bei höheren Temperaturen werden sie entweder durch *interne* strahlungslose Rekombination oder durch Energietransfer via VO_4^{3-} -Gruppen *hin zu Löschzentren* an der Teilchen-Oberfläche entvölkert. Letzteres scheint bei den Nanokristalliten aufgrund ihrer großen Oberfläche weit-*aus effektiver* zu sein als beim Makromaterial, bei dem der Energietransfer via VO_4^{3-} -Gruppen offenbar überwiegend zur Bevölkering von Eu^{3+} -Ionen führt.

Diese hier beschriebenen VO_4^{3-} -Gruppen verursachen somit einen erheblichen Anteil „toter“ Absorption, d. h. die Energie ihres angeregten Zustands kann für die Lumineszenz-Emission der Eu^{3+} -Ionen im Kristallgitter durch keinen Transfer-Prozess zur Verfügung gestellt werden. Es resultiert eine Lumineszenz-Quantenausbeute von 15% in wässriger Lösung für die YVO_4 :Eu-Nanokristallite.

Somit bestätigt sich die in den vorangegangenen Kapiteln entwickelte Vorstellung, dass die Verluste der Lumineszenz-Quantenausbeute in den $YV_{1-x}P_xO_4$:Eu-Nanoteilchen durch Deaktivierung des angeregten VO_4^{3-} -Zustands hervorgerufen werden. Da die aktiven Löschzentren

hauptsächlich auf der Teilchen-Oberfläche lokalisiert und damit für den großen Anteil oberflächen-naher VO₄³⁻-Gruppen in den Nanokristalliten leicht erreichbar sind, ist die Löschung der Vanadat-Emission gegenüber dem makrokristallinen Material entsprechend effektiv (ca. Faktor ,5').

4.6. Literatur zu Kapitel 4

- [1] G. Blasse, B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, **1994**, Springer, Berlin/Heidelberg
- [2] G. Blasse, A. Bril, *Philips techn. Rdsch.* 31 (10), **1970/71**, 319
- [3] E. T. Goldburt, B. Kurkani, R. N. Bhargava, J. Taylor, M. Liberia., *J. Lumin.* 75, **1997**, 1
- [4] R. N. Bhargava, d: Gallagher, X. Hong, A. Nurmikko, *Phys. Rev. Lett.* 72, **1994**, 416
- [5] R. D. Peacock, *Struct. Bond.* 22, **1975**, 83
- [6] L. Maron, O. Eisenstein, *J. Phys. Chem. A* 104, **2000**, 7140
- [7] a) B. R. Judd, *Phys. Rev.* 127, **1962**, 750
b) G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* 37, **1962**, 511
- [8] K. Riwozki, M. Haase, *J. Phys. Chem. B* 102, **1998**, 10129
- [9] K. Riwozki, *Diplomarbeit*, Universität Hamburg, **1997**, 42
- [10] C. Brecher, H. Samelson, A. Lempicki, R. Riley, T. Peters, *Phys. Rev.* 155, **1967**, 178
- [11] G. E. Venikouas, R. C. Powell, *Phys. Rev. B* 17, **1978**, 3456
- [12] F. C. Pallila, A. K. Levine, M. Rinkevics, *J. Electrochem. Soc.* 112 (8), **1965**, 776
- [13] G. Blasse, *Prog Solid St. Chem.* 18, **1988**, 79
- [14] M. Dejneka, E. Snitzer, R. E. Riman, *J. Lumin.* 65, **1995**, 227
- [15] A. Huignard, T. Gacoin, J.-P. Boilot, *Chem. Mater.* 12, **2000**, 1090
- [16] D. K. Williams, H. Yuan, B. M. Tissue, *J. Lumin.* 83-84, **1999**, 297
- [17] W. L. Wanmaker, A. Bril, J. W. ter Vrugt, J. Broos, *Philips Res. Rep.* 21, **1966**, 270
- [18] R. C. Powell, G. Blasse, *Structure & Bonding* 42:II, **1980**
- [19] a) W. DeW. Harrocks, G. R. Schmidt, D. R. Sudnick Jr., C. Kittrel, R. A. Bernheim, *J. Am. Chem. Soc.* 99, **1977**, 2378
b) W. DeW. Harrocks, D. R. Sudnick Jr., *Science* 206, **1979**, 1194
c) W. DeW. Harrocks, D. R. Sudnick Jr., *Acc. Chem. Res.* 14, **1981**, 384
d) R. C. Hole, W. DeW. Harrocks, *Inorg. Chim. Acta* 171, **1990**, 193
e) S. T. Frey, C. A. Chang, K. L. Pounds, W. DeW. Harrocks, *Inorg. Chem.* 33, **1994**, 2882

^[20] C. Hsu, R. C. Powell, *J. Lumin.* 10, **1975**, 273

^[21] G. E. Venikouas, R. C. Powell, *J. Lumin.* 16, **1978**, 29

5. Vergleich mit weiteren dotierten Nanomaterialien:

Die Systeme $\text{LaPO}_4\text{:X}$ ($\text{X} = \text{Eu}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$) und $\text{CePO}_4\text{:Tb}$

5.1. Einführung

Wie auch YVO_4 , so ist makrokristallines LaPO_4 ein häufig benutztes Wirtsgitter für Seltenerdionen.^[1, 2] Das Lanthanid-Dotierungsion substituiert ein Y^{3+} -Ion in YVO_4 bzw. ein La^{3+} -Ion in LaPO_4 . Die Festkörper-Substanzen werden gewöhnlich bei Temperaturen größer 1300 K hergestellt; es wurden aber auch hydrothermale Syntheseverfahren beschrieben.^[3, 4]

Die *Synthese dotierter Nanomaterialien in Lösung*, d. h. bei relativ niedrigen Temperaturen, konnte auch für andere Systeme als das bislang behandelte $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ bzw. $\text{YPO}_4\text{:Eu}$ erfolgreich durchgeführt werden. So lässt sich das für die nass-chemische Synthese der $\text{YV}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4\text{:Eu}$ -Nanoteilchen angewendete Verfahren weitgehend analog zur Darstellung seltenerd-dotierter, nanokristalliner Partikel und Nadeln von LaPO_4 einsetzen. Gezeigt wurde dies u. a. im Rahmen der vorliegenden Arbeit anhand der Dotierung mit Eu^{3+} bzw. Ce^{3+} und der Co-Dotierung mit Ce^{3+} und Tb^{3+} .^[5]

Solche und ähnliche dotierte Nanokristallite mit einem Phosphat-Wirtsgitter ließen sich außerdem durch Synthese in hochsiedenden, koordinierenden Lösungsmitteln wie Tributylphosphat oder Tris-(Ethylhexyl)-Phosphat in sehr enger Größenverteilung herstellen. Dies gelang durch Arbeiten in dieser Gruppe für Eu^{3+} -dotiertes LaPO_4 und Tb^{3+} -dotiertes CePO_4 ^[6] sowie in jüngster Zeit für das System $\text{LaPO}_4\text{:Ce/Tb}$.^[7] Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurde die Synthese in koordinierenden Lösungsmitteln zwar nicht erarbeitet; derartige Teilchen wurden hier jedoch mittels P-XRD und Rietveld-Analysen charakterisiert und umfassend spektroskopisch untersucht.

Im vorliegenden Kapitel wird ein großer Teil der Untersuchungen an diesen phosphat-basierten, seltenerd-dotierten Nanomaterialien vorgestellt und im Vergleich zum bisher behandelten, nanokristallinen $\text{YV}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4\text{:Eu}$ -System diskutiert. In einem ersten Teil steht dabei die strukturelle Charakterisierung im Vordergrund, also Fragen nach der Morphologie und Kristallinität der neuartigen Nanomaterialien (Kap. 5.2.). Anschließend werden die durchgeführten optischen Untersuchungen im Hinblick auf eine geordnete Dotierung bzw. auf Energietransfer-Prozesse in diesen nanokristallinen Systemen vorgestellt (Kap. 5.3.).

5.2. Strukturelle Charakterisierung: Nanopartikel und Nadeln

Morphologien im Vergleich

Während die Variation des pH-Wertes bei der Synthese der $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ -Nanoteilchen nicht zu nennenswerten Unterschieden der Teilchen-Morphologie führt (vgl. Kap. 2.3.), erhält man im Fall des analog auf nass-chemischem Weg hergestellten, Eu^{3+} -dotierten LaPO_4 deutlich voneinander verschiedene Nanomaterialien.^[5] Dies wird aus *Abb. 5.1.* ersichtlich, in der Transmissions-Elektronenmikroskopie-Aufnahmen (TEM) hydrothermal hergestellter $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ -Nanokristallite (*Abb. 5.1.a*) zusammen mit TEM-Aufnahmen von unterschiedlich synthetisiertem, nanokristallinem $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ (*Abb. 5.1.b-d*) dargestellt sind.

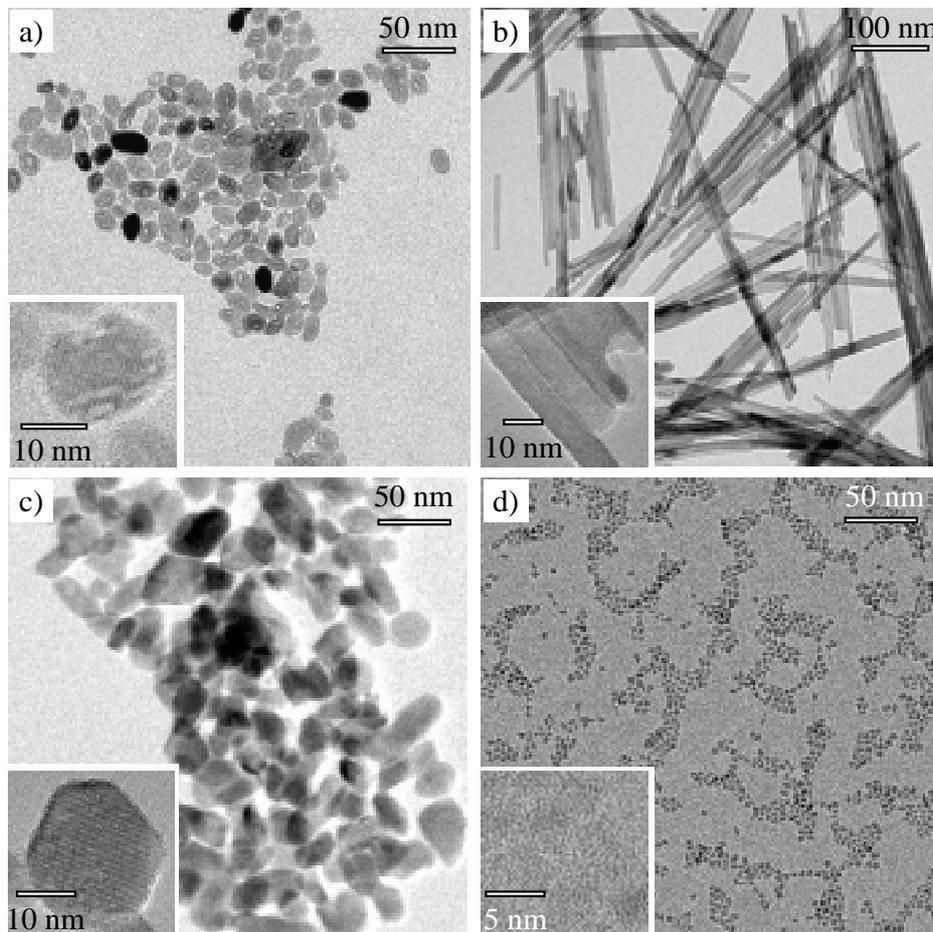


Abb. 5.1.: TEM- und HRTEM-Aufnahmen (s. Einschübe) von (a) $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ - und (b-d) $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ -Nanomaterialien. (a, b) $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ und $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$, hydrothermal in saurer Lösung präpariert; (c) $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ -Nanopartikel, hydrothermal in basischer Lösung präpariert; (d) $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$, in Tributylphosphat hergestellt.

Während im Fall der Hydrothermal-Synthese in *basischer* Lösung auch beim $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ -System Nanopartikel resultieren (*Abb. 5.1.c*), erhält man durch dasselbe hydrothermale Verfahren in saurer Lösung nadelförmige Kristallite von etwa 5 – 20 nm Breite und einer Länge von 200 nm bis zu mehreren Mikrometern (*Abb. 5.1.b*).

Die Präparation von $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ in dem koordinierenden Lösungsmittel Tributylphosphat liefert ebenfalls Nanopartikel (*Abb. 5.1.d*), die aber deutlich kleiner als die aus der hydrothermalen Synthese resultierenden Teilchen sind. Während Letztere einen Durchmesser zwischen 10 – 50 nm aufweisen, liegen Erstere praktisch ausschließlich in dem engen Bereich von 4 – 5 nm. Diese geringe Streuung der Teilchengröße ist um so bemerkenswerter, weil hier keine größen-selektiven Trennschritte bei der Präparation durchgeführt wurden. Näheres zur Diskussion der Teilchengrößen siehe weiter unten.

Kristallstrukturen

In den hochauflösenden TEM-Aufnahmen der präsentierten Nanopartikel und Nadeln (Einschübe in *Abb. 5.1.*) sind wohl definierte Netzebenen unterschiedlicher Abstände erkennbar, die auf eine hohe Kristallinität der hergestellten Nanomaterialien schließen lassen. Dies konnte durch röntgendiffraktometrische Messungen an Pulverproben (P-XRD) bestätigt werden, die zur Identifizierung der vorliegenden Kristallstrukturen durchgeführt wurden. Dabei zeigte sich, dass die Linienpositionen jeweils den vom makrokristallinen Material bekannten Strukturen entsprechen, d. h. der tetragonalen Zirkonstruktur im Fall des YVO_4 (vgl. Kap. 2.1.) bzw. der monoklinen Monazitstruktur beim LaPO_4 .^[2] (*Abb. 5.2.*).

Die hohe Anisotropie des nadelförmigen $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ verursacht deutlich unterschiedliche Halbwertsbreiten (FWHM) der im Diffraktogramm beobachteten Reflexe, je nach Ausrichtung der jeweiligen Netzebenen. Wegen der sehr kleinen Breite der Nadeln ist die FWHM-Verbreiterung für einige Reflexe hier sogar stärker ausgeprägt als im Fall der Nanopartikel (*Abb. 5.2.*).

Zur genaueren Charakterisierung der in den Nanokristalliten vorliegenden Phasen wurden Rietveld-Analysen (vgl. Kap. 2.1.) der P-XRD-Daten durchgeführt. Wie in *Abb. 5.3.* dargestellt, werden die experimentellen Diffraktogramme in allen Fällen gut durch die nach der Rietveld-Methode berechneten Kurven repräsentiert. Lediglich bei den in Tributylphosphat hergestellten $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ -Nanoteilchen beobachtet man geringe Abweichungen. In diesem Fall erschwert die sehr starke Linienverbreiterung durch die kleinen Kristallitdimensionen vor

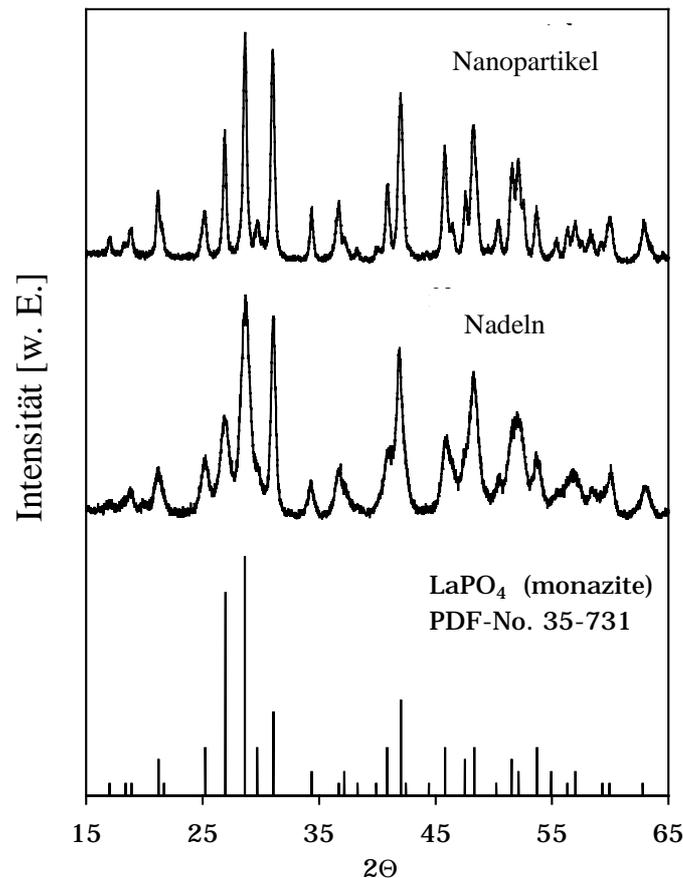


Abb. 5.2.: Pulver-Röntgendiffraktogramme (P-XRDs) von nanokristallinen LaPO₄:Eu-Partikeln und -Nadeln.

Allem eine genaue Definition des Untergrundes. Nichtsdestotrotz zeigt die Rietveld-Simulation, die mit Festkörper-Werten^[8] für die Atompositionen und Einheitszellen-Parameter durchgeführt wurde, dass das gemessene Diffraktogramm mit dem für eine nanokristalline, monokline Monazitphase Erwarteten übereinstimmt. Entsprechende Resultate wurden für nanokristalline LaPO₄:Eu- und CePO₄:Tb-Partikel gefunden, die in Tris-(Ethylhexyl)-Phosphat synthetisiert wurden.^[6]

Teilchengrößen

Die numerischen Ergebnisse der Rietveld-Analysen sind in *Tab. 5.1.* zusammengefasst.[†] Für hydrothermal hergestellte YVO₄:Eu-Nanokristallite resultierte ein mittlerer Durchmesser von

[†] Für Details bezüglich der Rietveld-Analysen vgl. Kap. 2.1. und 2.2.

21 nm, im Fall der $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ -Teilchen von 49 nm (Hydrothermal-Synthese). Die in organischer Lösung präparierten, dotierten Nanoteilchen sind demgegenüber sehr viel kleiner: Für $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ ergab sich ein mittlerer Durchmesser von 4.5 nm, für $\text{CePO}_4\text{:Tb}$ von 5.0 nm. Alle diese berechneten Teilchengrößen stimmen gut mit den in den entsprechenden TEM-Aufnahmen beobachteten Kristallitdimensionen überein (vgl. *Abb. 5.1.* bzw. Ref. [6]).

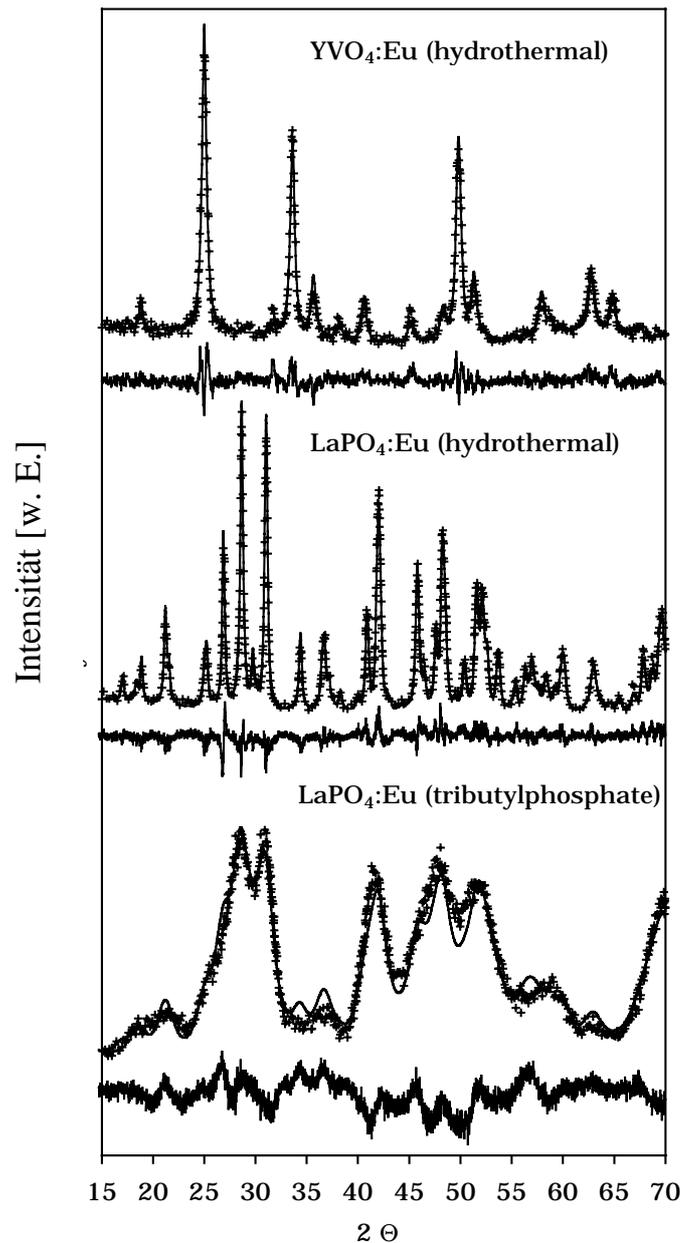


Abb. 5.3.: Pulver-Röntgendiffraktogramme (+), Rietveld-Anpassungen (durchgezogene Linien) und Differenzkurven verschiedener Nanokristallite.

	YVO ₄ :Eu ^[9] (hydrothermal)	LaPO ₄ :Eu ^[5] (hydrothermal)	LaPO ₄ :Eu ^[6] (Tris-(Ethylhexyl)- Phosphat)	CePO ₄ :Tb ^[6] (Tris-(Ethylhexyl)- Phosphat)
<i>Raumgruppe</i>	I 41/amdZ (141)	P1 21/n1 (14)	P1 21/n1 (14)	P1 21/n1 (14)
<i>Einheitszelle:</i>				
a (Å)	7.117	6.836	6.830	6.830
b (Å)	7.117	7.078	7.082	7.082
c (Å)	6.282	6.507	6.502	6.502
α (°)	90	90	90	90
β (°)	90	103.3	103.3	103.3
γ (°)	90	90	90	90
<i>Kristallitgröße:</i>				
<D> _v nm	21	49	4.5	5.0

Tab. 5.1.: Numerische Ergebnisse der Rietveld-Analysen für verschiedene Nanokristallite.

In diesem Zusammenhang ist die Feststellung interessant, dass die Teilchengrößen-Bestimmung der hydrothermal hergestellten LaPO₄:Eu-Nanokristallite gemäß der Formel nach Debye-Scherrer^[10] einen deutlich kleineren mittleren Durchmesser ergibt: Ca. 18 – 29 nm gegenüber dem mittels Rietveld-Analyse gefundenen Wert von 49 nm. Dies zeigt auf eindrucksvolle Weise, wie sich die Vernachlässigung der Instrumentenverbreiterung und insbesondere der Beiträge zur Linienverbreiterung infolge von Verspannungen in den Nanokristalliten auf das Ergebnis der Debye-Scherrer-Methode auswirkt. Diese Beobachtung bestätigt analoge Resultate, die in dieser Arbeitsgruppe an nanokristallinen CdS-Halbleiterteilchen erzielt wurden.^[11]

Während bei der Synthese der Nanopartikel in organischen Lösungsmitteln sehr enge Größenverteilungen ohne Anwendung größen-selektiver Trennmethoden erzielt werden, ist die Teilchengrößen-Verteilung bei den Hydrothermal-Synthesen hingegen teilweise abhängig von der Anwendung mehr oder weniger „starker“ Zentrifugationsschritte, die zur Isolierung der Teilchen mit den kleinsten Durchmessern angewendet werden.

So zeigten TEM-Aufnahmen, dass z. B. bei der YVO₄:Eu-Synthese ursprünglich ein mittlerer Durchmesser von etwa 50 nm resultiert (bei einer Größenverteilung von etwa 10 – 90 nm).

Die Tatsache, dass die in *Abb. 5.1.* gezeigte Fraktion von $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ -Nanoteilchen trotzdem kleinere Durchmesser (10 – 30 nm) aufweist als die im Fall der $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ -Nanokristallite Beobachteten, ist somit auf Effekte durch Zentrifugation zurückzuführen. Es ist nichtsdestoweniger zu beachten, dass die Zentrifugation der (hydrothermal synthetisierten) $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ -Proben mit höherer Beschleunigung aufgrund der resultierenden, geringen Ausbeuten zeigt, dass der Anteil an Teilchen mit eher kleineren Durchmessern (< 30 nm) bei dieser Präparation im Vergleich zu den $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ -Proben deutlich geringer ist.

5.3. Optische Untersuchungen: Dotierung und Energietransfer

Der Nachweis einer erfolgreichen Dotierung, hier also des geordneten Einbaus der Selten-erdionen in das gegebene Kristallgitter des Wirtssystems, lässt sich durch Analyse der charakteristischen Lumineszenzemission des Eu^{3+} -Ions erbringen, wie in Kapitel 4.1. anhand des $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ -Systems gezeigt wurde. Im $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ -System führt die UV-Anregung des Charge-Transfer-Übergangs Sauerstoff \rightarrow Europium ($\lambda_{\text{ex}} = 260$ nm) ebenfalls zu einer Übertragung der Anregungsenergie auf die Eu^{3+} -Dotierungionen, so dass ein Nachweis der Dotierung entsprechend über die Eu^{3+} -Emissionslinien erbracht werden kann. Messungen der Lumineszenz-Emission und -Lebensdauer der emittierenden Energieniveaus bestätigen darüber hinaus die Dotierung und das Auftreten von Energietransfer in den hier diskutierten nanokristallinen Substanzen.

Nachweis der Dotierung

Die Lumineszenzemissions-Spektren der Eu^{3+} -dotierten Nanoteilchen zeigen scharfe Linien, die elektronischen Übergängen zwischen den verschiedenen Energieniveaus der Europium-ionen entsprechen und nur sehr schwach an Phononen des Wirtsgitters koppeln (vgl. Kap. 4.1.). In *Abb. 5.4.* sind die Emissionsspektren von Pulvern hydrothermal präparierter $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ - und $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ -Nanokristallite bei tiefer Temperatur wiedergegeben.

Die Intensität und das Aufspaltungsmuster der elektronischen Übergänge hängen von der Symmetrie der lokalen Umgebung der Eu^{3+} -Ionen ab und können theoretisch berechnet werden.^[12] In makrokristallinem YVO_4 nimmt das Europiumion einen Gitterplatz mit D_{2d} -Symmetrie ein, im LaPO_4 -Makromaterial ist die Symmetrie am Einbauort hingegen C_1 . Für

beide Materialien wurde die Aufspaltung der Eu^{3+} -Energieniveaus berechnet. Sowohl beim $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ als auch beim $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$ zeigte sich jeweils eine gute Übereinstimmung mit den in den optischen Spektren der makrokristallinen Festkörper tatsächlich beobachteten Linienpositionen.^[13, 14] Diese Übereinstimmung wurde auch in den Lumineszenz-Spektren der hydrothermal synthetisierten, Eu^{3+} -dotierten Nanomaterialien gefunden^[5] (vgl. *Abb. 5.4.*).

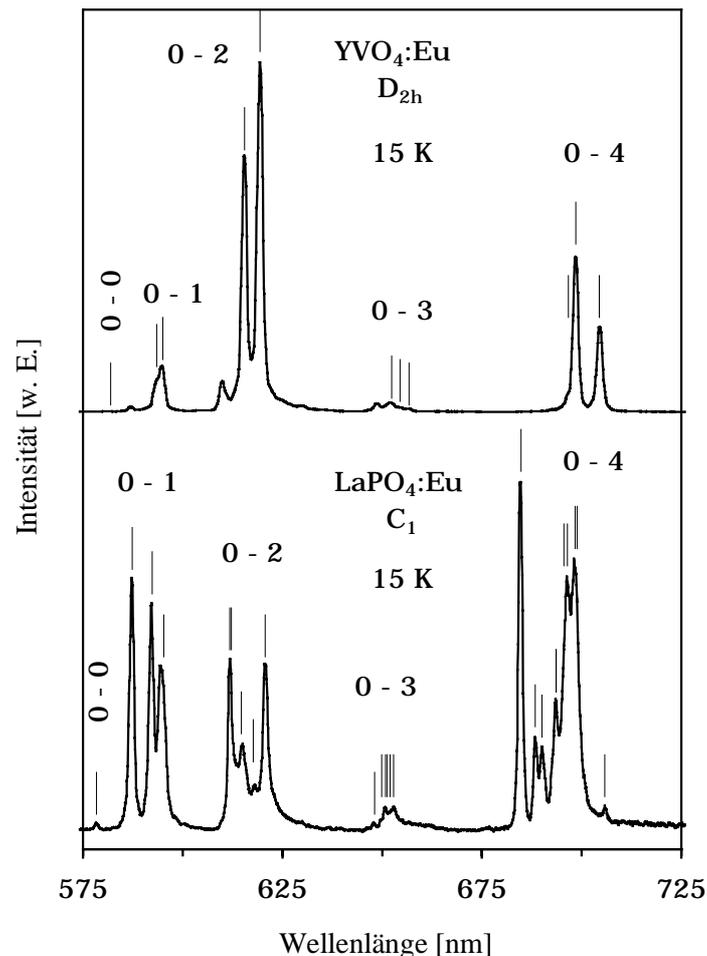


Abb. 5.4.: Lumineszenzemissions-Spektren hydrothermal präparierter $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ - und $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$ -Nanokristallite bei tiefer Temperatur (Pulverproben, $\lambda_{\text{ex}} = 310$ nm bzw. 260 nm). Vertikale Linien geben die theoretisch erwarteten spektralen Positionen der ${}^5\text{D}_0$ - ${}^7\text{F}_j$ -Übergänge der Eu^{3+} -Ionen an (s. Text).

Die Lumineszenzemissions-Spektren kolloidaler Lösungen von $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$ -Nanokristalliten, die nach verschiedenen Syntheseverfahren präpariert wurden, sind in *Abb. 5.5.* zum Vergleich

einander gegenüber gestellt. Während die Halbwertsbreiten der Emissionslinien bei Raumtemperatur natürlich etwas breiter als bei tiefer Temperatur sind (vgl. *Abb. 5.4.*), stimmen die spektralen Positionen aller beobachteten Übergänge dennoch mit den für C_1 -Symmetrie theoretisch Erwarteten (vertikale Linien) überein. Dies gilt sowohl für die hydrothermal als auch für die in Tributylphosphat hergestellten $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ -Nanoteilchen.

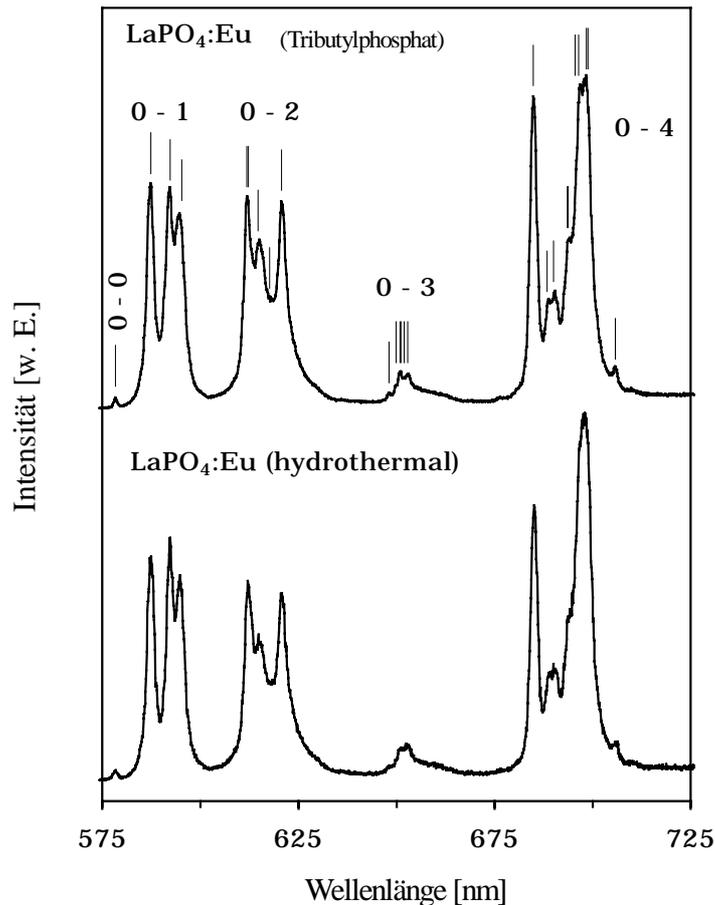


Abb. 5.5.: Lumineszenzemissions-Spektren kolloidaler Lösungen von $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ -Nanokristalliten bei Raumtemperatur ($\lambda_{\text{ex}} = 260 \text{ nm}$). Oben: Synthese in Tributylphosphat; unten: Hydrothermal-Synthese. Vertikale Linien entsprechen theoretischen spektralen Positionen der ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_J$ -Übergänge des Eu^{3+} .

Verschiedene C_1 -Symmetrien in $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ -Nanomaterialien?

Die hier gefundene Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie ist bemerkenswert, weil bereits aufgrund des großen Oberfläche:Volumen-Verhältnisses der Nanoteilchen Europium-Gitterplätze mit leicht unterschiedlicher Geometrie zu erwarten sind. Diese sollte

sich besonders bei den 5-nm-Partikeln auf die Emission der Europiumionen auswirken. Im Fall des $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$ kann die Symmetrie am Eu^{3+} -Gitterplatz (C_1) jedoch nicht weiter erniedrigt werden. Europiumionen auf Einbauplätzen mit anderer C_1 -Symmetrie können unterschiedliche Kristallfeldaufspaltungen und verschiedene relative Übergangsintensitäten aufweisen, aber die Anzahl der durch das Kristallfeld verursachten Energieniveaus muss identisch sein. In makrokristallinem $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$ wurden drei verschiedene Europium-Gitterplätze mit C_1 -Symmetrie identifiziert.^[14] Während die relativen Intensitäten der Übergänge für diese Plätze deutlich voneinander abweichen, stimmen die Übergangsenergien im Rahmen von $\pm 20 \text{ cm}^{-1}$ miteinander überein.

Untersuchungen an den hydrothermal synthetisierten $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$ -Nanokristalliten weisen in die gleiche Richtung. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, dass sich durch Sintern der Nanopartikel bei 1300 K ebenfalls zwar das Intensitätsmuster der Eu^{3+} -Emissionslinien leicht ändert, die spektralen Positionen jedoch in allen Fällen unbeeinflusst bleiben.^[5] Darüber hinaus wiesen die bei tiefer Temperatur ($T = 15 \text{ K}$) aufgenommenen Lumineszenzemissions-Spektren der gesinterten Nanopartikel eine schmalere Halbwertsbreite der beobachteten Linien auf als bei den nicht erhitzten Proben.^[ebenda] Analoge Resultate anderer Autoren für nanokristallines $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ wurden von diesen ebenfalls durch eine erhöhte „Unordnung“ der Europium-Gitterplätze im Nanomaterial erklärt.^[15] Weitere Vergleiche der Lumineszenz-Spektren von Nanopartikeln und Nadeln aus der LaPO_4 -Hydrothermalsynthese unterstützen diese Interpretation.^[5]

Somit zeigen diese Ergebnisse, dass auch in den $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$ -Nanomaterialien mehrere Gitterplätze mit C_1 -Symmetrie existieren und dass die Anzahl und Besetzung dieser Plätze durch Erhitzen auf hohe Temperaturen beeinflusst werden kann. In diesem Zusammenhang erscheint eine genauere Untersuchung interessant, die jedoch den Einsatz gitterplatz-selektiver („site selective“) Laser-Spektroskopie erfordert.

Energietransfer: Übertragung vom Wirtsgitter auf die Dotierungsionen

Für die Eu^{3+} -dotierten Systeme YVO_4 und LaPO_4 ist die UV-Anregung über den jeweiligen Charge-Transfer-Übergang (CT, Sauerstoff \rightarrow Vanadium/Phosphor bzw. Sauerstoff \rightarrow Europium) wesentlich effizienter als bei einer direkten Anregung der „verbotenen“ f-f-Übergänge der Europiumionen, da der CT-Übergang im Vergleich eine höhere Oszillatorstärke aufweist (vgl. Kap. 4.3.1.). Wird statt des Eu^{3+} -Ions Ce^{3+} als Dotierungsion in das LaPO_4 -Wirtsgitter

eingebaut, so entsprechen die im Emissions- bzw. Anregungs-Spektrum beobachteten Banden dem 4f-5d-Übergang des Cers. Da dieser Übergang der Paritätsregel gemäß optisch „erlaubt“ ist, besitzt er ebenfalls eine sehr viel höhere Oszillatorstärke als die f-f-Übergänge des Europiums. Im Gegensatz zum Eu^{3+} -dotierten System erfolgt deswegen beim $\text{LaPO}_4:\text{Ce}$ eine effiziente Anregung durch direktes Einstrahlen in die Banden des Dotierungsions.

Die am elektronischen Übergang des Ce^{3+} -Ions beteiligten 5d-Elektronen koppeln weitaus stärker mit den Phononen des Wirtsgitters als die f-Elektronen angeregter Europium-Energie-niveaus. Daher beobachtet man in den Lumineszenzemissions- und Anregungs-Spektren der nanokristallinen $\text{LaPO}_4:\text{Ce}$ -Nadeln im Wesentlichen breite Banden anstatt scharfer Linien. Vom Makrokristall ist bekannt, dass die Absorption des Ce^{3+} -Ions wegen der starken Kristallfeld-Aufspaltung des angeregten Zustands aus zwei einander überlappenden Banden besteht^[16], und dies wird auch bei den nanokristallinen Materialien beobachtet (Abb. 5.6. oben).

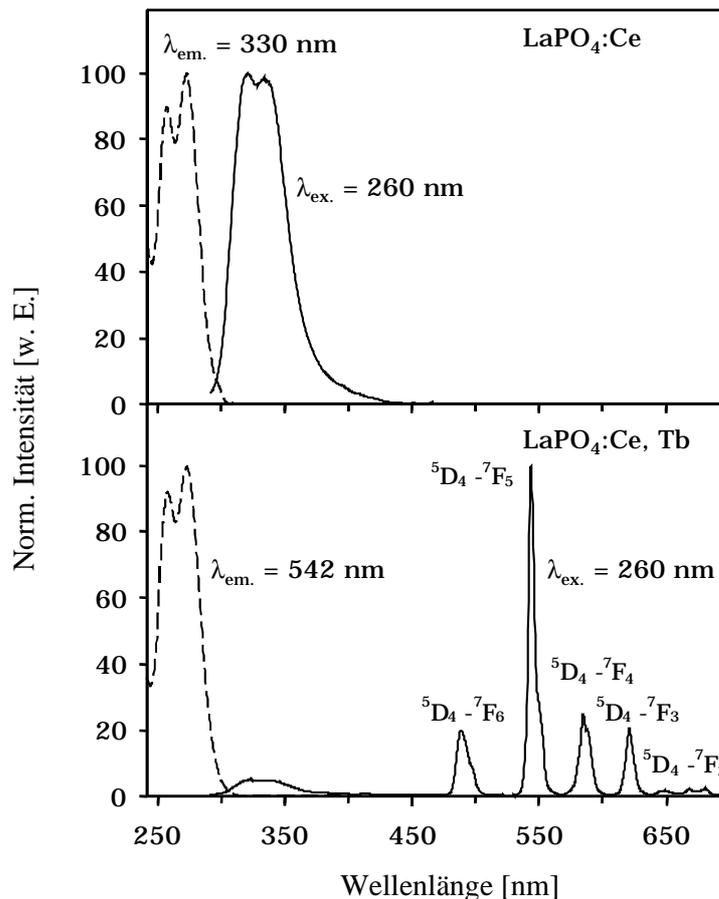


Abb. 5.6.: Lumineszenzemissions-Spektren (durchgezogene Linien) und Anregungs-Spektren (gestrichelte Linien) von kolloidalen Lösungen nanokristalliner Nadeln aus $\text{LaPO}_4:\text{Ce}$ (oben) und $\text{LaPO}_4:\text{Ce/Tb}$ (unten) bei Raumtemperatur.

Werden die Nadeln mit Ce^{3+} - und Tb^{3+} -Ionen co-dotiert, so zeigt eine kolloidale Lösung dieses Nanomaterials nach UV-Anregung eine starke gelblich-grüne Lumineszenz, die durch die Linienemission der Terbiumionen hervorgerufen wird (unterer Teil *Abb. 5.6.*). Die Lumineszenzemission des Tb^{3+} -Ions besteht wie beim Eu^{3+} -Ion aus Übergängen zwischen Energiezuständen der f-Elektronen, geht aber von einem stark durch das Kristallfeld aufgespaltenen Energieniveau aus ($^5\text{D}_4$). Daher resultiert beim Terbiumion ein sehr viel komplexeres Aufspaltungsmuster als im Fall des Europiumions. Tatsächlich umfasst jede im Lumineszenz-Spektrum beobachtete Emissionslinie eine große Zahl nicht aufgelöster Linien einzelner Übergänge zwischen den energetischen Unterniveaus des angeregten $^5\text{D}_4$ -Zustands bzw. des $^7\text{F}_J$ -Grundzustands ($J = 0 - 6$) von Tb^{3+} .

Das Lumineszenzanregungs-Spektrum der $\text{LaPO}_4:\text{Ce}/\text{Tb}$ -Nadeln, das bei der Wellenlänge mit größter Emissions-Intensität aufgenommen wurde ($\lambda_{\text{em}} = 542 \text{ nm}$), ist identisch mit dem Anregungsspektrum der $\text{LaPO}_4:\text{Ce}$ -Nadeln (vgl. *Abb. 5.6.*). Dies beweist den Energietransfer vom Cer auf die Terbiumionen in den co-dotierten, nanokristallinen Materialien, wie es auch beim makrokristallinen Festkörper beobachtet wird.^[16, 17] Wegen der hohen Konzentration der Cer-Ionen in den nanokristallinen $\text{LaPO}_4:\text{Ce}/\text{Tb}$ -Nadeln (45 mol-%) ist die Ce^{3+} -Lumineszenzemission nicht vollständig durch die Terbium-Ionen gelöscht, sondern als zusätzliche, breite Bande zwischen 300 – 400 nm im Emissions-Spektrum zu erkennen (vgl. *Abb. 5.6.*).

Energietransfer in $\text{LaPO}_4:\text{Ce}/\text{Tb}$ -Nanomaterialien: Schematische Übersicht

Die in organischen Lösungsmitteln synthetisierten Nanopartikel von $\text{CePO}_4:\text{Tb}^{[6]}$ und $\text{LaPO}_4:\text{Ce}/\text{Tb}^{[7]}$ weisen sehr ähnliche Lumineszenz-Eigenschaften auf wie die analogen, hier vorgestellten nanokristallinen LaPO_4 -Nadeln aus der Hydrothermal-Synthese. Damit lassen sich die Energietransfer-Prozesse in diesen Nanomaterialien am Beispiel des $\text{LaPO}_4:\text{Ce}/\text{Tb}$ -Systems in einer schematischen Übersicht einheitlich darstellen. Zum einen werden die Absorptions- und Emissions-Eigenschaften des $\text{LaPO}_4:\text{Ce}/\text{Tb}$ durch Übergänge zwischen 4f- und 5d-Elektronenzuständen des Cers bestimmt (linker Teil *Abb. 5.7.*), zum anderen durch Übergänge zwischen verschiedenen 4f-Elektronenzuständen des Terbiums (rechter Teil *Abb. 5.7.*). Ein Transport der Anregungsenergie durch das Kristallgitter kann über die Ce^{3+} -Ionen erfolgen (für Details hierzu siehe z. B. Ref. [18]).

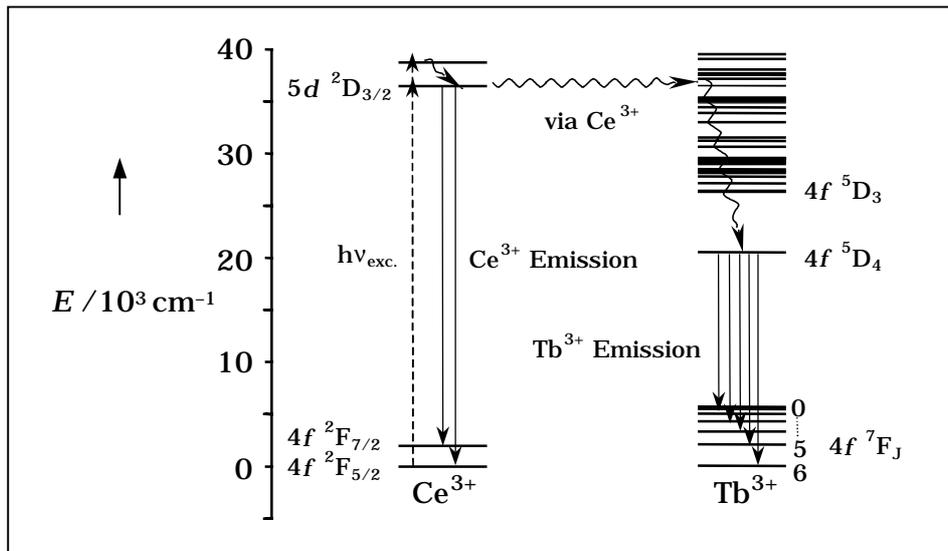


Abb. 5.7.: Energieniveauschema des $\text{LaPO}_4:\text{Ce/Tb}$ -Systems einschließlich optischer Übergänge und Energietransfer-Prozesse.

Lumineszenz-Quantenausbeute der Nanokristallite

Beim nanokristallinen $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ -System wurde eine effiziente Löschung der Lumineszenz-Quantenausbeute gegenüber dem Makromaterial festgestellt. In Kapitel 4 der vorliegenden Arbeit wurde dieses Phänomen eingehend diskutiert, und die Ergebnisse der Untersuchungen legen nahe, dass die große Oberfläche der Nanokristallite eine entscheidende Rolle für die geringe Quantenausbeute spielt (siehe dort). Auch für die in organischer Lösung synthetisierten $\text{CePO}_4:\text{Tb}$ -Nanopartikel wurden relativ kleine Werte der Quantenausbeute bei Raumtemperatur gefunden: 16% für die Gesamt-Quantenausbeute bzw. 11% für die Terbiumemission allein.^[6] Durch Oberflächenmodifikationen der Partikel wurden im Fall von $\text{LaPO}_4:\text{Ce/Tb}$ -Nanokristalliten kürzlich Werte von 61% (gesamt) bzw. 42% (nur Tb^{3+} -Emission) erzielt.^[7]

Im Folgenden wird die Löschung der Tb^{3+} -Emission der $\text{CePO}_4:\text{Tb}$ -Nanoteilchen anhand von Messungen der Lumineszenz-Lebensdauern diskutiert und mit Ergebnissen für analog in organischer Lösung synthetisierte $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$ -Nanokristallite^[6] verglichen. Die Lebensdauern sowohl der Europium-Emission als auch der Terbium-Emission liegen beide erwartungsgemäß im Millisekunden-Bereich (*Abb. 5.8.*). Während Erstere einen monoexponentiellen Zerfall aufweist, wie er für beide Makromaterialien gefunden wird, weicht Letztere deutlich von einem monoexponentiellen Verlauf ab.

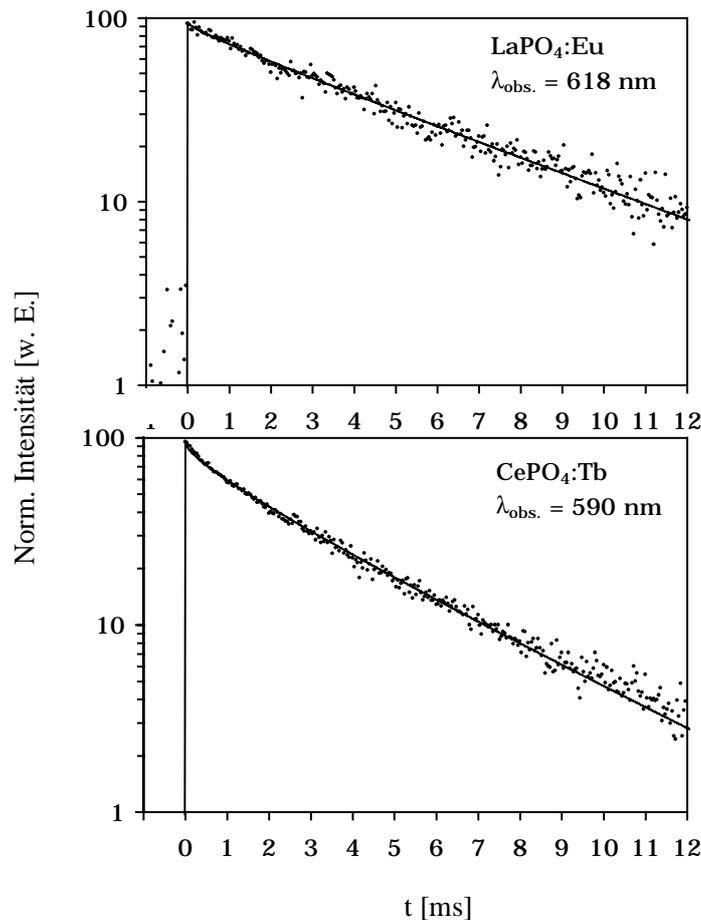


Abb. 5.8.: Zeitabhängige Lumineszenzemission kolloidaler Lösungen verschiedener Nanokristallite bei Raumtemperatur ($\lambda_{\text{ex}} = 266 \text{ nm}$, $t_{\text{ex}} = 15 \text{ ns}$). Durchgezogene Linien entsprechen berechneter Anpassung an die Messdaten gemäß dem im Text diskutierten Modell.

Diese Art nicht-exponentieller Lumineszenz-Kinetik wird oft in Materialien beobachtet, in denen die Emission des angeregten Zustands der lumineszierenden Ionen durch Energietransfer zu Fremdionen („Killerzentren“, z. B. Verunreinigungen) gelöscht wird.^[19] Beispiele einer solchen Lumineszenz-Löschung sind von makrokristallinem $\text{LaPO}_4:\text{Tb}$ bekannt, wenn dieses Material mit weiteren Seltenerdionen wie Nd^{3+} , Ho^{3+} , Pr^{3+} oder Er^{3+} co-dotiert wird.^[17] Reines $\text{LaPO}_4:\text{Tb}$ weist einen monoexponentiellen Zerfall mit einer Lebensdauer von $\tau = 3.2 \text{ ms}$ auf. Sowohl die Lumineszenz-Kinetik als auch die Lebensdauer ändern sich selbst bei hohen Tb^{3+} -Konzentrationen nicht, was einen Energietransfer durch das Kristallgitter über die Terbiumionen ausschließt. In Gegenwart der o. a. Seltenerdionen tritt jedoch eine

Löschung der Tb³⁺-Emission infolge von Wechselwirkung der elektrischen Dipole der Terbiumionen und der co-dotierten Ionen auf, was zu einer Abweichung vom monoexponentiellen Zerfall führt (vgl. dazu unteren Teil Abb. 5.8.).

Lumineszenz-Löschung bei Nanokristalliten durch „Killerzentren“

Der bei den nanokristallinen Teilchen beobachtete Lumineszenz-Zerfall lässt sich näherungsweise durch ein relativ einfaches Modell beschreiben, wenn man die folgenden Annahmen macht: (i) Die Wechselwirkung zwischen lumineszierenden und lumineszenz-löschenden Ionen erfolgt nach dem Dipol-Dipol-Mechanismus; (ii) Beide Ionen sind statistisch im Kristallgitter verteilt; (iii) Ein Transport von Energie über die lumineszierenden Ionen findet nicht statt. Dann gilt^[20]:

$$I(t) = I_0 \cdot \exp\left[-\frac{t}{\tau_R} - 2C\left(\frac{t}{\tau_R}\right)^{1/2}\right] \quad C = \frac{2}{3}\pi^{3/2}n_qR_0^3 \quad (\text{Gl. 5-1})$$

Dabei gibt τ_R die intrinsische Zerfallszeit des angeregten Ions und n_q die Konzentration der „Killerzentren“ (Anzahl pro m³) an. Im Fall von Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen lumineszierenden und löschenden Ionen ist der Reichweiten-Parameter R_0 definiert durch $R_0^6 = \tau_R \cdot R^6 \cdot W(R)$. $W(R)$ ist hier die Übergangswahrscheinlichkeit für die Energieübertragung und R der Abstand zwischen zwei miteinander wechselwirkenden Ionen. Es ist zu beachten, dass $W(R)$ selbst proportional zu R^{-6} ist.

Wegen der Annahme einer statistischen Verteilung der Ionen im Kristallgitter wäre nach diesem Modell jeder Wert zwischen ‚0‘ und ‚unendlich‘ für den Abstand R zweier wechselwirkender Ionen in dem Kristall verwirklicht. In den hier diskutierten Proben können diese Abstände jedoch nicht größer als etwa 50 Å sein, entsprechend dem Durchmesser der Nanopartikel. Dennoch ist zu erwarten, dass das skizzierte Modell die Messdaten adäquat beschreiben kann, da die Reichweiten-Abhängigkeit R^{-6} des Dipol-Dipol-Mechanismus eine effiziente Wechselwirkung auf Abstände bis etwa 10 nm beschränkt.

Mit den Werten $\tau_R = 4.8$ ms und $C = 0.13$ für LaPO₄:Eu sowie $\tau_R = 5.8$ ms und $C = 1.28$ für CePO₄:Tb können die Lumineszenz-Kinetiken der Nanokristallite gut beschrieben werden (Abb. 5.8.). Der kleine Wert von C beim LaPO₄:Eu ist im Einklang mit dem annähernd monoexponentiellen Zerfallsverlauf und bedeutet, dass die Energieübertragung weg vom angereg-

ten Zustand der Eu^{3+} -Ionen nur sehr schwach ausgeprägt ist. Die hier für die Nanoteilchen ermittelte, intrinsische Zerfallszeit von $\tau_R = 4.8$ ms ist geringfügig größer als die beim makrokristallinen Material Beobachtete von $\tau_R \approx 3.2$ ms.^[14]

Bei den $\text{CePO}_4:\text{Tb}$ -Nanoteilchen hingegen spiegelt der hohe Wert von C die deutliche Abweichung vom monoexponentiellen Zerfall wider (vgl. *Abb. 5.8.*), was darauf hinweist, dass der Energietransfer zu „Killerzentren“ hier eine größere Rolle spielt als bei den $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$ -Teilchen. Es wurde argumentiert, dass dies auf die Anwesenheit von Ce^{4+} -Ionen in den $\text{CePO}_4:\text{Tb}$ -Nanokristalliten zurückzuführen sein könnte, die ihrerseits die Lumineszenz von Terbium löschen können.^[6]

Mithilfe der C -Werte lässt sich berechnen, in welchem Ausmaß die Lumineszenz-Quantenausbeute durch Energietransfer von den Lumineszenz-Zentren hin zu löschenden Fremdionen („Killerzentren“) vermindert wird. Diese Berechnung beruht darauf, dass die Gesamtzahl der von den Dotierungionen emittierten Photonen der Fläche unter der Lumineszenz-Zerfallskurve proportional ist. Durch Integration der Gleichung 5-1 erhält man:

$$\int_0^{\infty} I(t)dt = I_0 \cdot \tau_R \cdot (1 - \pi^{1/2} \cdot C \cdot \exp(C^2) \cdot \text{erfc}(C)) \quad (\text{Gl. 5-2})$$

Bei Abwesenheit von „Killerzentren“, d. h. wenn $n_q = 0$ (und damit auch $C = 0$) ist, liegt ein monoexponentieller Zerfall vor, für den die integrierte Intensität proportional zu $I_0 \cdot \tau_R$ ist. Wenn nun die Lumineszenz-Quantenausbeute bei Abwesenheit von Energietransfer $\Phi = 1$ ist, so erwartet man demzufolge eine um den in Gleichung 5-2 gegebenen Faktor reduzierte Quantenausbeute für den Fall, dass Lumineszenz-Löschung durch Energietransfer auftritt:

$$\Phi = 1 - \pi^{1/2} \cdot C \cdot \exp(C^2) \cdot \text{erfc}(C) \quad (\text{Gl. 5-3})$$

Mit den oben für C ermittelten Werten berechnet man auf diese Weise Lumineszenz-Quantenausbeuten von 89% für das nanokristalline $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$ bzw. 38% für das $\text{CePO}_4:\text{Tb}$. Da diese Werte wesentlich höher liegen als die nach Anregung des Wirtsgitters Gemessenen, wird der angeregte Zustand des Wirtssystems nicht allein durch Energietransfer zu den Lumineszenz-Zentren entvölkert.

Lumineszenz-Löschung bei Nanokristalliten: Einfluss der Teilchenoberfläche

Dem hier verwendeten Modell entsprechend sind die obigen Ergebnisse so zu interpretieren, dass in den Nanokristalliten ein zusätzlicher Energietransfer vom angeregten Zustand des Wirtsgitters hin zu Löschzentren auftritt, wo die Anregungsenergie strahlungslos verloren wird. Solche Löschzentren könnten sowohl die gleichen Fremdionen sein, auf die auch ein Teil der Lumineszenz-Zentren seine Energie überträgt, als auch Energiezustände an der Oberfläche der Nanokristallite.

Anhand von in organischer Lösung synthetisierten $\text{LaPO}_4\text{:Ce/Tb}$ -Nanokristalliten konnte aufgezeigt werden, dass die Terminierung der Oberflächenatome für die Lumineszenz-Quantenausbeute dieses Nanomaterials eine wichtige Rolle spielt.^[7] Durch Änderungen des umgebenden Mediums wurde die Quantenausbeute der kolloidalen Lösungen der $\text{LaPO}_4\text{:Ce/Tb}$ -Teilchen um den Faktor ‚2,5‘ gesenkt, und zwar sowohl die Cer- als auch die Terbium-Emission. Daher muss man annehmen, dass der angeregte Zustand des Ce^{3+} -Ions nicht nur durch Energieübertragung auf die Terbiumionen entvölkert wird, sondern zusätzlich durch einen konkurrierenden Prozess, an dem das Lösungsmittel oder die verwendete Lauge beteiligt ist. In der Tat hängt die Lumineszenz-Quantenausbeute von organometallischen Cer-Komplexen von den am Cer-Atom angelagerten Liganden ab.^[21] Auch bei diesen Systemen ist der Löschmechanismus aber noch nicht genau untersucht.

Im Fall der $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ -Nanokristallite konnten keine Hinweise darauf gefunden werden, dass der vom makrokristallinen Material bekannte Energietransfer über die Vanadatgruppen des Wirtsgitters die Lumineszenz-Quantenausbeute der Europium-Dotierungsionen positiv beeinflusst (vgl. Kap. 4). Viele Anzeichen sprechen bei diesem System hingegen dafür, dass der angeregte Vanadat-Zustand durch Löschzentren an der großen bzw. leicht erreichbaren Oberfläche der Nanokristallite strahlungslos deaktiviert wird.

Beim nanokristallinen $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ -System hatte die Beobachtung, dass im Gegensatz zum Makromaterial weder für die Vanadat- noch für die Europium-Emission Anstiegszeiten der Lumineszenz („rise times“) detektiert wurden, wesentliche Bedeutung für die Rückschlüsse bezüglich des Energietransfers in den Nanoteilchen. Ähnliche Untersuchungen wären an den nanokristallinen, Ce^{3+} -dotierten Systemen notwendig, um zu beurteilen, inwieweit die Erkenntnisse übertragbar sind. Allerdings liegt bereits die Abklingzeit der Ce^{3+} -Lumineszenz-emission in der Größenordnung von etwa $\tau \approx 20$ ns; eine eventuelle Anstiegszeit der Cer-Emission infolge eines Transports der Anregungsenergie durch das Kristallgitter wäre selbst

bei einer Dauer von einigen Nanosekunden mit der für diese Arbeit zur Verfügung stehenden Messanordnung zeitlich nicht aufzulösen.

5.4. Literatur

- [1] F. C. Pallila, A. K. Levine, M. Rinkevics, *J. Electrochem. Soc.* 112 (8), **1965**, 776
- [2] W. L. Wanmaker, A. Brill, J. W. ter Vrugt, J. Broos, *Philips Res. Rep.* 21, **1966**, 270
- [3] R. C. Ropp, B. Carroll, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 39, **1977**, 1303
- [4] Y. Hikichi, K. Hukuo, J. Shiokawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 51, **1978**, 3645
- [5] H. Meyssamy, K. Riwozki, A. Kornowski, S. Naused, M. Haase, *Adv. Mater.* 11 (10), **1999**, 840
- [6] K. Riwozki, H. Meyssamy, A. Kornowski, M. Haase, *J. Phys. Chem. B* 104, **2000**, 2824
- [7] K. Riwozki, H. Meyssamy, H. Schnablegger, A. Kornowski, M. Haase, *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (3), **2001**, 573
- [8] ICSD Nr. 79747
Y.-X. Ni, J. M. Hughes, A. N. Mariano, *American Mineralogist* 80, **1995**, 21
- [9] K. Riwozki, M. Haase, *J. Phys. Chem. B* 102, **1998**, 10129
- [10] P. Scherrer, *Göttinger Nachrichten* 2, **1918**, 98
- [11] J. Rockenberger, *Dissertation*, Universität Hamburg, **1998**, 29
- [12] a) Judd Ofelt a) B. R. Judd, *Phys. Rev.* 127, **1962**, 750
b) G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* 37, **1962**, 511
- [13] C. Brecher, H. Samelson, A. Lempicki, R. Riley, T. Peters, *Phys. Rev.* 155, **1967**, 178
- [14] J. Dewxpert-Ghys, R. Mauricot, M. D. Faucher, *J. Lumin.* 69, **1996**, 203
- [15] D. K. Williams, B. Bihari, B. M. Tissue, *J. Phys. Chem. B* 102, **1998**, 916
- [16] J.-C. Bourcet, F. K. Fong, *J. Chem. Phys.* 60, **1974**, 34
- [17] W. van Schaik, S. Lizzo, W. Smit, G. Blasse, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1), **1993**, 216
- [18] R. C. Powell, G. Blasse, *Structure & Bonding* 42:II, **1980**
- [19] D. L. Huber, *Phys. Rev. B* 20, **1979**, 2307
- [20] R. K. Watts, in *Optical Properties of Ions in Solids*; Hg.: B. di Bartolo, **1975**, Plenum Press, New York, 307
- [21] S. T. Frey, W. DeW. Harrocks Jr., *Inorg. Chem.* 30, **1991**, 1073

6. Zusammenfassung

Mittels eines hydrothermalen Syntheseverfahrens sind undotierte und seltenerd-dotierte Nanomaterialien von $YV_{1-x}P_xO_4$ ($x = 0 - 1$) und $LaPO_4$ dargestellt worden, die jeweils die Kristallstrukturen der entsprechenden makrokristallinen Festkörper aufwiesen. Durch Analyse des charakteristischen Eu^{3+} -Lumineszenzemissions-Spektrums konnte eine erfolgreiche Dotierung trotz niedriger Synthesetemperaturen (< 300 °C) nachgewiesen werden. Es wurden unterschiedliche Morphologien (Partikel und Nadeln) realisiert, wobei für die Partikel mittlere Durchmesser zwischen 20 – 50 nm resultierten. Zur strukturellen Charakterisierung der Nanomaterialien wurden Pulver-Röntgendiffraktometrie in Verbindung mit Rietveld-Analysen, Transmissions-Elektronenmikroskopie und optische Spektrometrie angewendet.

Aus den hydrothermalen Synthesen wurden sowohl redispergierbare Pulver der Nanomaterialien als auch transparente (verdünnte) bzw. opaleszierende (konzentriertere) kolloidale Lösungen in H_2O und organischen Lösemitteln erhalten. Durch die Verwendung der klaren, verdünnten Lösungen waren die optischen Charakteristika der synthetisierten Substanzen erstmalig im UV-Bereich der Lumineszenz-Spektren verlässlich zu detektieren.

Die Lumineszenz-Emission und -Anregung sowie zugehörige Kinetiken wurden sowohl an den in der vorliegenden Arbeit hydrothermal synthetisierten Nanomaterialien als auch an den in dieser Gruppe in organischen Lösemitteln hergestellten Nanoteilchen temperatur-abhängig gemessen und mit Festkörper-Werten verglichen.

Anhand des $YV_{1-x}P_xO_4$ -Systems konnte aus den experimentell bestimmten Werten für die Stokes-Verschiebung und die Halbwertsbreiten der VO_4^{3-} -Emissionsbande bestätigt werden, dass die Lumineszenz-Emission der Vanadat-Gruppen tatsächlich von einem Triplett-Zustand anstatt vom zunächst angeregten Singulett-Zustand ausgeht. Für den Abstand der beiden Energieniveaus wurde ein Wert von ca. 0.5 eV abgeschätzt.

Bei den dotierten $YV_{1-x}P_xO_4:Eu$ -Nanokristalliten wurde der Energietransfer von den VO_4^{3-} -Gruppen des Wirtsgitters auf die Eu^{3+} -Ionen nachgewiesen. Es zeigte sich, dass diese

Energieübertragung $\text{VO}_4^{3-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ schneller als die strahlungslose Deaktivierung des angeregten Vanadat-Zustands erfolgt.

Die Europium-Kinetiken der $\text{YV}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4\text{:Eu}$ -Nanokristallite zeigen Lumineszenz-Lebensdauern in der vom Makromaterial bekannten Größenordnung und weisen praktisch keine Abhängigkeit von der Zusammensetzung, der Temperatur oder dem umgebenden Medium auf. Daher ist die gegenüber dem Festkörper stark verminderte Lumineszenz-Quantenausbeute der Nanoteilchen auf die beobachteten Veränderungen der Vanadat-Lumineszenz zurückzuführen.

Für das nanokristalline $\text{YV}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4\text{:Eu}$ -System ist die Schlussfolgerung zu ziehen, dass ein erheblicher Anteil der VO_4^{3-} -Gruppen die von ihnen absorbierte Anregungsenergie nicht auf die Eu^{3+} -Ionen überträgt. Aufgrund der kleinen Teilchen-Dimensionen existiert ein relativ großer Anteil an „oberflächen-nahen“ Vanadat-Gruppen, deren Energie sehr leicht die vor Allem auf der Teilchen-Oberfläche lokalisierten Löschzentren erreicht: Entweder aufgrund einer direkten Nachbarschaft oder durch (phononen-unterstützten) Energietransfer über benachbarte VO_4^{3-} -Gruppen. Die dadurch verursachte Löschung der Emission dieser Vanadat-Gruppen bei höheren Temperaturen wird durch interne strahlungslose Rekombination noch verstärkt.

Beim Makromaterial hingegen spielen Löschzentren an der Kristall-Oberfläche praktisch keine Rolle, so dass der Energietransfer via VO_4^{3-} -Gruppen hier zu einer erhöhten Energieübertragung auf die in das Kristallgitter eingebauten Eu^{3+} -Dotierungionen führt. Als Konsequenz beobachtet man für die $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ -Nanokristallite eine gegenüber dem makrokristallinen Festkörper stark verminderte Lumineszenz-Quantenausbeute von 15% in kolloidaler Lösung bei Raumtemperatur.

Bei den seltenerd-dotierten LaPO_4 - und CePO_4 -Nanomaterialien wurde der Energietransfer vom Wirtsgitter auf die Dotierungionen ebenfalls durch Lumineszenz-Anregung nachgewiesen. Während beim nanokristallinen $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ -System analog zu den $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ -Nanokristalliten keine zusätzliche Entvölkerung des angeregten Zustands der Eu^{3+} -Ionen festzustellen war, ergaben sich im Fall des nanokristallinen $\text{CePO}_4\text{:Tb}$ -Systems Hinweise auf eine Deaktivierung der angeregten Tb^{3+} -Ionen infolge von Energietransfer zu Löschzentren.

Ausblick

Die hier präsentierte Interpretation der geringen Lumineszenz-Quantenausbeute bei den $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ -Nanokristalliten könnte vermuten lassen, dass eine Erhöhung der Eu^{3+} -Konzentration in den Teilchen zu einem Anstieg der Quantenausbeute führt. Dies ist jedoch nicht der Fall, da die hier synthetisierten $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ -Nanoteilchen bei dem verwendeten Eu^{3+} -Dotierungsgrad von 5 mol-% einen Maximalwert der Quantenausbeute aufweisen.

Das Phänomen einer solchen „Konzentrationslöschung“ ist vom Makrokristall bekannt und wurde dort durch Energietransfer zu Killerzentren über *benachbarte Eu^{3+} -Ionen* oder durch die sogenannte „Cross-Relaxation“ zwischen zwei miteinander wechselwirkenden Eu^{3+} -Ionen erklärt.^[1] Um die Situation bei den nanokristallinen Systemen im Hinblick auf diesen Aspekt zu analysieren, sollten temperatur-abhängige Messungen der Lumineszenz-Emission und -Kinetik an Proben mit unterschiedlichem Eu^{3+} -Gehalt durchgeführt werden.

Derartige Untersuchungen sollten aufschlussreiche Ergebnisse liefern, da von einer anderen Gruppe bereits Modifizierungen der hydrothermalen Synthese von $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ -Nanokristalliten aufgezeigt werden konnten, die bewirken, dass die Maximalwerte der Quantenausbeuten bei Raumtemperatur in wässriger Lösung bei einem Eu^{3+} -Gehalt zwischen 15 – 30 mol-% beobachtet werden.^[2]

Kolloidale Lösungen der $\text{YV}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4\text{:Eu}$ -Nanokristallite sollten geeignet sein, den emittierenden Triplett-Zustand der VO_4^{3-} -Gruppen in diesem Material durch Messung der transienten Absorption zu detektieren. Dies würde über die in der vorliegenden Arbeit vorgenommene Abschätzung hinaus eine genaue Bestimmung der energetischen Lage dieses Zustands ermöglichen. In diesem Zusammenhang würde auch die an den undotierten Nanoteilchen zu messende Lumineszenz-Absorption und -Emission der VO_4^{3-} -Bande in Abhängigkeit von der Temperatur zu einer quantitativen Präzisierung beitragen. Für die Absorptionsmessungen sind die Nanokristallite zuvor in ein geeignetes Lösungsmittel zu überführen.

Literatur zu Kapitel 6

^[1] G. Blasse, B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, **1994**, Springer, Berlin/Heidelberg

^[2] A. Huignard, T. Gacoin, J.-P. Boilot, *Chem. Mater.* **12**, **2000**, 1090

Summary

Nanomaterials of $YV_{1-x}P_xO_4$ ($x = 0 - 1$) and $LaPO_4$ doped with rare earth ions as well as samples of the undoped host systems have been prepared via a hydrothermal method. Their crystal structures corresponded to those known for the respective bulk materials. By analyzing the characteristic luminescence line emission of the Eu^{3+} ions successful incorporation of the dopants into the host lattice has been verified despite the low temperatures applied during the syntheses (< 300 °C). Different morphologies have been obtained (viz. particles and needle-shaped crystallites), the nanoparticles displayed mean diameters between 20 – 50 nm. Structural characterization of the nanomaterials was carried out by employing powder x-ray diffraction, Rietveld analysis of the diffraction data, transmission electron microscopy and optical spectroscopy.

Redispersible powders of the nanomaterials as well as transparent (diluted) and opalescent (more concentrated) colloidal solutions in H_2O and organic solvents have been obtained from the syntheses. For the first time, the spectroscopic investigation of clear, scatter-free solutions of the synthesized materials allowed for unmitigated characterization of the optical properties of these systems in the UV spectral region.

The luminescence emission, excitation and kinetics of the hydrothermally synthesized nanomaterials as well as of some other nanoparticles which have been prepared in organic solvents (by members of this group) have been subject to temperature-dependent investigation. The results have been compared to the data observed for the corresponding bulk materials.

Experimental values of the Stokes-shift and the FWHM were derived for the vanadate emission band of the nanocrystalline $YV_{1-x}P_xO_4$ system. These could be used to confirm that the luminescence emission of the VO_4^{3-} groups actually originates from a triplet level and not from the initially excited singlet level. The energy difference between both levels has been estimated to be about 0.5 eV.

In the case of the doped $YV_{1-x}P_xO_4:Eu$ nanocrystallites energy transfer from the host vanadate groups to the Eu^{3+} ions has been shown to occur. This transfer proved to be faster than radiationless de-activation of the excited vanadate state.

The luminescence kinetics of the europium dopants in the $YV_{1-x}P_xO_4:Eu$ nanocrystallites showed luminescence lifetimes of the order known from the bulk and were practically independent of composition, temperature and the surrounding medium. Due to this observation the great decrease of the luminescence quantum yield of the nanoparticles with respect to the bulk could be attributed to the observed variations of the vanadate luminescence.

For nanocrystalline $YV_{1-x}P_xO_4:Eu$ the conclusion has been drawn that a significant fraction of vanadate groups does not transfer the excitation energy absorbed by them to the europium dopants. Due to the small dimensions of the nanoparticles a relatively large fraction of VO_4^{3-} groups is located close to the particles' surface. The energy of these vanadate groups is easily transferred to recombination centers on the surface – either simply because of the short distance in between them or by (phonon-assisted) energy transfer via adjacent vanadate groups. Quenching of the vanadate emission at higher temperatures which is caused hereby is further enhanced by internal radiationless recombination.

In contrast, luminescence quenching at the surface of the crystal lattice can be neglected in the case of the bulk material. Thus, in the bulk crystal lattice, energy transfer via adjacent vanadate groups leads to an enhanced transfer of excitation energy to the europium dopants. Consequently, a strongly reduced luminescence quantum yield of 15% at room temperature is observed for $YVO_4:Eu$ nanocrystallites in colloidal solution.

For both rare earth doped $LaPO_4$ and $CePO_4$ nanocrystallites, energy transfer from the host to the dopants has been proved by luminescence excitation spectroscopy. In the case of the nanocrystalline $LaPO_4:Eu$ system no evidence of additional depopulation of the excited state of the europium ions could be detected, as was the case for the $YVO_4:Eu$ nanocrystallites. Investigation of the Tb^{3+} doped $CePO_4$ nanoparticles, however, suggested de-activation of the excited terbium levels by energy transfer to quenching sites.

Outlook

The interpretation of the low quantum yield of the $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ nanoparticles outlined above might imply that a higher concentration of europium dopants increases the quantum yield. However, this is not true, because the Eu^{3+} content (5 mol-%) applied during the synthesis of the nanocrystallites produces a maximum value of the quantum yield.

This phenomenon of “concentration quenching” is known from the bulk and had been explained by either energy transfer via *adjacent europium ions* or by so-called “cross relaxation”.^[1] In order to evaluate the relevant processes in the case of the nanocrystalline systems, temperature-dependent measurements of the luminescence emission and kinetics should be conducted, using samples of varying concentration of europium dopants.

Such investigations should render useful results since modifications of the hydrothermal synthesis of $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ nanoparticles have already demonstrated that the maximum quantum yield can be observed in colloidal solution at room temperature for samples containing 15 – 30 mol-% europium ions.

Furthermore, colloidal solutions of $\text{YV}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4:\text{Eu}$ nanocrystallites should be apt to examine the triplet state of the vanadate groups by transient absorption. This would allow a more precise determination of this energetic level. Also, temperature-dependent luminescence absorption and emission measurements of the undoped samples could contribute to a quantitative description. In order to conduct such absorption measurements, the nanocrystallites have to be dissolved in a suitable solvent.

Literature

^[1] G. Blasse, B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, **1994**, Springer, Berlin/Heidelberg

^[2] A. Huignard, T. Gacoin, J.-P. Boilot, *Chem. Mater.* **12**, **2000**, 1090

Anhang

A. Experimenteller Teil

A.1. Präparationen

A.1.1. Synthese von nanokristallinem $YVO_4:Eu^{[1]}$ und $YV_{1-x}P_xO_4:Eu$

Eu^{3+} -dotiertes YVO_4 (5 mol-% Eu^{3+}): Methode I („sauer“)^[1]

3.413 g $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (8.9 mMol) und 0.209 g $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (0.47 mMol) wurden in 30 ml dest. H_2O gelöst. Unter Rühren wurde eine Lösung von 2.73 g $Na_3VO_4 \cdot 10H_2O$ (7.5 mMol) in 30 ml H_2O hinzugegeben. Die nach 20 min. Rühren erhaltene, weiße Suspension wies einen pH-Wert von etwa 4.8 auf und wurde in ein Teflon-Autoklavengefäß überführt. Das lose verschlossene Teflongefäß wurde in einen Autoklaven (Roth, 200 ml) gestellt, wobei der Hohlraum zwischen Teflonrohr und Innenwand des Autoklaven bis zur Füllhöhe der Reaktionslösung im Teflonrohr mit dest. H_2O aufgefüllt wurde. Anschließend wurde die Probe im geschlossenen Autoklaven erhitzt und 1 h bei $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ und $p = 12 \text{ bar}$ unter Rühren autoklaviert. Zur schnellen Abkühlung wurde der Autoklav in kaltes Wasser eingetaucht, die erhaltene Suspension wurde entnommen. Der weiße Niederschlag wurde abzentrifugiert (10 min./3147 g) und der klare Überstand verworfen. Anschließend wurde der Niederschlag mit ca. 40 ml H_2O aufgeschlämmt und die Suspension mit 3.219 g einer 60%igen 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure-Lösung (9.37 mMol = 1 Äq.) versetzt. Nach Einstellung des pH-Wertes mit HNO_3 konz. auf 0.3 wurde 60 min. gerührt, woraufhin der pH-Wert mit $NaOH$ konz. auf 12.5 zurückgestellt wurde. Das matte Rot (V_2O_5) der sauren Lösung ging im Basischen erneut in Weiß über.

Nach Rühren über Nacht wurde ein weißer Niederschlag abzentrifugiert (10 min./3147 g), der klare Überstand mit den Nebenprodukten wurde verworfen. Der Niederschlag wurde mindestens zweimal mit je ca. 40 ml H_2O gewaschen und erneut abzentrifugiert. Bei den Waschschritten peptisierten die nanokristallinen Anteile der Probe. Die jeweils vorsichtig dekantierten, milchigen Waschwasser-Fractionen wurden vereinigt und erneut zentrifugiert (5 min./60000 g). Der farblose, (leicht) opaleszierende Überstand, der die kleinsten der bei der Synthese resultierenden Nanokristallite enthielt, wurde zweimal gegen dest. H_2O

^[1] K. Riwozki, M. Haase, *J. Phys. Chem. B* 102, 1998, 10129

dialysiert (Dialyse-Schläuche: Serva, MWCO 6 – 8 kD). Die Ausbeute dieser nanokristallinen Fraktion an $YVO_4:Eu$ betrug ca. 3% in Bezug auf die eingesetzte Menge an Vanadat.

Eu³⁺-dotiertes YVO_4 (5 mol-% Eu^{3+}): Methode II („basisch“)^[1]

3.413 g $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (8.9 mMol) und 0.209 g $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (0.47 mMol) wurden in 15 ml dest. H_2O gelöst und unter kräftigem Rühren schnell mit 15 ml 1 M NaOH versetzt. Zu der weißen Suspension wurde unter ständigem Rühren eine Lösung von 2.73 g $Na_3VO_4 \cdot 10H_2O$ (7.5 mMol) in 30 ml H_2O hinzugegeben. Der pH-Wert der milchigen Suspension wurde mit 4 M NaOH auf ≥ 12.5 eingestellt. Die so erhaltene Reaktionsmischung wurde in ein Teflon-Autoklavengefäß überführt und wie unter *Methode I* beschrieben weiter behandelt.

Eu³⁺-dotiertes $YV_{1-x}P_xO_4$ ($x = 0 - 1$)

Für die Darstellung nanoskaliger Mischkristallite des $YV_{1-x}P_xO_4$ -Systems wurde das in *Methode II* eingesetzte $Na_3VO_4 \cdot 10H_2O$ anteilig durch $(NH_4)_2HPO_4$ ersetzt. Auf diese Weise wurden gemäß der ansonsten unveränderten Synthesvorschrift (*Methode II*) Proben von $YV_{1-x}P_xO_4$ -Nanokristalliten der Zusammensetzung $x = 0.5, 0.8, 0.9$ und 0.95 präpariert. Auch die hydrothermale Darstellung des reinen $YPO_4:Eu$ ($x = 1$) gelang auf diesem Weg.

Undotiertes $YV_{1-x}P_xO_4$ ($x = 0, 0.5$ und 0.95)

Nanokristalline Proben der undotierten Wirtsgitter wurden gemäß *Methode II* synthetisiert, wobei die entsprechende Menge $Na_3VO_4 \cdot 10H_2O$ anteilig durch $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ ersetzt wurde. Es wurden Proben der Zusammensetzung $x = 0, 0.5$ und 0.95 dargestellt.

Pulver der $YV_{1-x}P_xO_4:Eu$ -Nanokristallite

Aus den kolloidalen Lösungen wurden durch Abdampfen des Wassers mit einem Rotationsverdampfer (Badtemperatur $50\text{ }^\circ\text{C}$) Pulver der nanokristallinen Proben erhalten, die leicht in Wasser redispergiert werden konnten.

A.1.2. Synthese von $\text{LaPO}_4\text{:X-Nanomaterialien}$ ($X = \text{Eu}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$) [2]

Das oben für die Darstellung der $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ -Nanoteilchen beschriebene Verfahren (*Methoden I und II*) kann weitgehend analog zur Synthese seltenerd-dotierter LaPO_4 -Nanomaterialien angewendet werden.

$\text{LaPO}_4\text{:Eu-Nanopartikel}$ (5 mol-% Eu^{3+}) [2]

12.340 g $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (28.5 mMol) und 0.642 g $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1.5 mMol) wurden in 50 ml dest. H_2O gelöst und zu 100 ml einer 1 M NaOH-Lösung gegeben. Unter kräftigem Rühren wurde eine Lösung von 3.56 g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (27 mMol) in 100 ml H_2O hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde mit 4 M NaOH auf einen pH-Wert von 12.5 eingestellt und in einen mit Teflon ausgekleideten Autoklaven (Berghof, HR-500) überführt. Unter Rühren (600 U/min.) wurde 2 h bei $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$ autoklaviert. Die resultierende Suspension wurde zentrifugiert (10 min./3147 g), der Überstand verworfen. Der Niederschlag wurde in 100 ml einer 0.1 M HNO_3 -Lösung aufgeschlämmt und 3 Tage gerührt (LaPO_4 ist in verdünnten Säuren nicht löslich.). Zwischendurch wurde der pH-Wert mehrmals mit 1 M HNO_3 auf 1.0 neu eingestellt.

Der weiße Niederschlag wurde abzentrifugiert (5 min./3147 g), der klare Überstand mit den Nebenprodukten wurde verworfen. Der Niederschlag wurde mindestens zweimal mit je ca. 40 ml H_2O gewaschen und erneut abzentrifugiert. Bei den Waschschritten peptisierten die nanokristallinen Anteile der Probe. Die jeweils vorsichtig dekantierten, milchigen Waschwasser-Fractionen wurden vereinigt und erneut zentrifugiert (5 min./12500 g). Der leicht opaleszierende Überstand enthielt die Kleinsten der bei der Synthese resultierenden Nanokristallite und wurde vorsichtig dekantiert.

$\text{LaPO}_4\text{:Eu-Nadeln}$ (5 mol-% Eu^{3+}) [2]

Bei Durchführung obiger Synthese in saurer Reaktionslösung wurden nadelförmige Nanokristallite von $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ erhalten. 12.340 g $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (28.5 mMol) und 0.642 g $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1.5 mMol) wurden in 100 ml dest. H_2O gelöst und auf $\text{pH} = 4.5$ eingestellt. Unter kräftigem Rühren wurde eine Lösung von 3.96 g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (30 mMol) in 100 ml H_2O hinzugefügt. Die so erhaltene Reaktionsmischung mit einem pH von 1.7 wurde in einen

[2] H. Meyssamy, K. Riwotzki, A. Kornowski, S. Naused, M. Haase, *Adv. Mater.* 11 (10), **1999**, 840

mit Teflon ausgekleideten Autoklaven (Berghof, HR-500) überführt und wie bei der Darstellung der $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ -Nanopartikel beschrieben weiter behandelt.

Nadeln von $\text{LaPO}_4\text{:Ce}$ (5 mol-% Ce^{3+}) und $\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.45}\text{Tb}_{0.15}\text{PO}_4$ ^[2]

Auf die gleiche Weise wie die europium-dotierten LaPO_4 -Nadeln lassen sich nanokristalline Nadeln von $\text{LaPO}_4\text{:Ce}$ und $\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.45}\text{Tb}_{0.15}\text{PO}_4$ herstellen, wobei hier eine Gesamtmenge von 30 mMol der entsprechenden Nitrate eingesetzt wurde. Vor dem Erhitzen wurde die Reaktionsmischung im Autoklaven 60 min. mit Formiergas ($\text{N}_2\text{:H}_2 = 9\text{:}1$) gespült, um die Oxidation von Ce^{3+} zu Ce^{4+} zu verhindern.

Pulver der $\text{LaPO}_4\text{:X}$ -Nanomaterialien ($X = \text{Eu}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$)

Aus den kolloidalen Lösungen wurden durch Abdampfen des Wassers mit einem Rotationsverdampfer (Badtemperatur 50 °C) Pulver der nanokristallinen Proben erhalten, die leicht in Wasser redispersiert werden konnten.

A.2. Charakterisierungsmethoden

A.2.1. Pulver-Röntgendiffraktometrie

Die Pulver-XRD-Messungen wurden im Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität Hamburg mit einem XPert-Gerät der Firma Philips durchgeführt. Zur Auswertung der Diffraktogramme mittels Rietveld-Analyse wurde die Software PC-Rietplus^[3], V1.1B, der Firma Philips verwendet.

A.2.2. Transmissions-Elektronenmikroskopie

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen, einschließlich der Hochauflösungsbilder, sind mit einem Transmissions-Elektronenmikroskop (TEM) der Firma Philips, Modell

^[3] Rietplus R. X. Fischer, C. Lengauer, E. Tillmanns, R. J. Ensink, C. A. Reiss, E. J. Fantner, *Mater. Sci. Forum* 287, **1993**, 133

CM 300 UT, gemacht worden. Das Gerät arbeitet mit einer Beschleunigungs-Spannung von 300 kV und ist mit einer CCD-Kamera (Gatan, Modell Nr. 694) ausgestattet. Zur Abscheidung von Probenmaterial wurde i. d. R. der Aktivkohlefilm der Kupfergrids ca. 1 min. mit der unverdünnten, bei der Synthese erhaltenen Lösung benetzt; anschließend wurde die Lösung abgesaugt und das Grid getrocknet.

A.2.3. UV/Vis-Spektroskopie

UV/Vis-Absorptionsspektren wurden mit Zweistrahlsspektrometern aufgenommen. Dazu standen ein Gerät der Firma Perkin Elmer (Lambda 40) sowie ein UV-Vis-NIR-Spektrophotometer der Firma Varian (Cary 500 Scan) zur Verfügung. Die wässrigen oder organischen Lösungen der Proben wurden in Quarzglasküvetten (1 cm) gegen H₂O bzw. das verwendete Lösungsmittel als Referenz gemessen. Der Meßbereich lag zwischen 200 – 500 nm bei einer Auflösung von ≤ 1 nm.

A.2.4. Statische Lumineszenz-Spektroskopie

Lumineszenz-Emissions- und Anregungs-Spektren von kolloidalen Lösungen und Pulvern der nanokristallinen Materialien wurden mit einem FluoroMax 2 Spektrometer der Firma Spex aufgenommen. Zur Lumineszenz-Messung bei Temperaturen unterhalb Raumtemperatur wurde ein Kryostat der Firma Leybold verwendet, der über einen geschlossenen Helium-Kreislauf verfügt.

Zur Bestimmung der Lumineszenz-Quantenausbeuten kolloidaler Lösungen der Nanoteilchen bei Raumtemperatur wurde die gemessene Emission mit derjenigen einer Rhodamin-6G-Lösung (Lambda Physics, in spektroskopisch reinem Ethanol) verglichen. Die Lösungen wiesen jeweils identische optische Dichten bei den benutzten Anregungswellenlängen auf.

A.2.5. Messung von Lumineszenz-Lebensdauern

Zur Messung von Lumineszenz-Abklingkurven wurden kolloidale Lösungen und Pulver der Nanomaterialien mit einem gepulsten Laser bei 266 nm angeregt (FWHM = 15 ns, Nd:YAG Laser, Spectron Laser Systems, Modell SL804F10). Die Lumineszenz-Intensität wurde jeweils bei einer vorher gewählten Wellenlänge zeitabhängig detektiert. Dazu wurden ein Doppelmonochromator (Schoeffel, Modell EM 200), ein Hamamatsu R928 Photomultiplier und ein digitales Oszilloskop (Hewlett-Packard, Modell 54522A) verwendet. Für die temperatur-abhängigen Messungen wurde ein Kryostat der Firma Leybold verwendet, der über einen geschlossenen Helium-Kreislauf verfügt.

B. Eingesetzte Chemikalien

B.1. Reinheit und Bezugsquellen

Es wurden Chemikalien in p. a. Qualität von folgenden Firmen verwendet: Aldrich Chemie GmbH, Steinheim; BAYER, Leverkusen; Chemische Fabrik Budenheim, Budenheim; ChemPur GmbH, Karlsruhe; Heraeus GmbH, Karlsruhe; MERCK, Darmstadt; Monsanto, Newport/U.K.; Strem Chemicals GmbH, Kehl.

Die bei der Probenaufarbeitung eingesetzten Dialyseschläuche wurden von der Firma Boehringer, Heidelberg, bezogen: SERVA Spectra/Por, MWCO 6000-8000, 32 mm).

Zur Bestimmung der Quantenausbeute von $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ wurde als Lösungsmittel *Ethanol für die Spektroskopie, Uvasol*, der Fa. MERCK, Darmstadt, verwendet. Als Referenzfarbstoff diente *Rhodamine 6G, Lambdachrome Laser Dye* der Firma Lambda Physik GmbH, Göttingen.

Alle Chemikalien wurden wie geliefert ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

Das bei den Präparationen eingesetzte H_2O wurde mit einer MilliQplus-Anlage der Firma Millipore GmbH, Eschborn, deionisiert und gereinigt (kontrollierte Leitfähigkeit von 18.2 $\text{M}\Omega\text{cm}$ bei Raumtemperatur).

B.2. Sicherheitshinweise: R- und S-Sätze

Ce(NO ₃) ₃ •6H ₂ O	O brandfördernd Xi reizend	R 8-36/37/38	S 17-26-36
Ethanol	F leichtentzündlich	R 11	S 7-16
Eu(NO ₃) ₃ •5H ₂ O	O brandfördernd Xi reizend	R 8-36/37/38	S 17-26-36
n-Heptan	F leichtentzündlich Xn gesundheitsschädlich N umweltgefährlich	R 11-38-50/53-65-67	S 9-16-29-33-60-61-62
HNO ₃ (65%)	C ätzend	R 35	S 23.2-26-36/37/39-45
1-Hydroxy-1,1-diphosphonsäure	Xi reizend	R 36/37/38	S 26-36
La(NO ₃) ₃ •6H ₂ O	O brandfördernd Xi reizend	R 8-36/37/38	S 17-26-36
NaOH	C ätzend	R 35	S 26-37/39-45
Na ₃ VO ₄		R 20/21/22	S 22-36
Tb(NO ₃) ₃ •5H ₂ O	O brandfördernd Xi reizend	R 8-36/37/38	S 17-26-36
Toluol	F leichtentzündlich Xn gesundheitsschädlich	R 11-20	S 16-25-29-33
Y(NO ₃) ₃ •6H ₂ O	O brandfördernd Xi reizend	R 8-37/38-41	S 26-39

- 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: Feuergefahr 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.
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.
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.

B.2. Sicherheitshinweise: R- und S-Sätze

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 Verschluss 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 angeben).

S5.1: Unter Wasser aufbewahren.

S5.2: Unter Petroleum aufbewahren.

S5.3: Unter Paraffinöl aufbewahren.

S6: Unter ... aufbewahren (inertes Gas vom Hersteller angeben).

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.

S12: Behälter nicht gasdicht verschließen.

S13: Von Nahrungsmitteln, Getränken und Futtermitteln fernhalten.

S14: Von ... fernhalten (inkompatible Substanzen sind vom Hersteller angeben).

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 angeben).

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 angeben).

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 (807485).

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.

B.2. Sicherheitshinweise: R- und S-Sätze

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 anzugeben).
S48: Feucht halten mit ... (vom Hersteller anzugeben).
S48.1: Feucht halten mit Wasser.
S49: Nur im Originalbehälter aufbewahren.
S50: Nicht mischen mit ... (vom Hersteller anzugeben).
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).

Lebenslauf

Name : **Karsten Riwozki**
 Geboren : 31.10.1969 in Nienburg / Weser

Ausbildung

Abitur	19.05.89	Lessing-Gymnasium in Bochum-Langendreer
Zivildienst	08/89 – 10/90	Jugendherberge Möhnesee
Studium Chemie	10/90 – 09/93	Universität Bochum
	30.03.93	Vordiplom Chemie
	10/93 – 03/94	Universität Orléans, Frankreich
	04/94 – 06/94	University College Galway, Irland (Praktikum)
	07/94 – 09/94	Studienortwechsel von Bochum nach Hamburg
	10/94 – 08/97	Universität Hamburg
	13.08.97	Diplom Chemie
Promotion Chemie	09/97 – 10/97	Institut IPCMS, Straßburg, Frankreich (Praktikum)
	seit 15.10.97	Wiss. Angestellter im Inst. f. Physikalische Chemie der Univ. Hamburg, AK Prof. Dr. H. Weller

Stipendien und Auslandspraktika

<i>Ort</i>	<i>Zeitraum</i>	<i>Stipendiengeber</i>
Universitäten Bochum u. Hamburg	04/92 – 09/96	Studienförderung der Thyssen AG
Universität Orléans, Frankreich	10/93 – 03/94	Universität Orléans (Studentenaustausch mit Partneruniv. Bochum)
University College Galway, Irland	04/94 – 06/94	COMETT
Institut IPCMS in Straßburg, Frankreich	09/97 – 10/97 (6 Wochen)	IAESTE

Publikationen

- 1) K. Riwozki, M. Haase, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 10129
- 2) H. Meyssamy, K. Riwozki, A. Kornowski, S. Nased, M. Haase, *Adv. Mater.* **1999**, *11* (10), 840
- 3) K. Riwozki, H. Meyssamy, A. Kornowski, M. Haase, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 2824
- 4) M. Haase, K. Riwozki, H. Meyssamy, A. Kornowski, *J. Alloys Compd.* **2000**, *303-304*, 191
- 5) K. Riwozki, H. Meyssamy, H. Schnablegger, A. Kornowski, M. Haase, *Angewandte Chemie Int. Ed.* **40** (3), **2001**, 573

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 01. März 2001

Karsten Riwozki