

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