

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
im Fachbereich Biologie/Chemie
Universität Osnabrück

Dotierte Nanomaterialien für optische Anwendungen und leitfähige Schichten

vorgelegt von

Frederike Carl

Erstprüfer: Prof. Dr. Markus Haase

Zweitprüfer: Prof. Dr. Uwe Beginn

15. Februar 2021

DER KERN, NICHT DIE SCHALE...



Zusammenfassung

In dieser Doktorarbeit wurden mit unterschiedlichen Ionen dotierte Nanokristalle untersucht: Zum einen lanthanoid-dotierte LiYF_4 -Nanokristalle sowie Nanokristalle weiterer LiSEF_4 -Materialien ($\text{SE} = \text{Gd-Lu}$) und zum anderen Nanopartikel aus antimon-dotiertem Zinndioxid, einem n-leitenden Oxid.

Ein zentrales Ergebnis des ersten Teils der Dissertation war die Synthese von $\text{LiYF}_4:\text{Yb},(\text{Er})/\text{LiYF}_4$ -Kern/Schale-Nanokristallen, die eine Zerfallszeit der Yb^{3+} -Emission aufweisen, die Czochralski-Laserkristallen von $\text{LiYF}_4:\text{Yb}$ sehr ähnlich ist. Diese Ähnlichkeit bestätigt die hohe Qualität des neu entwickelten Kern/Schale-Syntheseverfahrens. Die Co-Dotierung der LiYF_4 -Kern-Partikel mit Yb^{3+} und Er^{3+} führte zu einer Upconversion-Emission der Partikel, die für ein System dieser Größe und ohne zusätzliche Dotierungsionen die bisher höchste Quantenausbeute von 1,25 % zeigt.

Eine hohe Qualität der LiYF_4 -Nanopartikel hinsichtlich ihrer schmalen Partikelgrößenverteilung und hohen Form-Homogenität konnte über die Bildung von kolloidalen Kristallen bestätigt werden.

Die Herstellung weiterer LiSEF_4 Nanokristalle mit den Seltenen Erden ($\text{SE} = \text{Lu-Gd}$) führte zu einer systematischen Zunahme der Größe der Partikel von LiLuF_4 bis LiTbF_4 . Die Synthese von LiSEF_4 -Partikeln mit $\text{SE} = \text{Gd}$ oder mit Seltenerd-Ionen mit noch höheren Ionenradien war mit diesem Syntheseverfahren allerdings nicht möglich. Daher wurde das eigenständig entwickelte Kern/Schale-Verfahren zur Umhüllung von LiYF_4 -Kern-Partikeln mit LiYF_4 auf LiGdF_4 als Schale übertragen und die Bildung einer LiGdF_4 -Schale auf LiYF_4 -Kern-Partikeln spektroskopisch bestätigt.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden im Rahmen eines BMBF-Projektes: „Aktiv steuerbare elektrochrome Gradientenfilter für die Anwendung in optischen Bildaufnahmesystemen“ antimon-dotierte Zinndioxid-Nanopartikel-Suspensionen und -Pasten hergestellt, um n-Leitfähigkeit des SnO_2 zu erreichen. Für die Verwendung im elektrochromen Gradientenfilter wurden mittels Raket- oder Druckprozess nanoporöse Dünnschichtelektroden generiert. Über die Kopplung verschiedener Farbstoffmoleküle konnte der Kontrast des Gradientenfilters in Abhängigkeit des elektro-chemischen Potentials beliebig variiert werden.

Abstract

In this doctoral thesis, nanocrystals doped with different ions were investigated: On the one hand lanthanide-doped LiYF_4 nanocrystals as well as nanocrystals of other LiREF_4 materials ($\text{RE} = \text{Gd-Lu}$) and on the other hand nanoparticles of antimony doped tin dioxide, an n-conducting oxide.

A central result of the first part of the doctoral thesis was the synthesis of $\text{LiYF}_4:\text{Yb},(\text{Er})/\text{LiYF}_4$ core/shell nanocrystals having a decay time of the Yb^{3+} emission, which is very similar to those of Czochralski-grown laser crystals of $\text{LiYF}_4:\text{Yb}$. This similarity confirms the high quality of the newly developed core/shell synthesis procedure. The co-doping of the LiYF_4 core particles with Yb^{3+} and Er^{3+} resulted in upconversion emission of the particles, which shows the highest quantum yield of 1.25 % for a system of this size and without additional doping ions.

The high quality of the LiYF_4 nanoparticles with respect to their narrow particle size distribution and high shape homogeneity was confirmed by the formation of colloidal crystals.

The production of further LiREF_4 nanocrystals with the rare earths ($\text{RE} = \text{Lu-Gd}$) led to a systematic increase in the size of the particles from LiLuF_4 to LiTbF_4 . The synthesis of LiREF_4 particles with $\text{RE} = \text{Gd}$ or with rare earth ions with even higher ionic radius, however, was impossible with this synthesis method. Therefore, the independently developed core/shell process for the coating of LiYF_4 core particles with LiYF_4 was transferred to LiGdF_4 as a shell and the formation of a LiGdF_4 shell on LiYF_4 core particles was confirmed spectroscopically.

In the second part of this work, antimony doped tin dioxide nanoparticle suspensions and pastes were produced as part of the BMBF project: "Actively controllable electrochromic gradient filters for use in optical imaging systems" to achieve n-conductivity of the SnO_2 . For use in the electrochrome gradient filter nanoporous thin film electrodes were generated by doctor blading or a printing process. By coupling different dye molecules, the contrast of the gradient filter could be varied as desired depending on the electro-chemical potential.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	I
Abstract	II
Inhaltsverzeichnis.....	III
1 Einleitung.....	1
1.1 Lanthanoid-dotierte Nanomaterialien und verschiedene LiSEF ₄ -Gitter	3
1.2 Leitfähige dotierte SnO ₂ -Nanomaterialien.....	7
1.3 Zielsetzung	11
2 Theoretische Grundlagen	13
2.1 Synthese eng verteilter Nanopartikel	13
2.1.1 Monomerfreisetzung und Nukleation.....	14
2.1.2 Wachstum und Fokussierung	16
2.1.3 Ostwaldreifung	19
2.2 Dotierungen	20
2.2.1 Dotierung mit Lumineszenz-Zentren	20
2.2.2 n-Dotierung	24
3 Analyse- und Synthesemethoden	29
3.1 Analysemethoden.....	29
3.1.1 Röntgenpulverdiffraktometrie.....	29
3.1.2 Transmissionselektronenmikroskopie	30
3.1.3 Dynamische Lichtstreuung und Zeta-Potential	31
3.1.4 Thermogravimetrie.....	32
3.1.5 Fluoreszenzspektroskopie	33
3.1.6 UV/Vis-Spektroskopie	33
3.1.7 Absolute Messung der Upconversion-Quantenausbeute bei unterschiedlichen Anregungsleistungsdichten	33
3.1.8 Zeitaufgelöste Lumineszenzmessungen	34

3.2	Synthesemethoden	35
3.2.1	Wasserfreie Seltenerd-Acetate.....	35
3.2.2	LiYF ₄ :(Yb),(Er)-(Kern)-Partikel.....	38
3.2.3	LiYF ₄ :(Yb),(Er)/LiSEF ₄ :(Eu)-Kern/Schale-Partikel.....	40
3.2.4	ATO-Synthese über Chlorid-Ausgangsverbindungen.....	42
3.2.5	ATO-Synthese über Hydroxo-Ausgangsverbindungen.....	43
3.2.6	Aufreinigung und Nachbehandlung der ATO-Kolloide	44
3.2.7	Herstellung von ATO-Pasten.....	47
4	Ergebnisse und Diskussion.....	49
4.1	LiYF ₄ -Nanokristalle mit hoher Upconversion-Quantenausbeute ...	49
4.1.1	LiYF ₄ :Yb,(Er)-Nanopartikel-Synthese.....	49
4.1.2	Eine neue Umhüllungsmethode	54
4.1.3	Vergleich der optischen Eigenschaften mit einem Yb:YLF-Laserkristall.....	61
4.1.4	Upconversion-Kern- und Kern/Schale-Nanopartikel.....	63
4.2	Übergitter aus LiYF ₄ :Er-Nanokristallen	69
4.3	LiSEF ₄ -Nanokristalle weiterer Seltenerd-Ionen (SE).....	76
4.3.1	Lanthanoide der Gruppe 3: SE = Lu-Dy.....	79
4.3.2	Lanthanoide der Gruppe 2: SE = Tb-Sm.....	85
4.3.3	Problemlösung zur Herstellung der LiSEF ₄ -Partikel mit Seltene Erden der Gruppe 2	90
4.4	Elektrochromer Gradientenfilter auf Basis von ATO- und TiO ₂ - Nanopartikeln	100
4.4.1	Synthese von ATO-Nanopartikeln über Chlorid- und Hydroxo- Ausgangsverbindungen.....	101
4.4.2	ATO-Pasten und ATO-Schichten	110
4.4.3	Weiterführende Verwendung im BMBF-Projekt: elektrochromes Gradientenfilter-Bauelement.....	115
5	Zusammenfassung und Ausblick	119

6	Anhang	125
6.1	Messergebnisse	125
6.2	Abbildungsverzeichnis.....	130
6.3	Tabellenverzeichnis.....	142
6.4	Abkürzungsverzeichnis	143
7	Literaturverzeichnis	146
	Danksagung	158
	Erklärung	160

1 Einleitung

Nanomaterialien stellen eine Basis der Nanotechnologie dar und sind deshalb ein Schwerpunkt der aktuellen Forschung. Bekannt sind sie bereits aus dem Alltag durch antibakterielle Silbernanopartikel und durch CdSe-Partikel zur Erzeugung von rotem und grünem Licht in LCD-Fernsehern sowie durch nanopartikuläres Titandioxid (TiO_2) und Zinkoxid (ZnO) in Sonnencremes, die vor schädlicher UV-Strahlung schützen. ^[1]

„Nanomaterialien“ enthalten die Vorsilbe „nanos“, die aus dem Lateinischen kommt und „Zwerg“ bedeutet. Es handelt sich um Materialien mit sehr kleinen Abmessungen von unter 100 nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). Diese können sich auf verschiedene Raumrichtungen beziehen. Wird die Ausdehnung eines Materials in nur einer Raumdimension auf den Nanometer-Bereich reduziert, so wird von Nanoschichten/-lagen (z.B. in Gassensoren) gesprochen. Liegen zwei Raumrichtungen im Nanometer-Bereich vor, wird hingegen von Nanodrähten oder Nanoröhren (z.B. Kohlenstoffnanoröhren) gesprochen. ^[2, 3] Nanopartikel lassen sich in eine dritte Untergruppe der Nanomaterialien einordnen, deren Abmessungen in alle drei Raumrichtungen nur 1-100 nm betragen. Sind diese Substanzen kristallin, so werden sie auch als Nanokristalle bezeichnet.

Aufgrund der kleinen Größe weisen Nanopartikel im Vergleich zu Makrokristallen veränderte physikalische Eigenschaften auf, die z.B. durch das große Oberfläche-Volumen-Verhältnis hervorgerufen werden. Dieses kann z.B. zu einer erhöhten Wirkungsweise von Katalysatoren führen. Ein weiteres Beispiel sind Halbleiternanomaterialien, die bei Größen von wenigen Nanometern den sogenannten Größenquantisierungseffekt zeigen. Dieser beschreibt eine Vergrößerung der Bandlücke mit abnehmender Partikel-Größe, da die durch Lichtabsorption gebildeten Elektronen-Loch-Paare in ihrer Bewegung auf den kleinen Raumbereich des Nanokristalls eingeschränkt sind. Bei ihrer Rekombination wird entsprechend der Bandlückenenergie Licht abgegeben, sodass beispielsweise durch unterschiedlich große CdSe-Nanopartikel das gesamte sichtbare Spektrum abgedeckt werden kann.

Darüber hinaus können Halbleiter durch das Einbringen von Fremd-Ionen (Dotierung) ihre Leitfähigkeit steigern, indem die Konzentration freier Ladungsträger im Leitungsband erhöht wird. Ein Beispiel sind Zinndioxid (SnO_2)-Nanopartikel, die mit Antimon (Sb^{5+}) dotiert sind. ^[4-6]

Eine weitere Klasse funktionaler Nanopartikel sind die NaSEF_4 -Partikel. NaYF_4 , NaLuF_4 , NaLaF_4 und NaGdF_4 eignen sich als Wirtsgitter für die Dotierung mit dreiwertigen Ionen anderer Lanthanoide.

Dies führt zu interessanten optischen und magnetischen Eigenschaften. ^[7] Auch LiSEF₄-Nanopartikel rücken immer mehr in den Fokus, da sich dotiertes LiYF₄ (und LiLuF₄) im Gegensatz zu β-NaYF₄ relativ leicht in Form großer Einkristalle herstellen lässt und ein bekanntes Material für Feststofflaser darstellt. Daher steigt das Interesse, LiSEF₄-Nanopartikel herzustellen und damit diese Eigenschaft des makrokristallinen Materials auf die nanopartikuläre Ebene zu übertragen und mit den besonderen Eigenschaften von Nanomaterialien zu kombinieren.

1.1 Lanthanoid-dotierte Nanomaterialien und verschiedene LiSEF₄-Gitter

LiYF₄ und β-NaYF₄ sind aufgrund ihrer großen Bandlücke und niedrigen Phononenfrequenzen bekannte Wirtsgitter für lumineszierende Lanthanoid-Ionen. Diese bieten die notwendige Transparenz für die Lumineszenz der Dotierungsionen im ultravioletten (UV), sichtbaren (vis) und nahinfraroten (NIR) Bereich und minimieren interne Lumineszenz-Löschprozesse im Zusammenhang mit Multiphonon-Relaxation (MPR) [8–16]. Das Wachsen großer Einkristalle von hoher Qualität durch den Czochralski-Prozess ist jedoch für LiYF₄ viel einfacher als für β-NaYF₄ [9, 17–19]. Im Gegensatz zu β-NaYF₄ sind Czochralski-gezüchtete Kristalle von Lanthanoid-dotiertem LiYF₄ kommerziell bei verschiedenen Lieferanten erhältlich und können als Festkörper-Lasermaterialien verwendet werden. Bekannte Beispiele sind LiYF₄:Pr [20–27], LiYF₄:Nd [28–36], LiYF₄:Yb [37–42], LiYF₄:Er [43–50], LiYF₄:Ho [51–57] und LiYF₄:Tm [58–63]. LiYF₄-Laserkristalle werden unter striktem Ausschluss von Wasser und Feuchtigkeit synthetisiert, um die Aufnahme von OH⁻ in das Fluoridgitter zu vermeiden, das aufgrund seiner hochfrequenten Schwingungsmoden ein bekannter Lumineszenz-Löcher ist [64, 65]. Laserkristalle von LiYF₄:Er oder LiYF₄:Tm werden manchmal mit Yb³⁺-Ionen co-dotiert, was ihren Absorptionsquerschnitt im NIR-Bereich verbessert und zu einer Energieübertragungs-Upconversion (ETU)-Emission der Kristalle führt [66–68]. Als Upconversion werden nicht-lineare Prozesse bezeichnet, die durch die sequenzielle Aufnahme mehrerer Photonen mit niedriger Energie zur Emission von Photonen höherer Energie führen. Yb³⁺-Ionen werden bevorzugt eingesetzt, da sie lediglich ein definiertes Energieniveau mit einer Energie im infraroten Bereich (~980 nm) besitzen und die gesamte Oszillatorstärke folglich in einem Übergang konzentriert ist. Bei Relaxation der Yb³⁺-Ionen in den Grundzustand, kann die Energie mehrerer angeregter Yb³⁺-Ionen auf umgebende Dotierungsionen, wie z.B. Er³⁺, übertragen werden. Diese gelangen dabei in ein so hohes Energieniveau, dass die Relaxation zu einer Emission im sichtbaren Spektralbereich führt. [69]

Lanthanoid-dotiertes LiYF₄ kann auch in Form von Nanokristallen mit sehr schmaler Größenverteilung [70–97] hergestellt werden. Dies geschieht in der Regel in Ölsäure-basierten Lösungsmittel-Gemischen, ähnlich der Synthese von NaYF₄-Upconversion-Nanokristallen [70–74, 76–97].

Lanthanoid-Ionen sind als Dotierung besonders hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften interessant, da sie 4f-Elektronen besitzen, die durch die s- und p-Orbitale von der chemischen Umgebung abgeschirmt werden.

Dadurch werden bei optischen Übergängen kaum Gitterschwingungen angeregt, sodass sehr schmale Spektrallinien erhalten werden. ^[98] Zudem zeigen die Lanthanoid-dotierten anorganischen Materialien eine lange Lebensdauer der angeregten Zustände, eine geringe Toxizität und eine hohe chemische Stabilität. ^[7]

Da die Nanopartikel eine geringe Größe haben und eine relativ starke Lumineszenz aufweisen, wurde ihre Anwendung für eine Vielzahl von biomedizinischen und biologisch bildgebenden Verfahren ^[87, 88, 91, 95] sowie für transparente Displays ^[78, 82] und Chemosensorik ^[94] untersucht. Aufgrund ihres großen Oberfläche-Volumen-Verhältnisses stellt die Löschung der Lumineszenz an der Oberfläche jedoch ein beachtliches Problem dar, das die Photolumineszenz-Quantenausbeute der Nanokristalle im Vergleich zum Bulk-Material oft um mehrere Größenordnungen reduziert. Die Standardmethode zur Lösung dieses Problems besteht darin, die Oberfläche der nanometergroßen Kern-Partikel mit einer Schale eines inerten Materials zu schützen. Dadurch wird die Energiemigration zur Partikeloberfläche blockiert und emissive Lanthanoid-Ionen in der Nähe der Partikeloberfläche werden effektiv vor Lösprozessen durch die Liganden oder OH-Gruppen an der Partikeloberfläche abgeschirmt. Ein übliches Schalenmaterial ist undotiertes LiYF_4 , da die Energiemigration im Partikel-Kern über benachbarte Dotierungionen erfolgt ^[82]. Darüber hinaus ist die Gitterfehlpassung zwischen einer undotierten LiYF_4 -Schale und dem dotierten LiYF_4 -Kernteilchen gering. Das reduziert das Risiko, Defektzustände an der Kern/Schale-Grenzfläche zu bilden. Andere Schalenmaterialien, wie LiGdF_4 ^[73, 77], LiLuF_4 ^[79], LiYbF_4 ^[81], SiO_2 ^[71, 88], dotiertes LiYF_4 ^[84, 85] sowie kompliziertere Teilchenarchitekturen mit mehreren Schalen ^[77, 82], wurden jedoch ebenfalls untersucht.

Außerdem muss die Schale ausreichend dick sein, um die Löschung der Lumineszenz an der Oberfläche so weit wie möglich zu verringern. Eine dicke Schale erfordert aber eine große Menge an schalenbildenden Ausgangsstoffen im Verhältnis zu den Kern-Partikeln, die umhüllt werden sollen. Schalenbildungsreaktionen mit sehr niedrigen Keimbildungsraten sind daher von Vorteil, weil sie den Verlust von Schalenmaterial durch die Bildung neuer Partikel aus reinem Schalenmaterial reduzieren.

Zusätzlich sollte nicht nur die Kern/Schale-Grenzfläche, sondern auch das Kernteilchen selbst eine vernachlässigbare Anzahl von Defekten und Verunreinigungscentren enthalten, die zu einer Lumineszenzlöschung führen. Ähnlich wie bei Laserkristallen muss daher z.B. die Aufnahme von OH^- in das Fluorid-Wirtsgitter während der Synthese vermieden werden.

Für eine optimale Lumineszenzeffizienz sowie für viele Anwendungen von Nanopartikeln ist zudem eine gleichmäßige Größe und damit eine schmale Partikelgrößenverteilung sowie eine hohe Form-Homogenität, auch Monodispersität genannt, von großer Bedeutung. Eine faszinierende Fähigkeit von monodispersen Nanokristallen ist, neue Festkörpermateriale mit hoher Fernordnung der Partikel, wie kolloidalen Kristallen oder Nanopartikel-Übergittern, bilden zu können. Wenn Nanopartikel sich auf diese Weise zu Kristallen zusammenlagern, so ist das umgekehrt wiederum ein Hinweis auf eine hohe Homogenität der Partikel und damit auf eine sehr schmale Größenverteilung.

Diese Anforderungen hinsichtlich Monodispersität können heute für eine Reihe von Halbleiter-Nanokristallen und Metall-Partikeln mit Partikeldurchmessern unter 10 nm erfüllt werden. Beispiele sind kolloidale Kristalle von Halbleiter- sowie Metall-Nanopartikeln und photonische Kristalle, die z.B. durch Kieselsäure-Sphären gebildet werden. ^[99–102]

Ein weiteres bekanntes Beispiel sind monodisperse Kieselsäurepartikel mit Durchmessern von über 50 nm, die über Varianten der Stöber-Synthese zugänglich sind. Für monodisperse Partikel mit Durchmessern zwischen 10 und 50 nm gibt es dagegen weniger Beispiele. Ein Beispiel für Partikel dieser Größe stellen NaSEF₄-Nanokristalle (SE = Seltene Erden) dar, die mit sehr schmaler Größenverteilung und hoher Form-Homogenität für die meisten Seltenerd-Elemente hergestellt werden können. ^[103] Wie bereits zuvor mit Literaturangaben belegt, können auch LiSEF₄-Nanopartikel in diesem Größenbereich nahezu monodispers hergestellt werden.

NaSEF₄-Partikel mit schmaler Größenverteilung bilden tatsächlich kolloidale Kristalle, wie in einer Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)-Studie gezeigt wurde. ^[104] Eine weitere Technik, die strukturellen Eigenschaften solcher Materialien zu untersuchen, ist die Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS). ^[105–110]

Diese kann generell zur Untersuchung von Materialien mit Abmessungen im Nanometer-Bereich eingesetzt werden, um z.B. die nanoskalige Dimension, Struktur sowie Form von Nanopartikeln, Biomolekülen, Polymeren und mesoporösen Festkörpern zu analysieren. ^[111–116] Auch nahezu monodisperse Metall-Nanopartikel ^[99, 100, 117], Halbleiterquantendots ^[101, 118–126], Isolatoren wie Kieselsäurepartikel ^[115, 127] und Polymerlatexe ^[128] wurden untersucht. Ein weiteres Beispiel sind NaYF₄-Upconversion-Nanokristalle in verdünnter kolloidaler Lösung ^[129].

Auch für LiYF₄-Nanopartikel ist die Untersuchung der Bildung möglicher Nanopartikel-Übergitter mittels der SAXS-Methode von großem Interesse, um, genauso wie für das NaYF₄, die Qualität dieser Nanopartikel hinsichtlich ihrer Partikelgrößenverteilung und Form-Homogenität beurteilen zu können.

Da sämtliche NaSEF₄-Wirtsgitter geringe Phononenenergien aufweisen, eignet sich nicht nur LiYF₄, sondern auch LiLuF₄ und LiGdF₄ als Wirtsgitter für die Dotierung mit dreiwertigen Lanthanoid-Ionen. Deshalb ist die Entwicklung von Synthesemethoden für weitere Nanokristalle weiterer LiSEF₄-Materialien von großem Interesse.

Obwohl die chemischen Eigenschaften der Seltenen Erden ähnlich sind, zeigt die Synthese von NaSEF₄-Nanokristallen eine von der Wahl des Seltenerd-Ions abhängige Entstehung der Nanopartikel. Mai et al. haben gezeigt, dass die Seltenen Erden aufgrund unterschiedlicher Verhaltensweisen während der Synthese und in Bezug auf Form, Größe und Kristallphase der resultierenden NaSEF₄-Nanopartikel, in drei Gruppen eingeteilt werden können: Gruppe 1 beinhaltet Praseodym (Pr) sowie Neodym (Nd) und der Gruppe 2 wurden Samarium (Sm), Europium (Eu), Gadolinium (Gd) und Terbium (Tb) zugeordnet. Die Elemente Dysprosium (Dy), Holmium (Ho), Erbium (Er), Thulium (Tm), Ytterbium (Yb) und Lutetium (Lu) sowie Yttrium (Y) wurden in Gruppe 3 zusammengefasst.

[103]

In Anlehnung an diese Einteilung wurde versucht, weitere nanokristalline LiSEF₄-Materialien zu synthetisieren, ihr Reaktionsverhalten besser zu verstehen und damit die Synthesen für mögliche Anwendungen weiter zu entwickeln.

1.2 Leitfähige dotierte SnO₂-Nanomaterialien

SnO₂ stellt mit einer großen Bandlücke von ca. 3,8 eV einen Halbleiter an der Grenze zum Isolator dar, sodass SnO₂ bei Raumtemperatur praktisch keine elektrische Leitfähigkeit zeigt.^[130] In nicht-stöchiometrischem oder in mit Fremdatomen dotiertem SnO₂ wird allerdings n-Leitfähigkeit beobachtet. Geeignete Dotierungsionen sind Indium (In), Niob (Nb), Tantal (Ta), Fluor (F) oder Antimon (Sb), wobei Antimon am häufigsten als Dotierungsion eingesetzt wird.^[131] Ist die Dotierungskonzentration sehr hoch, entsteht ein degenerierter Halbleiter, der metallische Eigenschaften aufweist. Dazu gehört z.B. eine elektrische Leitfähigkeit, die mit der Temperatur abnimmt, statt zunimmt.^[132–134]

Da freie Ladungsträger im Kristallgitter vorhanden sind, weisen n-leitende SnO₂:Sb (ATO)-Materialien, in Form von Schichten oder gar Einkristallen, einen hohen Absorptionskoeffizienten im NIR-zu-IR-Bereich auf. Eine Folge davon ist eine hohe Reflektivität von IR-Strahlung bei glatten Schichten von ATO, sodass sie als Wärmeschutz eingesetzt werden.^[135, 136] Das IR-Spektrum von antimondotiertem Zindioxid lässt sich näherungsweise durch die Anwendung der einfachen Drude-Theorie für ein freies Elektronengas beschreiben.^[137, 138] Diese Theorie besagt, dass der Beginn der Absorption, die Form seines Anstiegs sowie die Intensität der IR-Absorption von der Konzentration der freien Ladungsträger und der mittleren freien Weglänge der Elektronen-Streuprozesse im Kristallgitter abhängt. Bulk-Material und ausgedehnte Schichten zeigen einen stufenförmigen Absorptionsverlauf, der im NIR-Bereich einsetzt („Plasmakante“) und sich dann über den gesamten IR- und niederfrequenten Bereich erstreckt. Für gut voneinander getrennte sphärische Metall-Nanopartikel hingegen wird ein Absorptionsspektrum mit einem Absorptionsspeak erhalten, da die kollektive Schwingung der Elektronen relativ zu den Ionenrümpfen auf das sphärische Volumen des Partikels beschränkt ist („Plasmonen-Polariton“). Aus der Literatur sind bereits eine Vielzahl von Untersuchungen zu diesem Phänomen an z.B. Gold- und Silber-Metall-Nanopartikeln bekannt. Dieses wird mit der sogenannten Mie-Theorie beschrieben.^[134, 139, 140]

Auch bei ATO-Nanopartikeln ist der spektrale Beginn der IR-Absorptionsbande von der Konzentration der Dotierungsionen und damit der freien Elektronen sowie der mittleren freien Weglänge der Ladungsträger abhängig.

Je nachdem wie stark rotes Licht durch den Ausläufer der IR-Bande absorbiert wird, werden je nach Gehalt der Dotierungsionen im sichtbaren Spektralbereich nahezu farblose bis tiefblaue ATO-Kolloide erhalten.^[141, 142]

Antimon-dotiertes Zindioxid ist ein wichtiges transparentes, leitfähiges Oxid (TCO, *transparent conductive oxide*), das in Form von Schichten bereits sehr viel untersucht wurde. ^[143–145] Es zeigt eine hohe optische Transmission, exzellente elektrische Eigenschaften und eine gute Stabilität. Zudem besitzt es großes Potential für photoelektronische Anwendungen. ^[146–148] ATO ist stabiler als andere TCO's wie Zinkoxid (ZnO) oder Zinn-dotiertes In_2O_3 (ITO). ^[149, 150] Darüber hinaus ist die Herstellung von $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ kostengünstiger. Aufgrund dieser Eigenschaften kann ATO als transparente Elektrode fungieren sowie in Wärmeschutzgläsern, IR-Spiegeln und zur Energiespeicherung eingesetzt werden. Außerdem bergen ATO-Schichten großes Potential, in Photovoltaik-Anlagen und optoelektronischen Bauelementen Anwendung zu finden. ^[151–154]

Je nach gewünschter Applikation können Schichten mit unterschiedlicher Porosität hergestellt werden. Dabei wird zwischen der Herstellung von dichten, kompakten Schichten mit einer möglichst geringen Porosität und der Herstellung von Schichten mit einer maximalen Porosität unterschieden.

Dichte, kompakte ATO-Schichten mit einer möglichst geringen Porosität und einer damit einhergehenden maximalen Leitfähigkeit können über das direkte Aufbringen molekularer Vorstufen hergestellt werden. Folgende Techniken kommen dabei zum Einsatz: Vakuumverdampfung ^[155], reaktive RF-Zerstäubung ^[156], chemische Gasphasenabscheidung ^[157] sowie Tauch- oder Spray-Lackierung von Glassubstraten mit Lösungen, die entsprechend Zinn-Ausgangsverbindungen wie Zinnchlorid ^[134, 158, 159, 149], Zinnacetat ^[160, 161] oder Zinnalkoxid ^[162] und eine lösliche Komponente der Dotierungionen enthalten. Diese Schichten bestehen aus dicht miteinander verwachsenen kristallinen Domänen, die je nach Herstellungstemperatur und -dauer Abmessungen im Nano- bis Mikrometerbereich zeigen können und Anwendung als transparente Elektroden in LCD's und als IR-Reflektoren finden.

Um nanoporöse ATO-Schichten mit einer maximalen Porosität herzustellen, werden zunächst Nanopartikel über molekulare Ausgangsverbindungen synthetisiert.

Dies geschieht oftmals mittels der Solvothermal- und der Hydrothermal-Synthese ^[141, 163–165, 153, 166]. Im Anschluss daran werden die so erhaltenen ATO-Nanopartikel mittels verschiedener Techniken wie dem Rakelprozess oder Druckprozessen in Form von Pasten auf geeignete Substrate aufgetragen. So wird eine nanoporöse Schicht mit einer maximalen inneren Oberfläche erzeugt, an die eine große Anzahl organischer Farbstoffe angebracht werden kann, um z.B. in Grätzel-Solarzellen Anwendung zu finden.

In aller Regel wird die elektrische n-Leitfähigkeit der hergestellten ATO-Schichten mit den zuvor beschriebenen Techniken erst während der Beschichtung oder nachträglich durch die Behandlung mit hohen Temperaturen (gewöhnlich 500 °C) erhalten. Eine der Möglichkeiten besteht darin, die Lösung der Ausgangsverbindungen direkt auf ein erhitztes Substrat zu sprühen. Damit findet die Integration der Dotierungsionen in das Wirtsgitter erst bei erhöhten Temperaturen im trockenen Zustand statt. ^[141, 167]

Um einen optimierten Zugang zur Oberfläche sowie Fließgeschwindigkeiten durch das Material zu erreichen, ist eine gute nanoporöse Struktur ein weiteres wichtiges Merkmal der ATO-Schichten. In den letzten Jahrzehnten wurden viele nanoporöse Materialien untersucht.

Die Herstellung vollständig kristalliner Netzwerke, die während des Kristallisationsprozesses stabil bleiben, stellt jedoch weiterhin eine Schwierigkeit dar. ^[168]

Diese Herausforderung war Thema dieser Doktorarbeit im Rahmen des BMBF-Projektes: „Aktiv steuerbare elektrochrome Gradientenfilter für die Anwendung in optischen Bildaufnahmesystemen“. In Kooperation mit verschiedenen ProjektpartnerInnen wurde die Herstellung eines elektrochromen Gradientenfilters auf Basis von nanoporösen Dünnschichtelektroden angestrebt.

Bereits seit Anfang des 20. Jahrhunderts werden Gradientenfilter in der Fotografie verwendet, die allerdings von der Stärke und Richtung des Absorptionsgradienten her festgelegt sind. Bei einer Änderung der Helligkeit können sie nur mechanisch gegen einen Filter mit anderem Gradienten ausgetauscht werden.

Dagegen sollte im Rahmen des BMBF-Projektes ein Kamerafilter mit einem in Richtung und Kontrast einstellbaren Gradientenfilter entwickelt werden, der ohne die Bewegung von mechanischen Teilen oder Flüssigkeiten variabel an unterschiedliche Lichtverhältnisse angepasst werden kann.

Das Grundprinzip des aktiv steuerbaren elektrochromen Gradientenfilters basiert auf dem sogenannten elektrochromen Effekt. Dieser beschreibt die Fähigkeit von z.B. Molekülen (sogenannte elektrochrome Moleküle oder Elektrochromophore), ihre optischen Absorptionseigenschaften durch Oxidation oder Reduktion in einer elektrochemischen Zelle ändern zu können. Durch die Einstellung eines elektro-chemischen Potentials über das Anlegen einer äußeren Spannung an der Zelle, durchlaufen die Elektrochromophore also gezielt Redox-Prozesse, die zu einem veränderten Absorptionsverhalten führen. Wird die Zelle segmentiert, können gewünschte Bildbereiche eines Bildaufnahmesystems variabel abgedunkelt werden, ohne dass der mechanische Austausch eines Filters notwendig ist.

Um diesen Effekt nutzen zu können, müssen die Elektrochromophore an transparente nanoporöse Dünnschichtelektroden gekoppelt werden und in einer elektrochemischen Zelle integriert sein. Das Problem dabei ist, dass eine Elektronenübertragung von bzw. auf die Elektrochromophore nur möglich ist, wenn diese direkt an die leitfähige Oberfläche gebunden sind. Eine solche Monolage von Farbstoffen hat aber eine viel zu geringe Absorption für praktische Anwendungen. Die Dünnschichtelektroden bestehen deshalb häufig aus einem Glassubstrat, das mit leitfähigen Nanopartikel-Netzwerken beschichtet ist. Da nanoporöse Nanopartikel-Schichten eine große innere Oberfläche aufweisen, ist die Kopplung einer großen Anzahl von Elektrochromophoren möglich. So können hohe Kontraste und schnelle Schaltzeiten des Kamerafilters erzielt werden. Die Elektrochromophore werden über den Prozess der Chemisorption an das Nanopartikel-Netzwerk gebunden.

Zwei der meistuntersuchten Nanopartikel-Gerüste für diese Anforderungen sind ATO und Titandioxid (TiO_2). Diese können, wie bereits zuvor für ATO geschildert, zum einen als transparente und leitfähige Oxid-Schichten (TCO's) eingesetzt werden und zum anderen nanoporöse Nanopartikel-Netzwerke ausbilden. ^[169–172]

Daher wurden diese Nanopartikel auch für die Herstellung des Kamerafilters dieses BMBF-Projekts gewählt.

Um nanoporöse Elektroden herzustellen, wurden die Nanopartikel in Form von Pasten auf ITO-beschichteten Glassubstraten aufgetragen. Dies geschah zunächst mittels einer etablierten und einfachen Rakeltechnik. Im weiteren Verlauf des Projektes erfolgte die Herstellung der Nanopartikel-Schichten über den Prozess des Tiefdrucks in Kooperation mit der Druckfirma Saueressig GmbH in Vreden.

Das Teilvorhaben der Universität Osnabrück war die Herstellung geeigneter elektrochemisch schaltbarer Elektrochromophore sowie als Teil dieser Doktorarbeit, die Synthese und Entwicklung von ATO-Nanopartikelsuspensionen und -pasten zur Herstellung der einen nanoporösen Dünnschichtelektrode.

Die Synthese der TiO_2 -Nanopartikelsuspensionen und -pasten für die weitere Dünnschichtelektrode des Gradientenfilters, wurde von den ProjektpartnerInnen des Fraunhoferinstituts CAN in Hamburg vorgenommen. Während der ganzen Projektlaufzeit war die Firma Schneider-Kreuznach in Bad Kreuznach für die Überprüfung der Bildqualität verantwortlich. Gefertigt und hermetisch versiegelt wurde der gesamte Gradientenfilter an der TU Kaiserslautern.

1.3 Zielsetzung

Ziel des ersten Teils dieser Doktorarbeit war es, ein Verfahren zur Herstellung von $\text{LiYF}_4:\text{Yb}/\text{LiYF}_4$ -Kern/Schale-Nanopartikeln mit optischen Eigenschaften zu entwickeln, die denen von $\text{LiYF}_4:\text{Yb}$ -Einkristallen ähnlich sind. Dazu gehörten Maßnahmen zur Reduzierung der Aufnahme von OH^- in das Kristallgitter von LiYF_4 -Nanokristallen, wie in vorherigen Arbeiten für $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}/\text{NaYF}_4$ -Kern/Schale-Nanokristalle mit hoher Upconversion-Lumineszenz-Quantenausbeute realisiert. ^[173] Eine große Herausforderung war das Ziel, für LiYF_4 -Partikel eine neue Schalenbildungsreaktion mit sehr niedriger Keimbildungsrate zu entwickeln. Die Methode zur Bildung der NaYF_4 -Schale von $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}/\text{NaYF}_4$ -Kern/Schale-Nanokristallen konnte aufgrund der während der Synthese entstehenden unterschiedlichen Zwischenprodukte nicht auf LiYF_4 -Nanopartikel übertragen werden. Eine qualitativ hochwertige LiYF_4 -Schale ist jedoch unverzichtbar, um die Energiemigration über benachbarte Dotierungionen und den damit einhergehenden Energieverlust an der Partikeloberfläche zu blockieren. Außerdem war eine möglichst geringe Anzahl von Defektzuständen an der Kern/Schale-Grenzfläche wichtig.

Nach dem Vergleich der optischen Eigenschaften der resultierenden Kern/Schale-Partikel mit denen eines hochwertigen Laserkristalls von $\text{LiYF}_4:\text{Yb}$, wurden Yb,Er -dotierte Partikel synthetisiert und die Upconversion-Quantenausbeute von $\text{LiYF}_4:\text{Yb,Er}/\text{LiYF}_4$ -Kern/Schale-Partikeln untersucht.

Neben einer möglichst hohen Quantenausbeute der Lumineszenz, spielen eine gleichmäßige Größe der Nanopartikel, eine schmale Größenverteilung sowie hohe Form-Homogenität, eine wichtige Rolle für viele weitere Anwendungen von Nanopartikeln. Diese Eigenschaften stellen z.B. eine Grundvoraussetzung für die Bildung von Nanopartikel-Übergittern dar, also Festkörper aus Nanokristallen, in denen diese ein eigenes Kristallgitter bilden, d.h. eine Struktur, in der die Partikel eine Fernordnung aufweisen. Deshalb war die Untersuchung der Entstehung möglicher Übergitter aus LiYF_4 -Nanopartikeln sehr interessant, um die Homogenität dieser Partikel beurteilen zu können.

Um die Qualität der Nanopartikel in Bezug auf Monodispersität und damit der Entstehung von Übergittern zu untersuchen, wurden Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS) und Rasterelektronenmikroskopie (REM) eingesetzt.

Die SAXS-Analyse wurde in Kooperation mit dem Forschungszentrum in Jülich von Dr. Martin Dulle vorgenommen.

Über LiYF_4 -Nanokristalle hinaus, war die Untersuchung weiterer möglicher LiSEF_4 -Materialien von großem Interesse, da dreiwertige Lanthanoid-Ionen in Fluorid-Wirtsgittern aufgrund der geringen Phononenenergien dieser Gitter oft ausgesprochen hohe Lumineszenz-Quantenausbeuten zeigen.

Daher war außerdem ein Ziel des ersten Teils dieser Doktorarbeit die Synthese und Charakterisierung von LiSEF_4 -Nanokristallen mit $\text{SE} = \text{Lu-Gd}$ und die Untersuchung des Reaktionsverhaltens, um geeignete Syntheserouten zu identifizieren.

Darüber hinaus wurde während der Promotionszeit ein weiteres großes Themenfeld behandelt, welches in das Industrie-Projekt: „Aktiv steuerbare elektrochrome Gradientenfilter für die Anwendung in optischen Bildaufnahmesystemen“ eingegliedert war. Finanziert und unterstützt wurde dieses vom Bundesministerium für Bildung und Forschung. Das Teilvorhaben der Universität Osnabrück umfasste die Synthese und Charakterisierung geeigneter elektrochromer Moleküle, sowie die Herstellung von Nanopartikel-Suspensionen und -pasten aus antimondotiertem Zinndioxid (ATO) für die Fertigung von nanoporösen Dünnschichtelektroden.

Das konkrete Ziel des zweiten Teils dieser Doktorarbeit war daher die Herstellung von nichtstreuenden ATO-Kolloiden mit einer Partikelgröße $< 10 \text{ nm}$ nach zwei verschiedenen Hydrothermal-Synthesemethoden. Eine große Herausforderung bestand in der Herstellung von Nanopartikel-Pasten mit einer geeigneten Viskosität für den Rakel- sowie den Druckprozess, um für den Gradientenfilter homogene, transparente, kontrastreiche, leitfähige und nanoporöse Dünnschichtelektroden zu generieren.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Synthese eng verteilter Nanopartikel

Die Herstellung von eng verteilten (monodispersen) Nanopartikeln ist von großer Bedeutung, da eine einheitliche Partikelgröße direkten Einfluss auf die Homogenität der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Partikel hat.

Bereits seit vielen Jahrzehnten ist diese Thematik Gegenstand intensiver Forschung. LaMer und Dinegar fanden 1950 heraus, dass während einer Nanopartikel-Synthese zwei Bedingungen erfüllt werden müssen, um enge Partikelgrößenverteilungen erhalten zu können. Die erste Voraussetzung ist eine Übersättigung der Reaktionslösung von Monomeren (in diesem Fall Li^+ , SE^{3+} , F^- , die als Oleate oder HF vorliegen), damit Keimbildung (Nukleation) eintreten kann. Eine zweite Bedingung ist die Trennung von Nukleation und Wachstum. Außerdem stellt eine idealerweise diffusionskontrollierte Reaktion der Monomere eine dritte Voraussetzung dar, wie Sugimoto beschrieben hat. [174, 175]

In der folgenden Abbildung ist das grundlegende Modell von LaMer für die Herstellung von eng verteilten Nanopartikeln gezeigt, das den zeitlichen Verlauf der Monomer-Konzentration während der Synthese beschreibt.

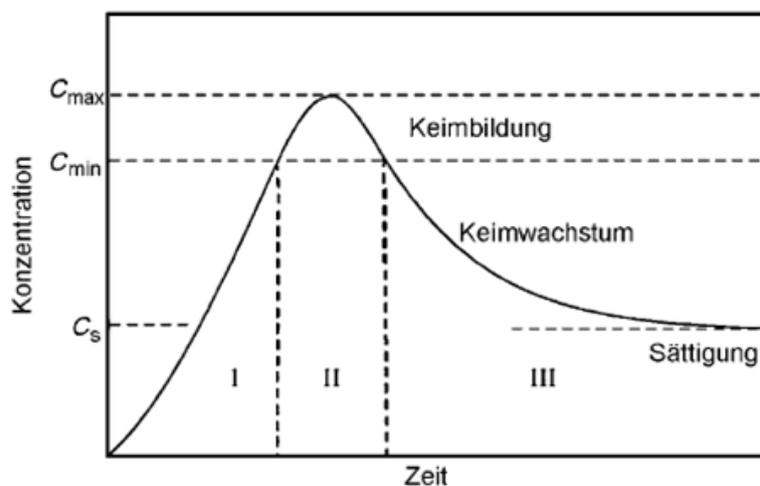


Abbildung 2-1 LaMer-Diagramm, das den zeitlichen Verlauf der Monomer-Konzentration während der Synthese von eng verteilten Nanopartikeln in Lösung darstellt (modifiziertes Diagramm, entnommen aus [176]).

In Phase I zersetzen sich die Ausgangsverbindungen, Monomere gehen dadurch kontinuierlich in Lösung, bis die Monomer-Konzentration c_{min} erreicht wird.

Auch wenn die Sättigungskonzentration c_s bereits überschritten wird, findet noch keine Kristallisation von Partikeln statt, da die Energiebarriere zur Bildung erster Festkörperpartikel bislang zu hoch ist.

Nach dem Überschreiten der kritischen Monomer-Konzentration c_{min} , beginnt schlagartig die Nukleation der Partikel und damit Phase II. Trotz des Monomerverbrauchs durch die Entstehung erster Keime, steigt die Monomer-Konzentration durch die Zersetzung weiterer Ausgangsverbindungen weiter, jedoch durch die immer schnellere Bildung von Keimen zunehmend langsamer, bis ein Wert c_{max} erreicht wird. An diesem Punkt sinkt die Monomer-Konzentration durch die weitere Bildung von Keimen und die Anlagerung von Monomeren an bereits entstandene Keime kontinuierlich. Sobald die Monomer-Konzentration c_{min} wieder erreicht ist, werden keine weiteren Keime mehr gebildet und Phase III (Wachstumsphase) setzt ein.

Das Wachstum (Phase III) ist gut von der Nukleation (Phase II) getrennt, wenn die Keimbildung in einem kurzen zeitlichen Abschnitt stattfindet und sich in dieser Phase nur wenige Monomere an die Keime anlagern. Voraussetzung in Phase II ist somit eine höhere Keimbildungsgeschwindigkeit im Vergleich zu der Wachstumsgeschwindigkeit, sodass die vorhandenen Keime gleichmäßig zu einheitlichen Partikeln wachsen können.

In Phase III findet dann in übersättigter Lösung ein gleichmäßiges Wachstum der in Phase II gebildeten Keime statt. Die in Lösung vorhandenen Monomere lagern sich an die Keime an, bis die Konzentration der Monomere den Sättigungswert von c_s erreicht hat. An diesem Punkt wird ein Gleichgewicht der Monomere, die sich an die Partikel anlagern und wieder abspalten, erreicht.

In den folgenden Kapiteln werden die Voraussetzungen für die Entstehung von monodispersen Partikeln anhand des Modells von LaMer näher beleuchtet.

2.1.1 Monomerfreisetzung und Nukleation

Durch das Erhitzen geeigneter Ausgangsverbindungen auf höhere Temperaturen von über 200 °C, steigt die Monomer-Konzentration c in der Reaktionslösung rapide an.

Damit die Keimbildung einsetzen kann, ist die Überschreitung einer Energiebarriere, gegeben durch die Gibbs-Enthalpie ΔG , notwendig. Diese ist für kugelförmige Partikel beschrieben und setzt sich aus dem sogenannten Oberflächenterm (ΔG_O) und dem Volumenterm (ΔG_V) zusammen:

$$\Delta G = \Delta G_O + \Delta G_V \quad (1)$$

$$\Delta G_O = 4 \pi r^2 \gamma$$

$$\Delta G_V = \frac{4}{3} \pi r^3 - \frac{RT \ln(S)}{V_M}$$

In dem Volumenterm ΔG_V der Gibbs-Enthalpie ist die Temperatur und der sogenannte Übersättigungsgrad enthalten. Der Übersättigungsgrad S beschreibt das Verhältnis der Monomer-Konzentration c und der Sättigungskonzentration c_s des makrokristallinen Materials. Dieser muss größer eins sein. ^[177]

Aus der gemeinsamen Betrachtung des Oberflächen- und Volumenterms der Gibbs-Enthalpie des Keims, resultiert der kritische Keimbildungsradius r_{krit} :

$$r_{krit} = \frac{2\gamma V_M}{RT \ln(S)} \quad (2)$$

Dieser beschreibt die Größe eines Keims, bei der entweder ein Wachstum oder ein Auflösen des Keims stattfindet.

Durch die Integration des kritischen Radius' in die Gleichung der Gibbs-Enthalpie, wird die Aktivierungsenergie ΔG_{krit} erhalten. Wird diese mit der Arrheniusgleichung kombiniert, kann die Keimbildungsgeschwindigkeit folgendermaßen beschrieben werden:

$$\frac{dN}{dt} = A \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G_{krit}}{k_B T}\right) = A \cdot \exp\left(\frac{16\pi\gamma^3 V_M^2}{3k_B^3 T^3 N_A (\ln(S))}\right) \quad (3)$$

$N_A =$ Avogadrokonstante

$k_B =$ Boltzmannkonstante

$A =$ Präexponentieller Faktor

$V_M =$ Molvolumen

$S =$ Übersättigungsgrad

$T =$ Temperatur

$\gamma =$ Oberflächenenergie

Anhand dieser Gleichung wird deutlich, dass die Keimbildungsgeschwindigkeit stark von der Übersättigung S abhängt.

Daher wird ersichtlich, dass die Anzahl der Keime oberhalb der Übersättigungskonzentration mit zunehmender Monomer-Konzentration schnell ansteigt.

Weitere Details können bei Sugimoto et al. und Park et al. nachgelesen werden. [178, 177]

Schlussfolgernd sind Syntheseparameter, die zu einer hohen Monomer-Konzentration führen, von großer Bedeutung für die Bildung von Nanopartikeln, da eine große Anzahl von Keimen zu einer Verteilung des eingesetzten Materials auf eine große Anzahl von Partikeln führt, sodass dadurch eine geringe Größe beschränkt bleibt.

Die Freisetzung von Monomeren in Lösung erfolgt bei der Synthese von vielen bisher untersuchten fluoridhaltigen, oxidischen, sowie Halbleiter-Nanopartikeln in der Regel durch die thermische Zersetzung von Ausgangsmaterialien in hochsiedenden Lösungsmitteln. Verwendung fanden hier bereits Lösungsmittel wie Trioctylphosphin, Trioctylphosphinoxid, Oleylamin, Ölsäure und Octadecen. Grundsätzlich werden bei der Herstellung zwei verschiedene Verfahren genutzt: die „Hot-injection-Methode“ und die Aufheiz-Methode. Beide Methoden führen zu monodispersen Partikeln. [179]

In dieser Doktorarbeit wird die Aufheizmethode sowie Ölsäure und Octadecen als geeignete hochsiedende Lösungsmittel verwendet. Als molekulare Vorstufen werden SE^{3+} -Acetate, die in Oleate umgewandelt werden, sowie Fluoride verwendet. Diese werden auf 300 °C erhitzt, wo sie sich schnell zersetzen, sodass eine hohe Monomer-Konzentration erhalten wird.

2.1.2 Wachstum und Fokussierung

Wird Wachstumsphase III erreicht, ist die Keimbildungsphase abgeschlossen und die freigesetzten Monomere lagern sich nur noch an die Keime an. Wird die Lösung nicht gerührt, so gelangen die Monomere allein durch Diffusion zur Keimoberfläche, wo sie reagieren. Dies führt zum Wachstum der Partikel.

Dabei können zwei Grenzfälle betrachtet werden: diffusionskontrolliertes und kinetisch kontrolliertes Wachstum.

Die Wachstumsgeschwindigkeit der Partikel kann mit folgender Gleichung beschrieben werden [180]:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{2\gamma c_0 V_M^2}{RT} \frac{kD}{kr+D} \left(\frac{1}{r_{krit}} - \frac{1}{r} \right) \quad (4)$$

Die Änderung des Radius dr mit der Zeit dt ist abhängig von der Grenzflächenenergie γ zwischen Feststoff und Lösung, dem Molvolumen V_M des Feststoffes, dem Diffusionskoeffizienten D der Monomere, dem kritischen Radius r_{krit} , der Monomerkonzentration c_0 und der Reaktionskonstanten k der Anlagerung von Monomeren an das Partikel.

Ist die Wachstumsreaktion der Partikel diffusionskontrolliert, so ist der Diffusionskoeffizient D deutlich kleiner als die Geschwindigkeitskonstante k .

Dies bedeutet, dass die Wachstumsgeschwindigkeit im Wesentlichen von der Diffusion der Monomere begrenzt wird. Gleichung (4) kann daher folgendermaßen vereinfacht werden:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{K_D}{r} \left(\frac{1}{r_{krit}} - \frac{1}{r} \right) \quad (5)$$

$$K_D = \frac{2\gamma c_0 V_M^2 D}{RT}$$

Im Grenzfall der kinetischen Kontrolle des Wachstums, ist der Diffusionskoeffizient D viel größer als die Geschwindigkeitskonstante k . Dies führt hauptsächlich zu einer Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit von der Geschwindigkeit der Anlagerung der Monomere an das Partikel (k). Ausdrücken lässt sich dieser Fall mittels folgender Gleichung:

$$\frac{dr}{dt} = K_R \left(\frac{1}{r_{krit}} - \frac{1}{r} \right) \quad (6)$$

$$K_R = \frac{2\gamma c_0 V_M^2 k r}{RT}$$

Wird die Wachstumsgeschwindigkeit, also die Änderung des Partikelradius' mit der Zeit $\left(\frac{dr}{dt}\right)$ gegen den Partikelradius r aufgetragen, so werden unterschiedliche Verläufe erhalten, die für den Fall hoher Monomerübersättigung S , d.h. einem kleinen Wert von r_{krit} (s. Formel oben), folgendermaßen aussehen:

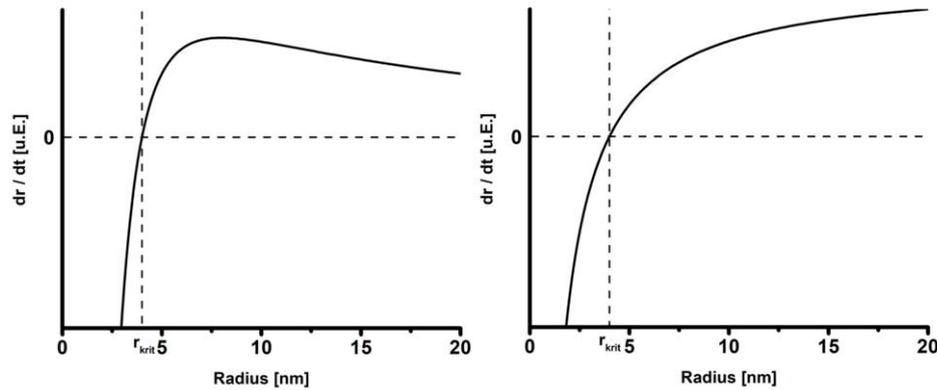


Abbildung 2-2 Diffusionskontrolliertes (links) und kinetisch kontrolliertes (rechts) Wachstum von Partikeln bei konstanter hoher Monomerübersättigung (entnommen aus Dissertation von Jacqueline Czerny, angelehnt an Sugimoto et al. ^[175]).

Im Fall des diffusionskontrollierten Wachstums (Abbildung 2-2, links) ist die Wachstumsgeschwindigkeit bei sehr kleinen Radien zunächst negativ und die entstandenen Keime lösen sich wieder auf. Wird der kritische Radius (r_{krit}) erreicht, beginnen die Partikel zu wachsen und die Größe der Partikel nimmt zu. Die Größenverteilung wird mit dem Partikelwachstum breiter, da größere Partikel schneller wachsen als kleinere Partikel. Solange die Steigung der Kurve positiv ist, findet dieser Mechanismus statt. Anhand der Abbildung wird jedoch ersichtlich, dass die Steigung bei größeren Radien negativ wird.

Ab diesem Punkt wachsen kleinere Partikel schneller als große, sodass sich die kleineren Partikel im Syntheseverlauf den höheren Partikelgrößen annähern. Das hat eine Verschmälerung der Partikelgrößenverteilung zur Folge und wird absolute Fokussierung genannt. ^[181]

Das kinetisch kontrollierte Wachstum hingegen zeigt eine stets positive Steigung. Auch hier lösen sich die Keime zunächst alle wieder auf, bis der kritische Radius erreicht wird. Ab diesem Zeitpunkt gilt für sämtliche Partikelradien: die größeren Partikel wachsen schneller als die kleineren Partikel. Dies führt zu einer fortlaufenden Verbreiterung der Partikelgrößenverteilung und damit zu einer Defokussierung der Partikel, d.h. die Standardabweichung σ der Partikelgrößenverteilung nimmt zu. Bei sehr großen Radien allerdings flacht die Kurve ab und die mittlere Partikelgröße nimmt schneller zu als die Verbreiterung. Dies nennt sich dann relative Fokussierung und führt zu einer prozentualen Abnahme der Standardabweichung bezogen auf den mittleren Partikeldurchmesser $\langle r \rangle$ ($\sigma / \langle r \rangle \cdot 100 \%$). ^[175, 177]

2.1.3 Ostwaldreifung

In Phase III wachsen die Partikel entweder durch diffusionskontrollierte oder kinetisch kontrollierte Anlagerung von Monomeren und verbrauchen dadurch Monomer. Im Verlauf der Wachstumsphase nimmt also die Monomer-Konzentration und damit die Übersättigung in der Lösung ab. Dies führt zu einer Verschiebung des kritischen Radius r_{krit} zu größeren Werten, der schließlich den Bereich der Partikelgrößenverteilung erreicht. Daraus folgt, dass sich kleinere Partikel mit $r < r_{krit}$ auflösen, während größere Partikel mit $r > r_{krit}$ durch die Aufnahme dieser Monomere wachsen.

Die von den kleineren Partikeln abgegebenen Monomere werden dabei von den größeren Partikeln aufgenommen. Dies führt dazu, dass die Monomer-Übersättigung nur wenig größer als $S = 1$ (abhängig von der mittleren Partikelgröße) ist und nur sehr langsam asymptotisch gegen $S = 1$ strebt. Der kritische Radius r_{krit} verbleibt dabei im (diffusionskontrolliert) oder nahe des (kinetisch kontrolliert) Maximums der Partikelgrößenverteilung, sodass Partikel mit $r < r_{krit}$ weiterhin kleiner und solche mit $r > r_{krit}$ größer werden. Die Größenverteilung entwickelt deshalb einen Ausläufer bis zur Größe $r = 0$, bei der sich die Partikel komplett auflösen.

Es kommt folglich zu einer Abnahme der Gesamtzahl der Partikel in Lösung und einer Defokussierung (Verbreiterung) der Partikelgrößenverteilung, die eine charakteristische Form annimmt. Dieser Prozess wird „Ostwald-Reifung“ genannt und muss bei der Synthese monodisperser Partikel verhindert werden. ^[175, 180]

2.2 Dotierungen

Das Einbringen eines bestimmten prozentualen Anteils von Fremdatomen in ein Wirtsgitter wird Dotierung genannt. Während dieses Prozesses werden partiell Gitterplätze des Wirtsgitters mit den eingefügten Fremd-Ionen besetzt. Dies führt zu veränderten Eigenschaften von Materialien. Beispiele dafür sind die Lumineszenz-Zentren-Dotierung, die fluoreszierende Materialien hervorbringt und die n-Dotierung, die durch Bildung zusätzlicher „freier“ Elektronen in dem System und somit zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit in Materialien führt.

2.2.1 Dotierung mit Lumineszenz-Zentren

Als Wirtsgitter für die Dotierung mit Ionen, die als „Lumineszenzzentren“ wirken, werden häufig Fluorid- oder Oxid-Verbindungen verwendet, da sie geringe Phononenenergien aufweisen. Dies verringert die Wahrscheinlichkeit der strahlungslosen „Multiphononenrelaxation“ der angeregten Zustände der Dotierungsionen und erhöht so die Quantenausbeute der Lumineszenz.

Dreiwertige Seltenerd-Ionen werden bevorzugt als Dotierungsionen verwendet, da diese 4f-Elektronen besitzen, die durch die umliegenden s- und p-Orbitale von der chemischen Umgebung abgeschirmt sind. So können kaum Wechselwirkungen mit dem Kristallfeld eingegangen werden und eine Kopplung zwischen Elektronen und Gitterschwingungen findet nicht statt. Dies führt zu scharfen Emissionslinien. Da die Parität bei f-f-Übergängen jedoch nicht verändert wird, sind diese Übergänge im allgemeinen Laporte-verboten, was zu sehr kleinen Absorptionskoeffizienten führt. Bei bestimmten Übergängen werden durch Beimischung von 5d-Zuständen die Absorptionskoeffizienten erhöht. Unabhängig davon werden schmale Absorptionslinien erhalten und die Lebensdauern der angeregten Zustände sind lang. ^[182, 183]

In dieser Doktorarbeit werden LiYF_4 -Wirtsgitter verwendet, die mit einem bestimmten prozentualen Anteil von Eu^{3+} -Ionen (Europium-Ionen), Yb^{3+} -Ionen (Ytterbium-Ionen) oder/und Er^{3+} -Ionen (Erbium-Ionen) dotiert werden. Diese Dotierungsionen werden dabei auf Gitterplätzen des Y^{3+} -Ions (Yttrium-Ion) integriert, die in LiYF_4 S_4 -Symmetrie aufweisen.

Klassische Fluoreszenz bedeutet, dass Materialien mit einer Wellenlänge höherer Energie (z.B. UV-Licht) angeregt werden und Emissionen mit Wellenlängen geringerer Energie (z.B. im sichtbaren Spektralbereich) zeigen.

Dazu zählt die einfache Dotierung von LiYF_4 -Nanopartikeln mit Eu^{3+} -Ionen. Die Eu^{3+} -Ionen können bevorzugt bei einer Wellenlänge von 395 nm angeregt werden und so in ein höher liegendes Energieniveau gelangen.

Von dort aus relaxieren sie durch strahlungslose Energie wie Multiphononenrelaxation auf die 5D_J -Energieniveaus. Anschließend kehren diese Ionen unter Abgabe von Strahlung im sichtbaren Spektrum bei Wellenlängen von ca. 430 nm (blau), 550 nm (grün) und 600 nm (orange/rot) in den Grundzustand zurück. Diese Prozesse sind in der folgenden Abbildung dargestellt.

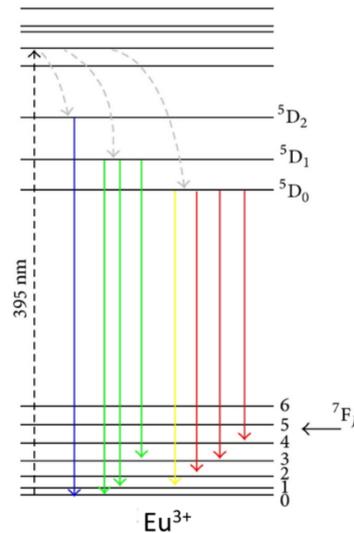


Abbildung 2-3 Energieniveau-Diagramm eines Europium-Iones (Eu^{3+}). Die Anregung mit einer Wellenlänge von 395 nm führt zum Übergang vom 7F_0 -Energieniveau in die 5D_J -Energieniveaus. Von dort wird strahlungslos Energie abgegeben, sodass Lumineszenz-Übergänge von $^5D_2 \rightarrow ^7F_J$ (ca. 430 nm), $^5D_1 \rightarrow ^7F_J$ (ca. 550 nm) und $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (ca. 600 nm) beobachtet werden. ^[184]

Da die Phononenenergien des LiYF_4 -Wirtsgitters klein sind, können die großen Energieabstände zwischen den 5D_J - und 7F_J -Zuständen nicht durch Multiphononrelaxation überbrückt werden, sodass die strahlende Relaxation (Lumineszenz) eine hohe Quantenausbeute hat.

Es existieren jedoch auch Prozesse, bei denen die Aufnahme langwelligerer Strahlung (geringere Energie, z.B. IR-Strahlung) zu Emissionen mit kurzwelligerer Strahlung (höherer Energie, z.B. sichtbares Spektrum) führt. Diese nennen sich Aufwärtskonversionsprozesse (engl. UC für *upconversion*). In der Literatur wird dabei zwischen drei verschiedenen Mechanismen unterschieden: ESA (*excited state absorption*), ETU (*energy transfer upconversion*) und PA (*photon avalanche*). Diese sind im Folgenden veranschaulicht.

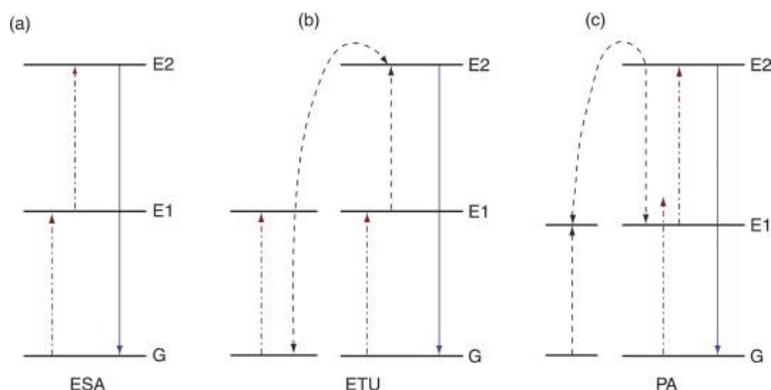


Abbildung 2-4 Aufwärtskonversionsprozesse. (a) ESA (excited state absorption), (b) ETU (energy transfer upconversion) und (c) PA (photon avalanche). Die Aufnahme von zwei oder mehr Photonen niedrigerer Energie führt zur Emission von Strahlung höherer Energie. ^[185]

In einem typischen ESA-Prozess wird ein Ion im Grundzustand durch ein Photon niedriger Energie angeregt und in ein metastabiles Zwischenniveau angehoben. Kann schnell genug ein 2. Photon absorbiert werden, gelangt das Ion in ein noch höheres Energieniveau. Von dort findet durch die Rückkehr des Elektrons in den Grundzustand eine UC-Emission statt.

Der leichter zu erreichende ETU-Prozess zeichnet sich durch das Vorhandensein zweier verschiedener lumineszenter Zentren innerhalb eines Kristallgitters aus.

Diese werden oftmals als Sensibilisator und Aktivator bezeichnet. Durch die Aufnahme eines Photons geringer Energie, können beide lumineszenten Zentren angeregt werden.

Die Energie des Sensibilisators kann strahlungslos auf den Aktivator übertragen werden. Sequenzielle Übertragung der Energie weiterer angeregter Sensibilisatoren führt zur Anregung in höhere Energieniveaus. Wenn der Aktivator wieder in den Grundzustand gelangt, wird UC-Strahlung emittiert.

Photon Avalanche (PA) ist ein eher seltener Prozess und ist auf hohe Pumpintensitäten eines Lasers angewiesen. PA beginnt mit dem ESA-Prozess.

Die Anregung erfolgt hier mit einer Photonenenergie, die dem Energieabstand E2-E1 entspricht. Deshalb ist die Anregung des Ions vom Grundzustand G nach E1 sehr ineffizient und kann nur z.B. Phononen-unterstützt ablaufen. Sobald erste Ionen den E1-Zustand erreicht haben, können sie durch Anregungslicht effizient in das Niveau E2 angeregt werden. Bei PA-Systemen findet nun Kreuzrelaxation mit einem Nachbar-Ion statt, wodurch beide Ionen in den Zustand E1 gelangen. Dann können beide Ionen effizient angeregt werden und Kreuzrelaxation führt zu vier Ionen in Zustand E1. Die Anzahl der Ionen mit Zustand E1 wächst somit lawinenartig an. Da ein Teil der Ionen von E2 emittiert, statt Kreuzrelaxation zu zeigen, wächst auch die Emissionsintensität lawinenartig. ^[186]

In dieser Arbeit wird das bekannteste Upconversion-System mit den Dotierungs-Ionen Yb^{3+} und Er^{3+} behandelt, das den ETU-Prozess durchläuft. Statt des NaYF_4 -Wirtsgitters wird jedoch LiYF_4 verwendet. Die möglichen Energie-Übergänge und -Transfer-Reaktionen verändern sich durch den Einsatz eines anderen Wirtsgitters nicht und sind in Abbildung 2-5 dargestellt. [187]

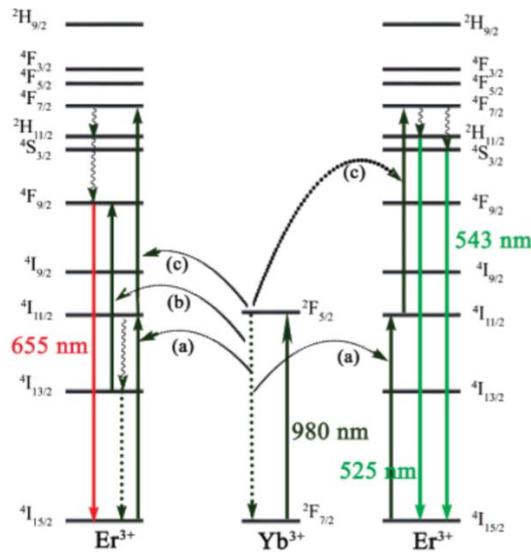


Abbildung 2-5 Upconversion-Prozess (ETU) von Yb^{3+} - und Er^{3+} -Ionen. Eine Anregung mehrerer Yb^{3+} -Ionen mit 980 nm (IR) führt zu einer Energie-Übertragung auf benachbarte Er^{3+} -Ionen, die durch die Aufnahme der Energie mehrerer angeregter Yb^{3+} -Ionen emittive Strahlung im sichtbaren Bereich zeigen können. [187]

Ein Ytterbium-Ion im Grundzustand ${}^2F_{7/2}$ absorbiert ein Photon mit der Wellenlänge 980 nm, gelangt in den angeregten Zustand ${}^2F_{5/2}$ und überträgt seine Energie strahlungslos auf ein benachbartes Er^{3+} -Ion, während es selbst zurück in den Grundzustand fällt. Das Er^{3+} -Ion bevölkert das ${}^4I_{11/2}$ -Energieniveau vom Grundzustand ${}^4I_{15/2}$.

Darauf folgt die Aufnahme eines zweiten 980 nm Photons durch das Er^{3+} -Ion oder eine weitere Energieübertragung von einem angeregten Ytterbium-Ion, die zu einer Bevölkering des ${}^4F_{7/2}$ -Levels von Erbium führt. Das Erbium-Ion kann dann strahlungslos in die ${}^2H_{11/2}$ - und ${}^4S_{3/2}$ -Zustände relaxieren und die grünen Emissionen ${}^2H_{11/2} - {}^4I_{15/2}$ und ${}^4S_{3/2} - {}^4I_{15/2}$ finden statt. Alternativ kann das Er^{3+} das niedrigere ${}^4F_{9/2}$ -Niveau bevölkern, sodass die rote ${}^4F_{9/2} - {}^4I_{15/2}$ Emission erhalten wird. Das Erbium kann jedoch ebenso strahlungslos vom ${}^4I_{11/2}$ in das ${}^4I_{13/2}$ relaxieren und von dort, über den Energie-Transfer von Yb^{3+} , das ${}^4F_{9/2}$ -Level bevölkern und auf diese Weise ebenfalls rot emittieren. [187]

2.2.2 n-Dotierung

Bei der n-Dotierung werden frei bewegliche Ladungsträger im Kristallgitter erzeugt, indem geeignete Fremdatome in ein Wirtsgitter eingebracht werden, die bei Raumtemperatur Elektronen an dessen Leitungsband abgeben.

Zinndioxid ist ein Halbleiter, dessen optische und elektrische Eigenschaften durch das Einbringen unterschiedlicher Fremd-Atome wie Indium (In), Tantal (Ta), Niob (Nb), Fluor (F) und Antimon (Sb) beeinflusst werden können, da diese Ionen n-Leitfähigkeit in SnO_2 hervorrufen.

Bekannt sind Zinn-basierte Oxid-Verbindungen wie FTO (Fluorid-dotiertes Zinndioxid), ITO (Zinn-dotiertes Indiumoxid) und ATO (Antimon-dotiertes Zinndioxid), die als transparente, leitfähige Oxide (TCO's) für eine Vielzahl von Anwendungen wie z.B. Katalyse ^[188], Brennstoffzellen ^[189] und Abwasserreinigung ^[190] verwendet werden. In FTO wird ein Fluorid-Ion (F^-) auf einen O^{2-} -Platz des SnO_2 -Wirtsgitters integriert. Für den Ladungsausgleich sorgt ein weiteres Elektron, das sich im Gitter (Leitungsband) frei bewegen kann. Im ATO besetzt ein fünfwertiges Sb-Ion den Gitterplatz eines vierwertigen Sn-Ions im SnO_2 -Wirtsgitter. ITO hingegen ist ein mit Zinn dotierter Indiumoxid-Kristall, dessen vierwertige Sn-Ionen auf den Gitterplätzen des dreiwertigen Indiums integriert werden. Um die neutrale Gesamtladung sowohl bei ATO als auch bei ITO beizubehalten, bewegen sich zusätzliche Elektronen im Kristallgitter. Diese ungebundenen Elektronen können sich frei im Leitungsband bewegen und führen zu Leitfähigkeit.

Antimon-dotiertes Zinndioxid (ATO) ist ein besonders wichtiges TCO, da es hohe Transmission, eine sehr gute Stabilität und herausragende elektrische Eigenschaften zeigt. ^[142, 191] Daher wird ATO auch in dieser Doktorarbeit im Rahmen eines BMBF-Projektes verwendet.

Die Höhe der Antimon-Dotierungskonzentration im Zinndioxid hat großen Einfluss auf die optischen und elektrischen Eigenschaften des TCO's. Wird mit niedriger Antimon-Konzentration dotiert, entstehen unterhalb der Bandkante des Leitungsbandes von SnO_2 zusätzliche Donor-Energieniveaus. So können bereits mit niedrigen Energien zwischen 10-30 meV Elektronen in das Leitungsband angeregt werden und sich im Gitter frei bewegen. Das Material verhält sich dann wie ein n-dotierter Halbleiter.

Wird eine höhere Dotierungskonzentration von Sb^{5+} -Ionen gewählt, so bilden die Donor-Energiezustände ein komplettes zusätzliches Band, welches mit dem Leitungsband von Zinndioxid überlappt und ein degenerierter Halbleiter wird erhalten. Dieser besitzt metallische Eigenschaften wie eine elektrische Leitfähigkeit, die kaum temperaturabhängig ist. ^[141] Beide Fälle sind in Abbildung 2-6 dargestellt.

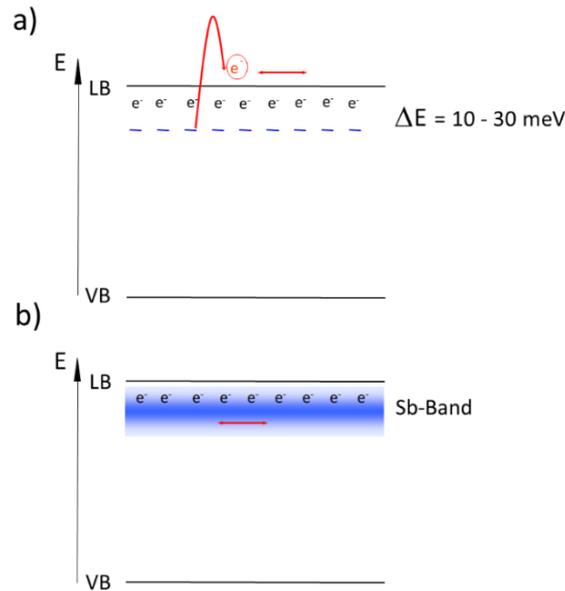


Abbildung 2-6 Energiebandschemata von Antimon (Sb)-dotiertem SnO₂. a) Eine niedrige Sb-Dotierungskonzentration führt zur Bildung von Donor-Energieniveaus unterhalb des Leitungsbandes (LB) von SnO₂. Mit Energien von 10-30 meV können Elektronen in das Leitungsband angeregt werden. Das Material verhält sich wie ein n-dotierter Halbleiter. b) Hohe Konzentrationen der Sb-Dotierungsionen führen zur Ausbildung eines zusätzlichen Energiebandes, das teilweise mit dem Leitungsband von SnO₂ überlappt. Dieses Material zeigt metallische Eigenschaften wie eine gering temperaturabhängige Leitfähigkeit und wird als degenerativer Halbleiter bezeichnet. ^[141]

Die frei beweglichen Elektronen im ATO-Gitter haben außerdem Einfluss auf die optischen Eigenschaften des Materials.

Aufgrund der freien Ladungsträger im Kristallgitter, weist das ATO einen hohen Absorptionskoeffizienten im NIR- zu IR-Bereich auf. Typisch ist die Absorption im infraroten Spektralbereich von n-dotierten Materialien, was der sogenannten Oberflächen-Plasmonen-Absorption zugeschrieben werden kann. Am bekanntesten ist diese bei Gold-Nanopartikeln, wo die Plasmonenabsorption im Sichtbaren liegt.

Die freien Elektronen in Gold-Nanopartikeln führen zu einer kollektiven Oszillation, die als lokalisiertes Oberflächen-Plasmon (LSP, *localized surface plasmon*) deklariert wird. Das LSP zeigt eine Verstärkung des elektrischen Feldes in der Nähe der Partikel-Oberfläche, wie in Abbildung 2-7 veranschaulicht. ^[192]

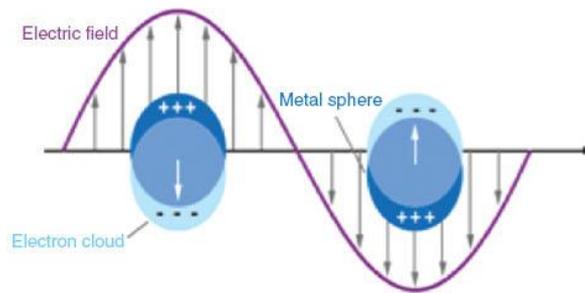


Abbildung 2-7 Kollektive Oszillation der freien Elektronen in Gold-Nanopartikeln. Diese führt zu einer Verstärkung des elektrischen Feldes in der Nähe der Oberfläche der Partikel und zu einem Maximum der Plasmonen-Resonanz-Frequenz im sichtbaren Spektrum (entnommen aus Szunerits et al. ^[192]).

Bei Gold wird dieses LSP durch Licht im grün-blauen Spektralbereich angeregt, sodass die charakteristische rote Farbe der Gold-Nanopartikel erhalten wird. Dieses Phänomen veranschaulicht der bekannte Lycurgus-Kelch aus dem 4. Jahrhundert (s. Abbildung 2-8).

[193]



Abbildung 2-8 Lycurgus Kelch, der im 4. Jahrhundert aus dichroitischem Glas hergestellt wurde. In Abhängigkeit des Lichteinfallswinkels zeigt dieser zwei verschiedene Farben – Grün und Rot, die durch integrierte Silber- und Gold-Nanopartikel verursacht werden. Die Oberflächen-Plasmonen-Absorption der Gold-Nanopartikel ist verantwortlich für die charakteristische starke Rotfärbung (entnommen aus ^[194]). ^[193]

Auch in antimon-dotiertem Zinndioxid findet aufgrund der kollektiven Oszillation der freien Elektronen, Oberflächen-Plasmonen-Resonanz statt. Diese liegt jedoch aufgrund der geringen Anzahl freier Elektronen im IR-Bereich.

In Abbildung 2-9 ist die Plasmonen-Absorption von SnO_2 -Partikeln, die mit einer hohen Sb-Konzentration (5 %) dotiert sind, dargestellt. Zu erkennen ist, dass die Absorption bis in das sichtbare Spektrum reicht. Als Folge weist das TCO eine leichte Blaufärbung auf. Die Plasmonen-Absorption der n-dotierten Halbleiter-Nanopartikel lässt sich mit der Drude-Theorie erklären, wie anhand von der Abbildung gezeigt ist.

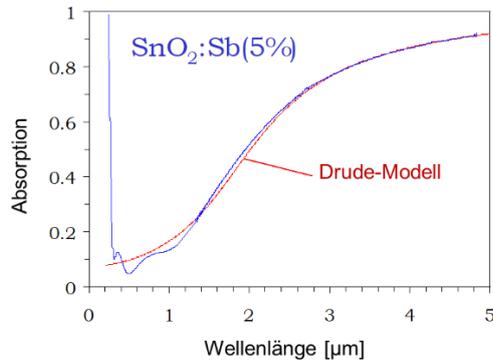


Abbildung 2-9 Plasmonen-Absorption von SnO₂-Nanopartikeln, die mit einer hohen Sb-Ionen-Konzentration (5 %) dotiert sind (blau). Um die Plasmonen-Absorption zu veranschaulichen, wurde das Drude-Modell auf das Absorptionsspektrum angewendet. Zu erkennen ist, dass die Anpassung (rot) gut mit der Absorptionskurve übereinstimmt.

Gemäß dieser Theorie ist der Absorptionskoeffizient α des freien Elektrons in n-typischen Halbleitern direkt proportional zu der Ladungsträgerdichte N und kann über folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$\alpha = \frac{Ne^2}{m_e \epsilon_0 n c \tau \omega^2} \quad (7)$$

e = Elektronenladung

m_e = effektive Masse eines Elektrons

ϵ_0 = Vakuumpermittivität

n = Brechungsindex des undotierten Halbleiters

c = Lichtgeschwindigkeit

ω = Kreisfrequenz des Lichtes

Darüber hinaus ist die Position der IR-Absorption der Plasmonen-Bande direkt proportional zu der Elektronen-Plasma-Frequenz ω_p .

Dieser Zusammenhang kann mit folgender Gleichung dargestellt werden:

$$\omega_{sp}^2 = \frac{\omega_p^2}{1 + \epsilon_m} \quad (8)$$

ω_{sp} = Oberflächen – Plasma – Absorption

ϵ_m = Dielektrische Konstante des Umgebungsmediums

ω_p = Elektronen – Plasma – Frequenz

Die Elektronen-Plasma-Frequenz steht mit der freien Ladungsträgerkonzentration über dessen Quadratwurzel im Zusammenhang:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{m_e \epsilon_\infty \epsilon_0}} \quad (9)$$

ϵ_∞ = optische dielektrische Konstante

Anhand der obigen Gleichungen ist zu erkennen, dass die starke NIR-Absorption von n-typischen Halbleiter-Nanokristallen ihre Ursache in der Absorption der freien Ladungsträger im NIR-Bereich hat. Es wird ersichtlich, dass die Position der Oberflächen-Plasma-Absorption durch die Variation der freien Ladungsträgerkonzentration und damit der Dotierungskonzentration eingestellt werden kann. ^[154]

3 Analyse- und Synthesemethoden

3.1 Analysemethoden

3.1.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Röntgenpulverdiffraktometrie (X-Ray-Diffraction, XRD) wurde im Rahmen dieser Doktorarbeit zur Identifizierung der Kristallstruktur nanokristalliner Materialien verwendet. Außerdem konnte die mittlere Größe der Nanokristalle durch die Auswertung der Peakbreiten des Diffraktogramms mittels der Debye-Scherrer-Gleichung bestimmt werden.

Für die Untersuchung der nanokristallinen Substanzen wurde das Gerät Empyrean 2 Röntgendiffraktometer der Firma Panalytical genutzt. Die Proben wurden für gewöhnlich 40 Minuten mit einer Schrittweite von $0,026^\circ 2\theta$ gemessen. Darüber hinaus wurden eine 4 mm Maske, jeweils ein $0,04$ rad Soller-Spalt auf beiden Seiten des Strahls, ein Anti-Streu-Spalt von $1/2^\circ$ am einfallenden Strahl und von $1/4^\circ$ am gebeugten Strahl sowie ein $1/8^\circ$ Divergenzspalt verwendet.

Als Röntgenquelle wurde eine Kupferkathode eingesetzt, die Röntgenstrahlung (Cu K_α -Strahlung) von etwa 8 keV emittiert.

Die Pulverdiffraktogramme verschiedener LiSEF_4 -Nanokristalle (SE = Seltenerd-Element) zeigten unterschiedliche Signal-Intensitäten. Zurückzuführen ist dies auf die Röntgenabsorption der einzelnen Seltenen Erden im LiSEF_4 -Kristallgitter. In dem Bereich der genutzten 8 keV-Röntgenstrahlung zeigt Gadolinium z.B. eine besonders starke Absorption. Dies führt zu einer reduzierten Intensität der gebeugten Röntgenstrahlung und damit zu einer geringeren Reflex-Intensität und einem höheren Signal-zu-Rausch-Verhältnis der Diffraktogramme.

In der folgenden Abbildung sind die verschiedenen Röntgenabsorptionen von LiSEF_4 -Materialien mit SE = Y, Lu-Gd veranschaulicht.

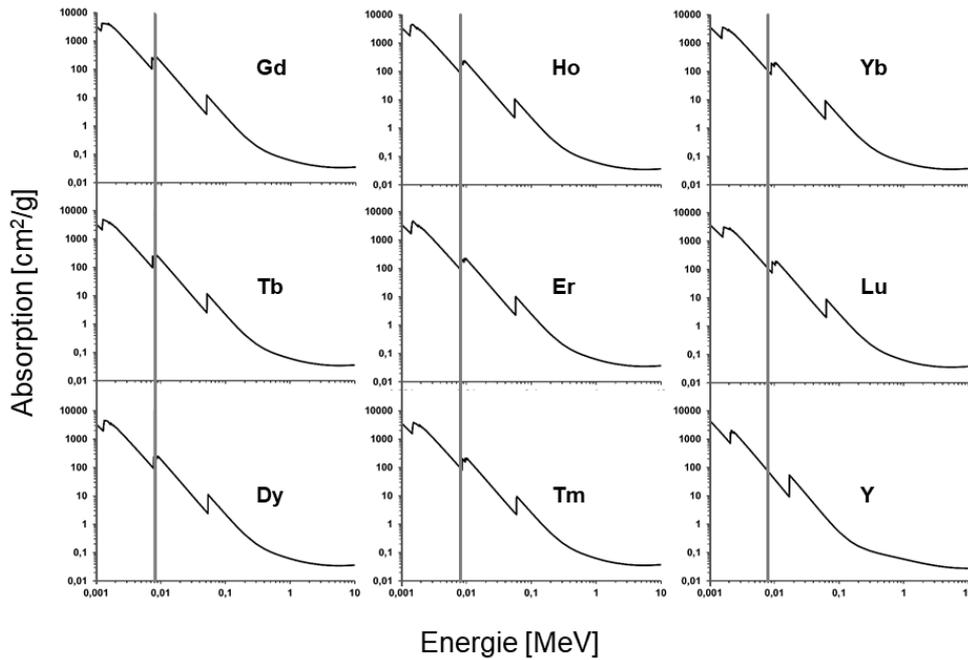


Abbildung 3-1 Röntgenabsorptionen für verschiedene LiSEF₄ (SE = Y, Lu-Gd). Die graue, vertikale Linie zeigt die verwendete Cu K α Strahlung mit 8 keV an (Werte entnommen von ^[195]).

3.1.2 Transmissionselektronenmikroskopie

Das Transmissionselektronenmikroskop (TEM) ist ein Gerät, das hochauflösende Abbildungen von Nanopartikeln ermöglicht, so dass Rückschlüsse auf die Morphologie, die Partikelgröße und die Größenverteilung gezogen werden können.

Für die Messung wurden Hexan-Lösungen mit einer Partikelkonzentration von ca. 0,5 Gew.-% hergestellt. Ein Tropfen dieser Lösung wurde auf einem mit Kohlenstoff bedampften Kupfernetz eingetrocknet und im TEM untersucht.

Da die LiSEF₄-Nanopartikel quadratische Bipyramiden darstellen, deren 2D-Projektion in den TEM-Aufnahmen zu unterschiedlichen, rhombischen Strukturen führen, deren Kontrast zu den Spitzen hin abnimmt, konnten diese nur partiell mit dem Programm Pebbles ausgezählt werden. Hauptsächlich wurden die Partikel deshalb mit einem Lineal händisch vermessen. ^[196]

Die TEM-Aufnahmen dieser Arbeit wurden mit einem JEM-2100 bzw. einem JEM-2100Plus von der Firma JEOL erstellt. Im Fall von dem JEM-2100 wurde eine CCD-Kamera verwendet.

Bei der Nutzung von dem JEM-2100Plus kam eine CMOS-Kamera zum Einsatz. Beide Geräte enthalten als Strahlenquelle eine Kathode aus Lanthanhexaborid (LnB₆) und werden mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV betrieben.

3.1.3 Dynamische Lichtstreuung und Zeta-Potential

Die dynamische Lichtstreuung (DLS) ist eine spezielle Laser-Streumethode, die dazu verwendet wird, Größen von in Lösung dispergierten Partikeln sowie dessen Größenverteilung zu bestimmen.

Für die Messung wurden wässrige Lösungen mit einer Partikel-Konzentration von ca. 0,025 Gew.-% verwendet und 1 ml dieser Lösung in eine PMMA-Küvette überführt.

Darüber hinaus kann die Oberflächen-Ladung als sogenanntes Zeta-Potential von Partikeln in einer Dispersion untersucht werden. Dies lässt Aussagen über die Stabilität kolloidaler Lösungen solcher Partikel zu.

Werden Potential-Werte nahe Null erhalten, so ist die Wahrscheinlichkeit groß, dass die Partikel aufgrund von Van-der-Waals-Kräften agglomerieren. Ab ca. ± 20 mV zeigen die Partikel stabile Dispersionen (Kolloide). Zeta-Potentiale von ± 40 mV bedeuten eine starke Abstoßung der Partikel untereinander und damit eine gute Stabilisierung in Lösung. ^[197, 198]

Das Zeta-Potential wird in einem bestimmten Abstand zum Partikel an der äußeren elektrischen Schicht des Partikels, der sogenannten diffusen Schicht, gemessen. Die gesamte elektrische Doppelschicht um ein geladenes Partikel besteht aus der locker gebundenen diffusen Schicht und der Helmholtz-Doppelschicht, die auch als Sternschicht bezeichnet wird. Die Sternschicht ist aufgrund der räumlichen Nähe stabil am Partikel gebunden und wird durch das Sternpotential beschrieben. Bestimmt wird dieses Potential durch die an die geladene Oberfläche der Partikel angelagerten Gegenionen. Insgesamt erscheinen die Partikel durch die elektrochemische Doppelschicht neutral, da alle Ladungen durch das Suspensionsmedium ausgeglichen werden.

Bewegen sich die Partikel, wird Reibung erzeugt und die locker gebundene, diffuse Schicht wird partiell abgeschert. Dadurch erhalten die Partikel wieder ein Potential, das als Zeta-Potential gemessen werden kann. In Abbildung 3-2 sind die unterschiedlichen Schichten und damit verbundenen Potentiale veranschaulicht. ^[199, 200]

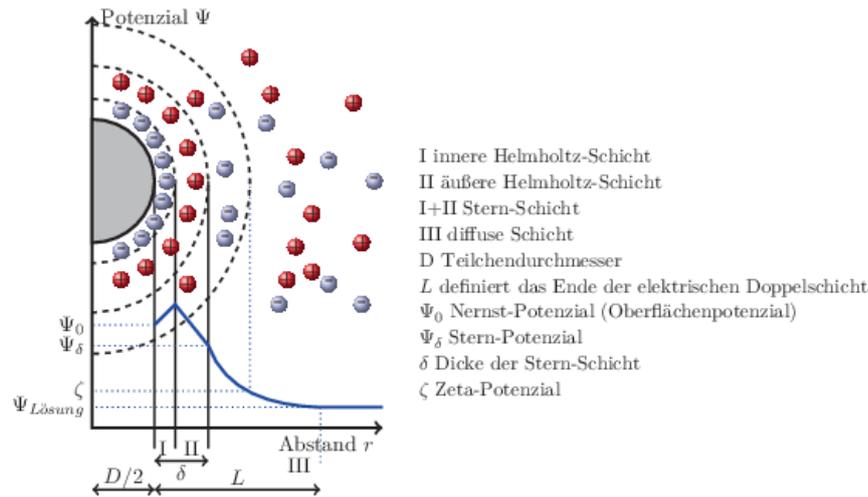


Abbildung 3-2 Elektrische Doppelschicht eines geladenen Partikels mit einem Teilchendurchmesser D . I und II stellen die innere und die äußere Helmholtz-Schicht dar (auch Stern-Schicht genannt). Die äußere Helmholtz-Schicht grenzt an die diffuse Schicht. Insgesamt ist die Ladung der Partikel durch das Suspensionsmedium ausgeglichen. Bewegen sich die Partikel, wird Reibung erzeugt und die locker gebundene, diffuse Schicht wird partiell abgeschert. Dadurch erhalten die Partikel wieder ein Potential, das als Zeta-Potenzial gemessen werden kann. [201]

Anwendung fand die Dynamische Lichtstreuung und die Zeta-Potential-Messung bei den kolloidalen ATO-Partikeln dieser Arbeit.

Für die Untersuchung wurde 1 ml der konzentrierten Syntheselösung (15 Gew.-%) mit einer Kunststoff-Spritze in eine speziell dafür vorgesehene Küvette eingefüllt. Diese wurde mit zwei Metallplatten versehen, um eine Leitfähigkeit zu generieren.

Proben in dieser Arbeit wurden mit dem Zetasizer Nano S der Firma Malvern untersucht.

3.1.4 Thermogravimetrie

Die Thermogravimetrie (TG) oder thermogravimetrische Analyse (TGA) wird verwendet, um die Veränderung der Masse einer Probe als Funktion der Temperatur und Zeit zu untersuchen.

Dafür wurden ca. 15-20 mg der pulverförmigen Partikelprobe in einen Aluminiumtiegel überführt und zunächst für 30 Minuten bei 30 °C isotherm vorbehandelt. Daraufhin wurde die Probe mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 10°/Min. in einem Temperaturintervall von 30-500 °C erhitzt. Diese Methode wurde genutzt, um den Anteil des Liganden-Materials an der Oberfläche der Nanopartikel zu bestimmen und die Netto-Masse der reinen Feststoff-Partikel zu erhalten.

Die Messungen wurden mit einem STA 449 C Jupiter Gerät von Netzsch unter Helium-Atmosphäre durchgeführt.

3.1.5 Fluoreszenzspektroskopie

Mit der Fluoreszenzspektroskopie können die Lumineszenz-Eigenschaften der Nanopartikel untersucht werden und Informationen zum strukturellen Aufbau liefern.

Die Messungen wurden mit einem Fluorolog 3-22 Fluoreszenzspektrometer der Firma Jobin Yvon (Horiba) in Verbindung mit einem Sekundärelektronen-vervielfacher R13456P der Firma Hamamatsu an pulverförmigen Proben durchgeführt. Als Anregungslichtquelle diente eine 450 W Xenon-Hochdrucklampe. Sowohl das Anregungslicht der Xenon-Lampe als auch das emittierte Licht wurden jeweils durch einen Doppelmonochromator spektral zerlegt.

Für die Aufnahme von Emissionsspektren wurde der Anregungsspalt auf 14 nm geöffnet und der Emissionsspalt auf 1 nm. Die Integrationszeit der 0,5 nm Schritte betrug 2 s.

Die Aufnahme der Anregungsspektren erfolgte hingegen bei einem Anregungsspalt von 1 nm und einem Emissionsspalt von 10 nm. Mit einer Integrationszeit von 0,1 s wurden die Daten mit einer Schrittweite von 1 nm aufgenommen.

Um den Durchtritt von Streulicht zum Detektor zu vermeiden, kam der Schott OG 570 Kanten-Filter zum Einsatz. Dieser lässt Licht von Wellenlängen über 570 nm passieren.

3.1.6 UV/Vis-Spektroskopie

Absorptionsspektren wurden mit dem UV/Vis-Spektrometer Cary 6000i der Firma Varian aufgenommen. Dafür wurden die 15 Gew.-%igen kolloidalen Lösungen der ATO-Partikel in Wasser in 111-QS Küvetten aus Suprasil® Quarzglas von Hellma mit 10 mm Lichtweglänge gefüllt und gegen eine Referenzküvette mit reinem Wasser gemessen.

3.1.7 Absolute Messung der Upconversion-Quantenausbeute bei unterschiedlichen Anregungsleistungsdichten

Die absolute Quantenausbeute (Φ_{UC}) der Upconversion (UC)-Emission der LiYF₄-Nanopartikelpulver wurde von der Gruppe von Ute Resch-Genger am BAM in Berlin bei unterschiedlichen Anregungsleistungsdichten (P) mit einem kalibrierten, maßgeschneiderten Ulbrichtkugel-Aufbau ^[202] bestimmt. Das Setup umfasste eine sehr stabile 8 W 976 nm Laserdiode als Anregungslichtquelle und zwei Filterräder mit Graufiltern bekannter Durchlässigkeit. Beide befinden sich im Anregungskanal, um die Dämpfung der Anregungsleistungsdichte (P) in kleinen Schritten zu kontrollieren.

Ein weiteres Filterrad mit Kanten-, Bandpass- und Graufiltern wird im Emissionskanal platziert, um eine Sättigung des Detektors zu vermeiden. Die Detektion der emittierten Photonen erfolgte mit einem Silizium-CCD.

Das Design und die Kalibrierung des Setups, die Strahlprofilcharakterisierung und das Messverfahren wurden in einer aktuellen Publikation ausführlich beschrieben ^[202].

P -abhängige Φ_{UC} wurden aus P -abhängigen Upconversion-Lumineszenz-Messungen (UCL) durch Integration über alle Er^{3+} -Emissionsbänder zwischen 370 und 890 nm gewonnen. Für die Berechnung von Φ_{UC} (siehe Gleichung (10)), wurde die Anzahl der emittierten Photonen (N_{em}) aus Leermessungen und dann spektral korrigierten UCL-Spektren ermittelt. Die Anzahl der absorbierten Photonen (N_{abs}) wurde aus Transmissionsmessungen der Probe und einem nicht emissiven Rohling abgeleitet, wie in der bereits genannten Literatur beschrieben ^[202].

$$\Phi_{UC}(P) = N_{em}/N_{abs}, \text{ für } \lambda_{em} < \lambda_{abs} \quad (10)$$

3.1.8 Zeitaufgelöste Lumineszenzmessungen

Die Lumineszenzzerfallskinetik wurde am BAM in Berlin von der Gruppe von Ute Resch-Genger mit einem Edinburgh Instruments Spektrofluorometer FLS-980 gemessen, das mit einer elektrisch modulierten 8 W 978 nm Laserdiode (40 μ s langer quadratischer Puls) und einer 100 mW 375 nm LED (5 μ s lange quadratische Pulse) und einem roten erweiterten PMT (Hamamatsu R2658P) ausgestattet ist. Die Abklingkurven wurden wie in der genannten Literatur berichtet analysiert ^[202].

3.2 Synthesemethoden

3.2.1 Wasserfreie Seltenerd-Acetate

Die Herstellung der wasserfreien Seltenerd-Acetate, mit Ansätzen von 200 mmol, erfolgte nach der Synthesevorschrift von Homann et al. ^[173] Die Yttrium-, Gadolinium- und Europium-Acetate wurden eigenständig hergestellt, wohingegen Lutetium-, Ytterbium-, Thulium-, Erbium-, Holmium-, Dysprosium- und Terbium-Acetat bereits in der Forschungsgruppe vorhanden waren. Alle weiteren Acetate, außer Tb-Acetat, konnten analog zu der aus der Literatur beschriebenen Vorschrift synthetisiert werden. Bei der Terbium-Acetat-Herstellung erfolgte hingegen eine Abwandlung des ersten Teils der bisherigen Synthese-Vorschrift. Darauf wird am Ende dieses Kapitels näher eingegangen.

In einem 1000 ml Drei- oder Vierhals-Kolben wurden 300 ml dest. H₂O und 300 ml Eisessig (konz. HOAc, Fischer Chemical) kombiniert und der Kolben mit einem Rückflusskühler verbunden. Hinzugefügt wurden 100 mmol SE₂O₃ (Seltenerdoxid): 22,58 g Yttriumoxid (Y₂O₃, Intematix, 99,9 %) für Yttriumacetat oder 36,25 g Gadoliniumoxid (Gd₂O₃, Intematix, 99,9 %) für Gadolinium-Acetat (Gd-Acetat) oder 35,19 g Europiumoxid (Eu₂O₃, Intematix, 99,9 %) für Europium-Acetat (Eu-Acetat).

Das Oxid wurde über Nacht bei ca. 80 °C unter Rühren gelöst. Sofern die zuvor weiß-trübe Lösung mindestens 30 Minuten klar war, ließ man diese am nächsten Tag unter leichtem N₂-Strom auf 50 °C abkühlen. Falls ungelöste Rückstände vorhanden waren, konnten diese mit einer D4-Fritte und einer Saugflasche von der noch warmen Lösung abgetrennt werden. Dies führte zu einer klaren, farblosen Lösung, die in einen 500 ml-Rundkolben überführt wurde. Der Rundkolben wurde daraufhin mit einem Tropfenfänger an den Rotationsverdampfer angeschlossen, um das Lösungsmittel abzudestillieren.

Während der Destillation wurden der Rückflusskühler und der Drei- bzw. Vierhals-Kolben von zuvor mit Aceton gereinigt und zur Wiederverwendung in einem späteren Syntheseschritt an der Luft getrocknet. Bei 70-80 °C wurde der Druck am Rotationsverdampfer nun schrittweise auf Vollvakuum¹ reduziert und die H₂O/HOAc-Lösung zügig abdestilliert.

Die Destillation wurde beendet, wenn keine weitere Fließbewegung des feuchten Niederschlags mehr zu beobachten war.

Daraufhin wurde das Gerät belüftet und der Feststoff nicht weiter getrocknet, um so die Entstehung von basischen Acetaten zu vermeiden.

¹ Der Begriff "Vollvakuum" bezieht sich auf den Druck, den die Vakuumpumpe erzeugt, wenn auf dem Manometer 0 mbar angezeigt wird.

Dem zurückbleibenden feuchten Feststoff im 500 ml-Rundkolben wurden dann 100 ml Eisessig zugesetzt. Der Kolben wurde erneut an den Rotationsverdampfer angeschlossen und der Feststoff unter Rotation bei 80 °C ohne Vakuum suspendiert.

Anschließend wurde die Suspension mit bis zu 50 ml Eisessig zurück in den trockenen Drei- oder Vierhals-Kolben gespült. Dieser wurde am gereinigten und getrockneten Rückflusskühler befestigt. Daraufhin wurde ein Tropftrichter mit Druckausgleichsrohr mit 100 ml Essigsäureanhydrid (Alfa Aesar) befüllt und locker mit einem Kunststoffstopfen verschlossen. Der Tropftrichter wurde auf einen der freien Schliche des Kolbens montiert.

Anschließend wurde die Suspension unter N₂-Strom erhitzt. Sobald das Reaktionsgemisch eine Temperatur von 80 °C erreicht hatte, wurde das Essigsäureanhydrid langsam, aber stetig, zugegeben und danach die Suspension auf 120 °C erhitzt. Wenn das Essigsäureanhydrid vollständig umgesetzt wurde und die Temperatur bei ≤ 118 °C (Siedepunkt Essigsäure) verharrt, deutet dies auf noch vorhandene Wasserreste hin. In diesem Fall wurde eine weitere Menge Essigsäureanhydrid (Sdp. 140 °C) hinzugefügt, um das restliche Wasser umzusetzen. Sobald eine Temperatur von 120 °C erreicht wurde, war dies ein Hinweis auf einen leichten Überschuss an Essigsäureanhydrid. So konnte das gesamte Wasser umgesetzt werden und die Temperatur den Siedepunkt der Essigsäure übersteigen. Das Reaktionsgemisch wurde für 2 Stunden bei dieser Temperatur gerührt und das Acetat konnte anschließend als weißer, kristalliner Niederschlag ausgefällt werden.

Die Reaktionslösung ließ man unter N₂-Versorgung und ohne Wasserbad auf 40 °C abkühlen. Nach teilweiser Sedimentation des Festkörpers, wurden ca. 100 ml vom Überstand in ein separates Becherglas für nachfolgende Spülvorgänge dekantiert. Die restliche Suspension wurde in einen 500 ml-Rundkolben überführt, von dem zuvor das Leergewicht bestimmt worden war.

Um eventuelle feste Rückstände zu entfernen, wurde der mit dem zuvor getrennten Überstand gespült und die resultierende Suspension ebenfalls in den 500 ml-Kolben überführt.

Um den Rotationsverdampfer von Feuchtigkeit zu befreien, wurde ein Einhals-Rundkolben, der mit Aceton gefüllt war, angeschlossen, das Vakuum so eingestellt, dass das Aceton am oberen Ende des Kühlers kondensieren konnte und das Aceton in die Vorlage destilliert.

Der Rundkolben mit dem Reaktionsgemisch wurde anschließend gemeinsam mit einem Tropfenfänger erneut am trockenen Rotationsverdampfer befestigt. Bei 60 °C wurde der Druck kontinuierlich auf Vollvakuum reduziert und das HOAc/Essigsäure-Anhydrid-Gemisch zügig abdestilliert. Das gewonnene feste Material wurde bei Vollvakuum und 80 °C weiter getrocknet.

Hierbei sollte darauf geachtet werden, dass das Acetat nicht zu stark getrocknet wird, damit noch zusätzliche Essigsäure-Moleküle am SE-Acetat verbleiben, um die Löslichkeit in nachfolgenden Synthesen zu erhöhen. Der Kolben wurde immer wieder vom Rotationsverdampfer entfernt und gewogen, bis die gewünschte Masse erreicht war. Nach Abschluss des Trocknungsprozesses konnte das Gerät belüftet und der Kolben gewogen werden, um den endgültig erhaltenen Ertrag zu bestimmen.

Das weiße, kristalline Produkt wurde in einem gut verschlossenen Gefäß gelagert.

Für Terbium-Acetat (Tb-Acetat) musste im ersten Teil der Synthese etwas anders verfahren werden, da sich das kommerziell erhaltene Terbiumoxid (Tb_4O_7) nicht in einem Essigsäure/Wasser-Gemisch löst. Daher wurde stattdessen Terbiumchlorid ($\text{TbCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) als Ausgangsverbindung verwendet.

Zunächst wurden 37,34 g (100 mmol) $\text{TbCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in 100 ml Wasser gelöst und 43 ml 25%iges Ammoniakwasser (NH_4OH) hinzugefügt. Dies führte zu einem Anstieg des pH-Wertes auf 10 und einer Präzipitation von $\text{Tb}(\text{OH})_3$. Um die restlichen Chlorid-Ionen zu entfernen, wurde der Niederschlag vier Mal jeweils mit 200 ml Wasser versetzt und fünf Minuten bei 4640 rpm zentrifugiert. Das weiße, kristalline Präzipitat wurde daraufhin mit 150 ml Essigsäure und 150 ml Wasser gelöst und die Synthese konnte nach der oben beschriebenen Vorschrift weiter durchgeführt werden.

3.2.2 LiYF₄:(Yb),(Er)-(Kern)-Partikel

25 ml Ölsäure (HOA) und 25 ml 1-Octadecen (ODE) wurden in einen 250 ml-Dreihals-Rundkolben gegeben und der Kolben mit einem Rückflusskühler, Heizmantel und Temperaturregler verbunden. Das Lösungsmittel wurde bei 100 °C unter Rühren und Vakuum entgast (< 0,1 mbar, Schlenk-Leitung), bis die Entwicklung von Gas (Wasser und Luft) abgeschlossen war. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur mit einem Wasserbad, wurden für dotierte und undotierte LiSEF₄-Partikel mit einem Molverhältnis von 2:1:5, 0,6599 g (10 mmol) wasserfreies Lithiumacetat und 5 mmol wasserfreies Seltenerdacetat unter Stickstoffgegenstrom zugegeben: 1,0642 g (4 mmol) Yttriumacetat, 0,3152 g (0,9 mmol) Ytterbiumacetat und 0,0344 g (0,1 mmol) Erbiumacetat bei LiYF₄:Yb(18%),Er(2%)-Partikeln oder 1,0908 g (4,1 mmol) Yttriumacetat und 0,3152 g (0,9 mmol) Ytterbiumacetat bei LiYF₄:Yb(18%)-Partikeln oder 1,3302 g (5 mmol) Yttriumacetat bei undotierten LiYF₄-Partikeln. Für LiYF₄:Er(5%)-Nanopartikel mit einem Molverhältnis von 1:0,95:4:0,05 wurden hingegen 0,2098 g (5 mmol) Lithiumhydroxid (LiOH) und 1,2637 g (4,75 mmol) wasserfreies Yttriumacetat sowie 0,0861 g (0,25 mmol) wasserfreies Erbiumacetat hinzugefügt. Das Gemisch wurde unter Vakuum wieder auf 100 °C erhitzt und bei dieser Temperatur bis zum Ende der Gasentwicklung (Essigsäure) belassen. Die Apparatur wurde erneut mit Stickstoff gefüllt und die klare Lösung auf 300 °C erhitzt. Den Heizmantel sollte man nach 10 Minuten ausstellen und die Mischung auf 100 °C abkühlen. Um die während des Heizschritts bei 300 °C freigesetzte Essigsäure zu entfernen, wurde wieder Vakuum angelegt und die Lösung für eine Stunde bei 100 °C entgast.

Anschließend wurde für die Herstellung von dotierten und undotierten LiYF₄-Partikeln mit einem Molverhältnis von 2:1:5, 0,9259 g (25 mmol) trockenes NH₄F bei 100 °C unter Stickstoffatmosphäre zugegeben. Ebenfalls bei 100 °C wurden bei der Synthese für LiYF₄:Er(5%)-Partikel mit einem Molverhältnis von 1:0,95:4:0,05 hingegen 0,7407 g (20 mmol) NH₄F hinzugefügt. Um Luft zu entfernen, wurde das Gefäß dreimal einem kurzen Vakuum (3-5 Sek.) unterzogen und wieder mit Stickstoff gefüllt. Das Gemisch wurde dann auf 300 °C erhitzt und bei dieser Temperatur und in Stickstoffatmosphäre für zwei Stunden weiter gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die trübe, leicht gelbliche Lösung zentrifugiert.

Der gelbe Überstand wurde von dem Niederschlag dekantiert und durch Zugabe der entsprechenden Menge Ethanol auf gelöste Partikel kontrolliert. Im Allgemeinen wurde keine Fällung eines Niederschlages beobachtet. Lediglich die Reduzierung der Heizzeit bei 300 °C von 2 Stunden auf 30 Minuten, führte zu einem Präzipitat in diesem Schritt. In diesem speziellen Fall wurde der Feststoff zur weiteren Analyse durch Zentrifugation getrennt und entweder getrocknet oder wieder in Hexan dispergiert.

Der feste Gehalt des Reaktionsgemisches, der durch Dekantieren des Überstandes gewonnen wurde, wurde mit 10 ml Hexan versetzt und kräftig geschüttelt. So konnten die Partikel, die an dem als Nebenprodukt gebildeten LiF-Feststoff haften, extrahiert werden.

Nach der Zentrifugation wurden die Partikel durch Zugabe von 10 ml Ethanol zum Überstand ausgefällt und durch Zentrifugation getrennt. Anschließend wurden die Partikel gewaschen, indem der Niederschlag wieder in Hexan gelöst, 10 ml Ethanol hinzugefügt und das Produkt durch Zentrifugation abgetrennt wurde. Kolloidale Lösungen der Partikel wurden durch sofortige Re-Dispergierung eines Teils dieses Produkts in Hexan hergestellt. Das restliche Produkt wurde getrocknet, was zu einem matten, weißen Pulver führte. Die thermogravimetrische Analyse ergab einen festen, nichtflüchtigen Gehalt des trockenen Pulvers von etwa 85-90 Gew.-%. Die restlichen 10-15 Gew.-% werden der organischen Liganden-Schale der Partikel zugeschrieben. Die so erhaltenen Partikel wurden sowohl als Kern-Partikel für die Synthese von Kern/Schale-Partikeln eingesetzt als auch für den Kristallisationsversuch zur Entstehung von Übergittern verwendet.

Für den Prozess zur Herstellung von Übergittern wurde zunächst auch ein Teil des Feststoffes der nach dem Waschen (s. oben) erhaltenen $\text{LiYF}_4:5\%\text{Er}$ -Partikel-Lösung abgenommen und wie oben beschrieben für die Charakterisierung mittels TEM und XRD präpariert. Der restliche Feststoff wurde in 6 ml Xylol gelöst, sodass eine Konzentration von ca. 0,83 mol/L erhalten wurde. Mit dieser Lösung wurden anschließend zwei verschiedene Kristallisationsversuche durchgeführt. Zum einen wurden 2 ml der in Xylol gelösten $\text{LiYF}_4:5\%\text{Er}$ -Partikel in eine Kristallisierschale gegeben, die auf die löchrige Keramikplatte in einen Exsikkator gestellt wurde. Dieser wurde bis unterhalb der Keramikplatte mit Ethanol gefüllt.

Anschließend wurde der Exsikkator verschlossen, sodass eine Ethanol-Atmosphäre entstehen konnte, die in die Partikel-Lösung diffundiert, um diese möglichst langsam auskristallisieren zu lassen.

Zum anderen wurden 2 ml der Partikel-Lösung in ein Reagenzglas gefüllt, auf das erneut 2 ml reines Xylol gegeben wurde. Daraufhin wurde das Reaktionsgemisch im Reagenzglas vorsichtig mit 4 ml Ethanol überschichtet, welches eine geringere Dichte von $0,79 \text{ g/cm}^3$ im Vergleich zu $0,86 \text{ g/cm}^3$ von Xylol aufweist. Das reine Xylol als Zwischenschicht sollte die Diffusionsgeschwindigkeit des Ethanols in die Partikel-Lösung reduzieren, sodass die Nanopartikel auch hier möglichst langsam auskristallisieren können.

3.2.3 LiYF₄:(Yb),(Er)/LiSEF₄:(Eu)-Kern/Schale-Partikel

Für die Synthese von Kern/Schale-Partikeln wurden die Kern-Partikel und die Vorläufer für die LiSEF₄-Schale in einem Molverhältnis von 1:7 kombiniert. Es wird daher davon ausgegangen, dass die Schale das Volumen der Kern-Partikel um den Faktor 8 und ihren Durchmesser um den Faktor 2 erhöht.

50 ml Ölsäure (HOA) und 50 ml 1-Octadecen (ODE) wurden in einem 250 ml-Dreihals-Rundkolben gegeben und mit einem Rückflusskühler, Heizmantel und Temperaturregler verbunden. Das Lösungsmittel wurde bei 100 °C unter Rühren und Ölpumpen-Vakuum an einer Schlenk-Leitung entgast, bis die Entwicklung von Gas (Wasser und Luft) zum Stillstand kam. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur und dem Umschalten auf Stickstoffstrom wurden 17,5 mmol wasserfreie SE-Acetate zugegeben: 4,6557 g (17,5 mmol) wasserfreies Yttriumacetat für LiYF₄-Schalenmaterial oder 5,8521 g (17,5 mmol) wasserfreies Gadolinium-Acetat für LiGdF₄-Schalenmaterial oder 7,5558 g (Gesamt-Molmasse = Molmasse von Gadolinium-Acetat + 2 gebundene Essigsäure-Moleküle) (16,625 mmol) wasserfreies Gadolinium-Acetat und 0,3142 g (Gesamt-Molmasse = Molmasse von Europium-Acetat + 0,5 gebundene Essigsäure-Moleküle) (0,875 mmol) Europium-Acetat für LiGdF₄:Eu(5%)-Schalenmaterial. Das Gemisch wurde unter Vakuum wieder auf 100 °C erhitzt und bei dieser Temperatur so lange belassen, bis keine Essigsäure mehr freigesetzt wurde. Die Apparatur wurde mit Stickstoff gefüllt und die klare Lösung auf 300 °C erhitzt. Die Wärmezufuhr wurde nach 10 Minuten gestoppt, sodass die Mischung auf 100 °C abkühlen konnte. Um die während des Heizschritts bei 300 °C freigesetzte Essigsäure zu entfernen, wurde wieder Vakuum angelegt und die Lösung bei 100 °C entgast, bis die Entwicklung von Gas (Essigsäure) abgeschlossen war.

In der Zwischenzeit wurden 16,7 ml Ölsäure (HOA) und 16,7 ml 1-Octadecen (ODE) in einem zweiten Aufbau in einen 250 ml-Dreihals-Rundkolben gegeben. Der Aufbau bestand zusätzlich zum Kolben aus einem Rückflusskühler, Heizmantel und Temperaturregler. Das Lösungsmittel wurde bei 100 °C gerührt und unter Ölpumpen-Vakuum an einer Schlenk-Leitung entgast, um Wasser und Sauerstoff zu entfernen.

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden unter Stickstoffgegenstrom 2,5 mmol LiYF₄:(Yb),(Er)-Kern-Nanopartikel hinzugefügt. Dabei wurde die Masse des organischen Gehalts der Partikel berücksichtigt.

Das Gemisch wurde unter Vakuum wieder auf 100 °C erhitzt und bei dieser Temperatur gelassen, bis die Lösung kein Gas mehr entwickelte.

Die Apparatur wurde mit Stickstoff gefüllt und die Lösung auf 300 °C erhitzt.

Die Wärmezufuhr wurde nach Erreichen von 300 °C gestoppt und das Gemisch konnte auf 100 °C abkühlen. Wieder wurde Vakuum angelegt und die Lösung bei 100 °C entgast, bis sich kein weiteres Gas mehr entwickelte.

Nach dem Umschalten auf Stickstoffatmosphäre wurden der Lösung der $\text{LiYF}_4:(\text{Yb}),(\text{Er})$ -Kern-Partikel bei 100 °C 2,7237 g (105 mmol) LiF und die 100 °C heiße Lösung von den SE-Oleaten zugesetzt. Die Lösung wurde bei 100 °C wieder entgast. Nachdem keine Gasentwicklung mehr stattfand (max. 1 h), wurde die Apparatur mit Stickstoff gefüllt und die Lösung auf 300 °C erhitzt. Die Wärmezufuhr wurde nach 6 Stunden bei 300°C gestoppt und die Mischung kühlte über Nacht auf Raumtemperatur ab. Anschließend wurde die trübe Suspension mit 300 ml Ölsäure (HOA) und 300 ml 1-Octadecen (ODE) gemischt, um die Extraktion der Partikel zu vereinfachen und ihre kolloidale Stabilität zu verbessern. Die Suspension wurde bei 100 °C unter Ölpumpen-Vakuum an einer Schlenk-Leitung gerührt und entgast, bis die Entwicklung von Gas (Wasser und Luft) beendet war. Die Apparatur wurde mit Stickstoff gefüllt und die Suspension auf 300 °C erhitzt. Die Wärmezufuhr wurde nach 10 Minuten gestoppt und die Mischung kühlte auf Raumtemperatur ab.

Die trübe Suspension wurde zentrifugiert und wie oben für die Kern-Partikel beschrieben behandelt, mit der Ausnahme, dass größere Mengen an Hexan und Ethanol (jeweils 40 ml statt 10 ml) zur Reinigung verwendet wurden. Im Gegensatz zur Synthese der Kern-Partikel fielen die meisten Partikel nach Zugabe von Ethanol aus dem Überstand des Reaktionsgemisches aus. Diese Partikel wurden zweimal durch Auflösen des Niederschlags in Hexan und durch Ausfällung mit Ethanol gereinigt.

Zum Vergleich wurde dieses Kern/Schale-Syntheseverfahren auch ohne Kern-Partikel durchgeführt. In diesem Fall wurde die Lösung der Kern-Partikel durch 33 ml einer entgasten 1:1-Mischung aus Ölsäure und 1-Octadecen ersetzt.

Im Gegensatz zur Kern/Schale-Synthese konnte das LiYF_4 -Produkt aufgrund der sehr großen Partikelgröße nicht aus dem LiF-Nebenprodukt mit Hexan extrahiert werden.

Aus diesem Grund wurde der durch Zentrifugation des Reaktionsgemisches gewonnene Niederschlag direkt untersucht, ohne ihn in 300 ml Ölsäure (HOA) und 300 ml 1-Octadecen (ODE) zu erhitzen.

3.2.4 ATO-Synthese über Chlorid-Ausgangsverbindungen

Die Herstellung der ATO-Nanopartikel erfolgte nach einer Vorschrift von Orel et al. aus der Literatur, die im Rahmen dieser Doktorarbeit leicht modifiziert wurde. ^[203] Dabei wurden üblicherweise ATO-Nanopartikel in Mengen von 30 g generiert. Eine Antimon-Dotierung von 5 % erwies sich in dieser Doktorarbeit für die Anforderungen des BMBF-Projekts als vorteilhaft.

In einen 100 ml-Messkolben wurden 40 ml konzentrierte Salzsäure (konz. HCl, 37%ig) gegeben (ca. 480 mmol HCl-Gas). Unter Rühren wurden zuerst 22,12 ml SnCl₄ (30 g) über eine Plastikspritze und danach 1,28 ml SbCl₅ (5 Gew.-% Sb⁵⁺) mittels einer Eppendorfpipette hinzugefügt. Nach Entfernen des Magnetrührkerns wurde mit dest. Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Anschließend wurde der Messkolben mit einem Glasstopfen verschlossen und die klare, gelbliche Lösung einige Male durch Schütteln homogenisiert. Für spätere Syntheseschritte wurde diese Lösung (als Lösung I deklariert) in einen 100 ml-Tropftrichter mit Druckausgleichsrohr gefüllt. Der Tropftrichter wurde mit einem Glasstopfen verschlossen auf einem Erlenmeyerkolben mit Schliff gelagert.

Dann wurden in einen 1 L-Dreihalsrundkolben 600 ml dest. Wasser gegeben und ein weiterer 100 ml-Tropftrichter mit Druckausgleichsrohr mit 100 ml (1336 mmol NH₃) konz. Ammoniakwasser (NH₄OH, 25 % in Wasser) gefüllt. Die Ammoniaklösung wurde als Lösung II deklariert. Beide Tropftrichter wurden mit Teflonhülsen versehen und verschlossen auf zwei Hälse des 1 L-Kolbens gesetzt. Über den letzten freien Hals des Kolbens, wurde eine pH-Elektrode in das bereits im Kolben befindende Wasser eingetaucht. Anschließend wurden unter kräftigem Rühren zunächst 50 ml des Ammoniakwassers in die Lösung im 1 L-Dreihalskolben entlassen. Danach wurden beide Hähne der Tropftrichter simultan geöffnet und beide Lösungen in den Kolben entleert. Währenddessen wurde der pH-Wert gemessen. Unter weiterem starkem Rühren und pH-Kontrolle wurde verd. HCl (1/10) tropfenweise hinzugefügt, um den pH-Wert auf 7,6 einzustellen.

Nach der erfolgreichen Einstellung des pH-Wertes, wurden beide Tropftrichter entfernt und der 1 L-Kolben mit Glasstopfen verschlossen an einen Rückflusskühler angeschlossen.

Anschließend wurde die Suspension unter Stickstoff-Atmosphäre auf 95 °C erhitzt und für 18 Stunden bei dieser Temperatur gerührt, um vollständigen Umsatz und Partikelwachstum zu erzielen.

Am nächsten Tag wurde nach Abkühlen des Reaktionsgemischs der pH-Wert der Suspension gemessen, der pH-Wert mit verd. HCl (1:10) auf 4 eingestellt und die Partikel aufgereinigt (s. 3.2.6).

3.2.5 ATO-Synthese über Hydroxo-Ausgangsverbindungen

Die Herstellung von ATO-Nanopartikeln über Hydroxo-Ausgangsverbindungen wurde in Anlehnung an eine Vorschrift aus der Literatur von Beier et al. durchgeführt und im Rahmen dieser Doktorarbeit stark modifiziert. ^[204] Dabei wurden üblicherweise ATO-Nanopartikel in Mengen von 30 g generiert. Wie bei der Chlorid-Methode, wurde eine Antimondotierung von 5 % gewählt.

In einen 1000 ml-Erlenmeyerkolben mit Schliff wurden 11,22 g (200 mmol) KOH-Plätzchen gegeben sowie 800 ml dest. H₂O hinzugefügt und verschlossen gerührt, um eine KOH-Lösung herzustellen. Währenddessen wurden 2,63 g (10 mmol) Kaliumhexahydroxoantimonat (KSb(OH)₆) in einen 500 ml-Rundkolben überführt und mit 200 ml der zuvor hergestellten Kalilauge versetzt.

In einem auf 60 °C vorgeheizten Wasserbad eines Rotationsverdampfers wurde das KSb(OH)₆ bei Normaldruck gelöst. Inzwischen wurden 56,8 g (190 mmol) Kaliumhexahydroxostannat (K₂Sn(OH)₆) eingewogen und in den Erlenmeyerkolben mit den restlichen 600 ml KOH-Lösung gegeben. Während des Lösens beider Verbindungen wurde konz. HCl oder konz. H₂SO₄ in einem Verhältnis von 1:10 mit Wasser verdünnt sowie verd. Kalilauge durch Auflösen von etwa 3 g KOH in 50 ml dest. Wasser hergestellt und verschlossen aufbewahrt.

Sobald das KSb(OH)₆ und das K₂Sn(OH)₆ jeweils gelöst waren, wurde die Sb-Lösung in die Sn-Lösung überführt und das gesamte Reaktionsgemisch in einen 1000 ml-Dreihalskolben gegeben. Anschließend wurden 500 mmol Säure: 42 ml konz. HCl (504 mmol) oder 14 ml konz. H₂SO₄ (252 mmol, aber zweiprotonig) in einen Messzylinder gegeben und mit dest. Wasser auf 200 ml aufgefüllt. Diese verdünnte Säure wurde zu der Reaktionslösung in den Dreihalskolben gegeben und der pH-Wert mittels pH-Elektrode gemessen.

Daraufhin wurde der pH-Wert der gerührten Gesamt-Lösung mit den zuvor hergestellten verd. Säuren oder der Kalilauge zügig auf 8,5 eingestellt. Der Dreihalskolben wurde mit Thermofühlertasche und Glasstopfen verschlossen und zusammen mit einem Thermoelement an den Rückflusskühler angeschlossen, um die Reaktionslösung auf 95 °C zu erhitzen. Bei dieser Temperatur wurde bis zur Klärung der Lösung gerührt. Nach Abkühlen der Lösung auf ca. 40 °C wurde erneut der pH-Wert gemessen.

Anschließend wurde der pH-Wert, wie zuvor bei der anderen Synthesemethode, mit der verd. Säure (HCl oder H₂SO₄) auf 4 eingestellt und die im nächsten Kapitel (s. 3.2.6) beschriebene Aufreinigung vorgenommen.

3.2.6 Aufreinigung und Nachbehandlung der ATO-Kolloide

Die hier beschriebene Aufreinigung wurde sowohl für die Synthesemethode mit Chlorid-Ausgangsverbindungen als auch für die Synthesemethode der Hydroxo-Ausgangsverbindungen identisch durchgeführt.

Dafür wurde die erhaltene Suspension (30 g) in zwei 750 ml-Zentrifugenbehälter gleichermaßen aufgeteilt und für 10 Minuten bei 4640 rpm zentrifugiert.

Falls der Überstand klar war, wurde dieser dekantiert und entsorgt. Dann wurden jeweils 200 ml dest. Wasser in einem Messzylinder abgemessen und hinzugefügt. Der Niederschlag wurde zunächst in beiden Zentrifugenbehältern mit einem Spatel kräftig aufgerührt und das Reaktionsgemisch geschüttelt und anschließend erneut für 10 Minuten bei 4640 rpm zentrifugiert. Dieser Vorgang wurde so oft wiederholt, bis sich der Überstand trübte, jedoch mindestens drei Mal. Die Trübung des Überstandes ist ein Hinweis auf eine bereits eintretende Peptisation der ATO-Nanopartikel.

Nachfolgend wurde das erhaltene Präzipitat entweder direkt in dem bereits getrübbten Überstand aufgerührt oder erneut jeweils 200 ml dest. Wasser hinzugefügt. Die erhaltenen Suspensionen wurden jeweils in einen 500 ml-Erlenmeyerkolben mit Schliff überführt. Anschließend wurde zu diesen Suspensionen mittels Eppendorfpipette die Base 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) hinzugetropft. Für die Kolloide der Chlorid-Synthesemethode wurden jeweils 30 ml verwendet, wohingegen zu den Kolloiden der Hydroxo-Synthesemethode lediglich jeweils 3 ml hinzugefügt wurden. Die Erlenmeyerkolben wurden mit einem Glasstopfen mit Teflonhülse verschlossen. Unter CO₂-Ausschluss wurde das Reaktionsgemisch dann gerührt und die Nanopartikel konnten peptisieren. So wurden klare, farblose Lösungen mit jeweils 15 g Nanopartikeln erhalten.

Für die Charakterisierung mit der dynamischen Lichtstreuung (DLS), der Bestimmung des Zeta-Potentials und für die Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD), wurde 1 ml der Nanopartikel-Lösung entnommen und mit 5 ml dest. H₂O verdünnt. 1 ml dieser verdünnten Lösung wurde dann in eine PMMA-Küvette für die DLS-Messung überführt und die restlichen 5 ml in eine Petrischale gegeben, um das Wasser bei 80 °C für 24 Stunden im Trockenschrank zu entfernen.

Wenn beim Trocknen ein Pulver entstand, wurde dieses gemörsert und für die XRD-Messung auf einen Stahlträger gegeben.

Wenn eine gelartige Masse entstand, so wurde ein Tropfen Wasser in die Petrischale getropft und für die Charakterisierung mittels XRD, eine Spatelspitze der Masse auf einen Silicium-Probenträger gestrichen.

Die Präparation für die Messung des Zeta-Potentials erfolgte über die Entnahme konzentrierter Partikel-Lösung (1 ml), die mittels einer Kunststoff-Spritze in dafür speziell vorgesehene Küvetten gefüllt wurde.

Um das Antimon vollständig in das Zinndioxid-Kristallgitter zu integrieren und die Kristallinität der Partikel zu erhöhen, wurde die Dispersion im Autoklaven behandelt. Das in Wasser kolloidal gelöste Syntheseprodukt wurde dafür in einen Autoklavbehälter aus Teflon überführt und in den Autoklaven gesetzt. Um dort eine schwach reduzierende Atmosphäre zu schaffen, wurde die kolloidale Lösung zunächst 20 Minuten mit N₂ gespült. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch für 5 Stunden bei 200 °C erhitzt.

Die erhaltenen Lösungen zeigten eine bläulich/grüne Farbe, die die Integration von Sb in das SnO₂-Gitter anzeigt (für Details s. 2.2.2).

Damit ATO-Pasten mit organischen Bestandteilen hergestellt werden konnten, mussten die blauen ATO-Kolloide in ein unpolares Lösungsmittel überführt werden. Dafür eignete sich die sogenannte Ultrafiltrationszelle. Außerdem wurden die Partikel damit nochmals gereinigt. Sowohl Ethanol als auch Methanol erwiesen sich als geeignete Lösungsmittel für die Pasten-Herstellung.

Dafür wurde die im Autoklaven behandelte wässrige, kolloidale ATO-Nanopartikel-Lösung in die Ultrafiltrationszelle gegeben und mit zwei Dichtungsringen gut verschlossen. Durch den Anschluss an eine N₂-Leitung, konnte der Druck in der Zelle so stark erhöht werden (ca. 5 bar), dass das Lösungsmittel über eine 10 kDa Membran aus dem Gerät gepresst wurde. Die Nanopartikel blieben aufgrund der geringen Porengröße der Membran in der Zelle zurück und nur Lösungsmittel sowie gelöste Ionen wurden hinaus gespült. Sobald die Lösung in der Ultrafiltrationszelle auf 100 ml konzentriert war, wurde das System belüftet und über die obere Öffnung 200 ml des gewünschten Lösungsmittels (Wasser, Ethanol oder Methanol) hinzugefügt.

Um eine Agglomeration der Partikel zu vermeiden, wurden 200 ml Lösungsmittel jeweils 400 µl DBU zugesetzt.

Für einen nahezu kompletten Lösungsmittelaustausch wurde insgesamt die 10-fache Menge an gewünschtem Lösungsmittel zur Ausgangslösung hinzugefügt.

Am Ende verblieben noch ca. 0,01 ml ursprünglichen Lösungsmittels in der 100 ml Gesamtlösung, was 0,1 % entspricht und einem nahezu vollständigen Lösungsmittelaustausch genügt. Ein Volumen von 100 ml wurde gewählt, um die gewünschte Konzentration von ATO-Nanopartikeln von 15 g/L (15 Gew.-%) zu erhalten.

In dieser Doktorarbeit wurde eine auf 6 bar ausgelegte Ultrafiltrationszelle des Modells MILLIPORE S mit einem Volumen von 300 ml der Firma Merck und einem Filter mit der Porengröße 10 kDA genutzt.

Da die Verwendung der Ultrafiltrationszelle gelegentlich zum Gelieren der Nanopartikel führte, was die kolloidale Lösung für die Pasten-Herstellung unbrauchbar machte, wurde eine weitere Methode zur Durchführung des Lösungsmittelaustauschs eingeführt. Damit konnte die Nutzung der Ultrafiltrationszelle umgangen werden.

Hierzu wurde der pH-Wert der nach dem Autoklavieren erhaltenen wässrigen, blauen ATO-Lösung erneut mittels der zuvor hergestellten verdünnten Säuren auf 4 abgesenkt, was zur Fällung der ATO-Partikel führte. Die erhaltene Suspension wurde daraufhin für 10 Minuten bei 4640 rpm zentrifugiert und der Überstand dekantiert und verworfen. Nach einem einmaligen Aufrühren in 200 ml dest. H₂O und erneutem Zentrifugieren, wurden fortlaufend, bis zur Trübung des Überstandes, Methanol oder Ethanol als Wasch-Lösungen verwendet. Sobald die Trübung eintrat, wurde das erhaltene Präzipitat darin nochmals aufgerührt, in einen Erlenmeyerkolben mit Schliff überführt und mit 2,5 ml DBU erneut peptisiert. Das Resultat waren bläuliche, leicht opaleszierende, kolloidale ATO-Lösungen mit dem gewünschten Lösungsmittel, die nun für die Weiterverarbeitung zu ATO-Pasten verwendet werden konnten.

3.2.7 Herstellung von ATO-Pasten

In dieser Doktorarbeit wurden die in Ethanol kolloidal gelösten ATO-Partikel mit verschiedenen organischen Bestandteilen kombiniert, um Pasten zu erhalten. Die Herstellung basierte auf dem Pasten-Rezept nach Cho et al. und wurde leicht modifiziert. Cho et. al stellten Pasten mit 10-12 nm großen SnO₂:Sb-Nanopartikeln her, die über die Flammenpyrolyse synthetisiert wurden. ^[205]

In der folgenden Abbildung ist die Zusammensetzung der in dieser Doktorarbeit hergestellten ATO-Pasten veranschaulicht.

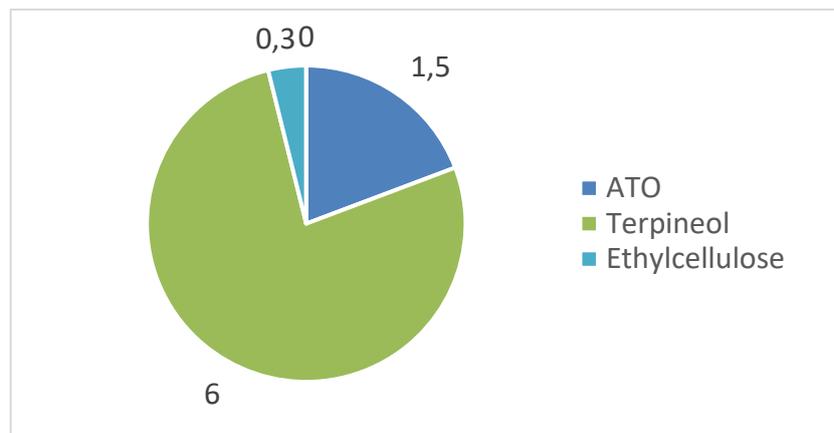


Abbildung 3-3 Modifiziertes ATO-Pasten-Rezept nach Cho et al. Mit 1,5 g ATO-Nanopartikeln, 0,3 g Ethylcellulose und 6 g α -Terpineol. ^[205]

10 ml von 100 ml 15 Gew.-% ATO-Partikel-Lösungen (1,5 g ATO) wurden in einen 100 ml-Rundkolben gegeben und 4,8 g einer Ethylcellulose-Lösung mit einer Viskosität von 20 mP (\equiv ca. 0,3 g Ethylcellulose) hinzugefügt. Anschließend wurden zwischen 6 g (1-fache Verdünnung) und 18 g (3-fache Verdünnung) α -Terpineol zugesetzt, um die gewünschte Viskosität zu erhalten.

Anschließend wurde das Reaktionsgemisch an den Rotationsverdampfer angeschlossen und in einem Wasserbad bei einer Temperatur von 60 °C gerührt. Um die leichtflüchtigen Lösungsmittel (Toluol und Ethanol) aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen, wurde der Druck dann schrittweise auf maximales Vakuum abgesenkt.

Sobald kein weiteres Lösungsmittel mehr am Kühler kondensierte, wurde das System belüftet und für eine weitere Stunde bei 60 °C unter Normaldruck gerührt. Dies führte zu trüben ATO-Pasten mit bläulichen/gräulichen/grünlichen Farben.

Für die Herstellung einer Ethylcellulose-Stammlösung wurden 160 ml Toluol und 40 ml Ethanol in einen 500 ml-Dreihalskolben gegeben und mit einem Rückflusskühler, Heizmantel und Temperaturregler verbunden.

Das Lösungsmittelgemisch wurde zunächst auf 50 °C erhitzt und bei dieser Temperatur 10 g Ethylcellulose (Ethocel Standard 20 Industrial von DOW, Lot n° D184G32081) über einen Pulvertrichter langsam hinzugefügt. Anschließend wurde die Temperatur auf 75 °C erhöht und das Gemisch so lange gerührt, bis sich die Ethylcellulose löste und eine gelbe, klare, leicht viskose Lösung erhalten wurde.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 LiYF₄-Nanokristalle mit hoher Upconversion-Quantenausbeute

4.1.1 LiYF₄:Yb,(Er)-Nanopartikel-Synthese

Syntheseverfahren für nanokristallines LiYF₄, die Ölsäure als Grundlage verwenden, basieren in der Regel auf der thermischen Zersetzung von Trifluoracetat [71, 72, 74, 75, 86–97]. Alternativen bestehen in der Reaktion von Yttriumoleat mit entweder Ammoniumfluorid und Lithiumoleat [85] oder Ammoniumfluorid und Lithiumhydroxid [70, 73, 76–84]. In dieser Arbeit wurden die LiYF₄-Nanopartikel bei Temperaturen von über 200 °C über die Reaktion von Ammoniumfluorid mit Seltenerdoleaten und Lithiumoleat, gelöst in Ölsäure/Octadecen [70, 73, 76–85], hergestellt. Wie üblich bei der Synthese von LiYF₄-Partikeln wurde ein Überschuss an Lithiumoleat verwendet, der der doppelten stöchiometrischen Menge entspricht. Bei undotierten LiYF₄-Partikeln ist die Bildungsreaktion dann gegeben durch:



wobei OA, HOA und LiYF₄-NPs Abkürzungen für Oleat, Ölsäure bzw. LiYF₄-Nanopartikel sind.

Nach der Synthese haften die LiYF₄-Partikel am Nebenprodukt LiF, das durch Zentrifugation vom Reaktionsgemisch getrennt wird.

Wenn das Reaktionsgemisch ausreichend lange erhitzt wurde, konnten nach dem Zentrifugieren keine Partikel durch Zugabe von Ethanol aus dem Überstand gefällt werden. Stattdessen wurde die Hauptmenge der LiYF₄-Partikel durch Waschen mit Hexan aus dem LiF-Feststoff extrahiert. Im Folgenden (Abbildung 4-1) ist zur Veranschaulichung der Aufreinigungsprozesse für die LiYF₄-Nanopartikel als Fließschema dargestellt. Demnach wird die nach der Synthese abgekühlte gelblich trübe Reaktionslösung zunächst zentrifugiert. Es wird ein weißes Präzipitat erhalten, das die oben beschriebenen LiYF₄-Partikel, die am LiF haften, beinhaltet.

Des Weiteren wird ein klarer Überstand erhalten, aus dem, wie bereits erwähnt, generell keine Partikel gefällt werden können (sollten im Verlauf der Arbeit Partikel aus dem Überstand präzipitieren, so werden diese als Produkt C deklariert).

Das weiße Präzipitat wird mit Hexan versetzt, um die gewünschten LiYF₄-Partikel zu extrahieren.

Der nach dem Zentrifugieren erhaltene Feststoff wird direkt ohne weitere Aufreinigung charakterisiert und enthält das LiF-Nebenprodukt, an dem noch verbleibende LiYF₄-Partikel haften, die nicht extrahiert werden konnten. Dieses Feststoff-Gemisch wird als Produkt B deklariert. Aus dem entstandenen Überstand werden dann durch Zugabe von Ethanol die extrahierten LiYF₄-Partikel gefällt. Diese werden zwei Mal gereinigt und als Produkt A bezeichnet.

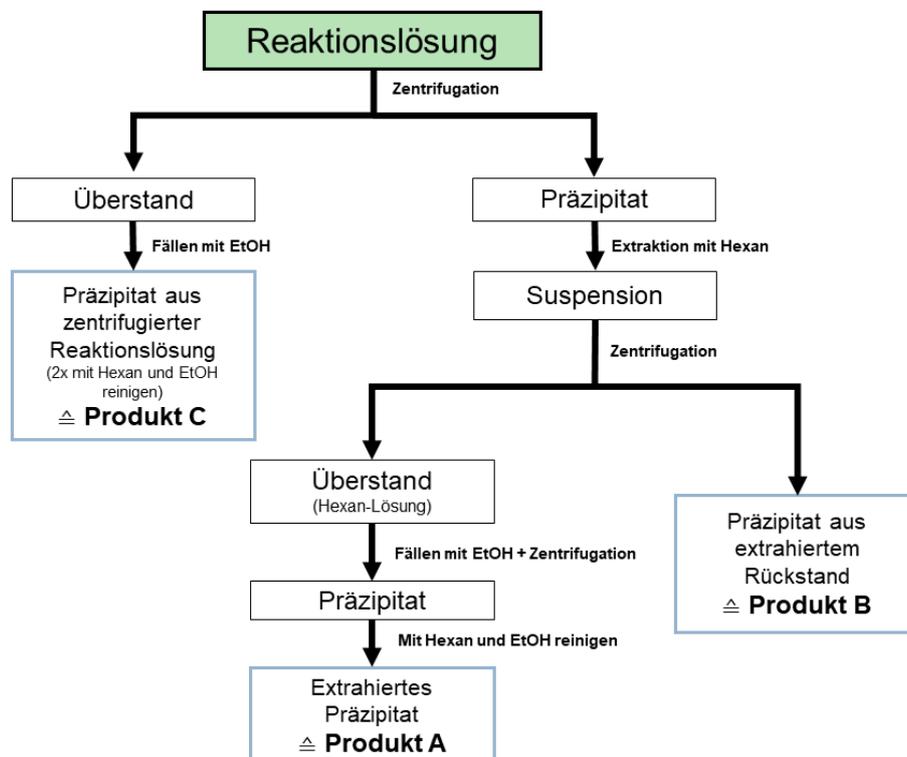


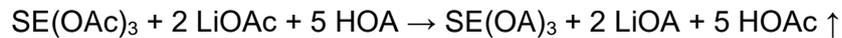
Abbildung 4-1 Allgemeines Fließschema zur Aufreinigung von Lithiumseleternerdfluorid (LiSEF₄)-Nanopartikeln nach der Synthese und die dabei grundsätzlich erhaltenen Produkte. Zunächst wird die Reaktionslösung zentrifugiert. Ein weißes Präzipitat und ein klarer, gelblicher Überstand werden erhalten. Der Überstand wird durch die Zugabe von Ethanol auf das Vorhandensein von Partikeln überprüft. Gewöhnlich wird kein Präzipitat erhalten, sollte dies jedoch der Fall sein, werden die Partikel zwei Mal mit Hexan und Ethanol gereinigt und Produkt C genannt. Das zu Beginn nach der Zentrifugation der Reaktionslösung erhaltene Präzipitat wird mit Hexan versetzt, um die gewünschten LiSEF₄-Partikel aus dem LiF zu extrahieren. Diese Suspension wird zentrifugiert und erneut werden ein Präzipitat und ein Überstand erhalten. Die extrahierten Partikel befinden sich im Überstand. Das Präzipitat enthält restliche LiSEF₄-Partikel, die nicht vom LiF extrahiert werden konnten und daran haften bleiben. Dieser Feststoff wird Produkt B genannt. Aus dem Überstand werden dann die gewünschten LiSEF₄-Partikel erhalten, die zwei Mal mit Hexan und Ethanol gereinigt werden. Diese werden Produkt A genannt.

Die Gefahr, OH-Gruppen in das Kristallgitter der LiYF₄-Partikel einzubauen, die die Upconversion-Lumineszenz (UCL) löschen, wird durch Reduzierung des Wassergehalts des Reaktionsgemisches minimiert.

Ähnlich wie bei dem vorherigen aus der Forschungsgruppe bekannten Syntheseverfahren für NaYF₄:Yb,Er/NaYF₄-Kern/Schale-Upconversion-Partikel mit hoher Quantenausbeute, wurden wasserfreie Seltenerdacetate (SE(OAc)₃) als Vorstufen verwendet.

Darüber hinaus wurden hohe Temperaturen von bis zu 300 °C zum Trocknen des Lösungsmittels und zur Entfernung der Essigsäure (HOAc) (s. 3.2.2) angewendet ^[173].

Zudem wurde die Verwendung von LiOH oder polaren Lösungsmitteln wie Methanol vermieden und wasserfreies Lithiumacetat (LiOAc) als Lithiumquelle eingesetzt. Die für die Synthese der Nanokristalle benötigte Lösung von Oleaten in Ölsäure/Octadecen wurde über die folgende Reaktionsgleichung dargestellt:



Die oben beschriebene Reaktion zwischen Seltenerd- und Lithiumoleat mit NH_4F wurde gewählt, weil sie die Entstehung sowohl undotierter als auch dotierter LiYF_4 -Partikel mit einer schmalen Partikelgrößenverteilung und einer mittleren Größe von ca. 20 nm zuließ. Die Histogramme in Abbildung 4-2 c) und d) zeigen solche schmalen Partikelgrößenverteilungen mit einer Standardabweichung² $\sigma = \pm 6,4 \%$ und einer mittleren Größe von 22 nm für die mit Yb monodotierten LiYF_4 -Partikel (links) und 18 nm für die Yb,Er-dotierten LiYF_4 -Partikel (rechts). Die Partikel liegen somit in einem Größenbereich, für den bei $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}/\text{NaYF}_4$ -Kern/Schale-Partikeln die höchsten Upconversion-Quantenausbeuten gemessen wurden ^[173].

Die LiYF_4 -Partikel haben die bekannte quadratisch-bipyramidale Form, wie die TEM-Aufnahmen in Abbildung 4-2 a) und b) für Yb^{3+} - und $\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ -dotierte LiYF_4 -Nanokristalle zeigen.

² Wenn im weiteren Verlauf dieser Doktorarbeit von der Standardabweichung σ gesprochen wird, so ist damit die prozentuale Verbreiterung einer Partikelgrößenverteilung, auf den mittleren Partikeldurchmesser ($\langle r \rangle$) bezogen, gemeint: $\sigma/\langle r \rangle \cdot 100 \%$.

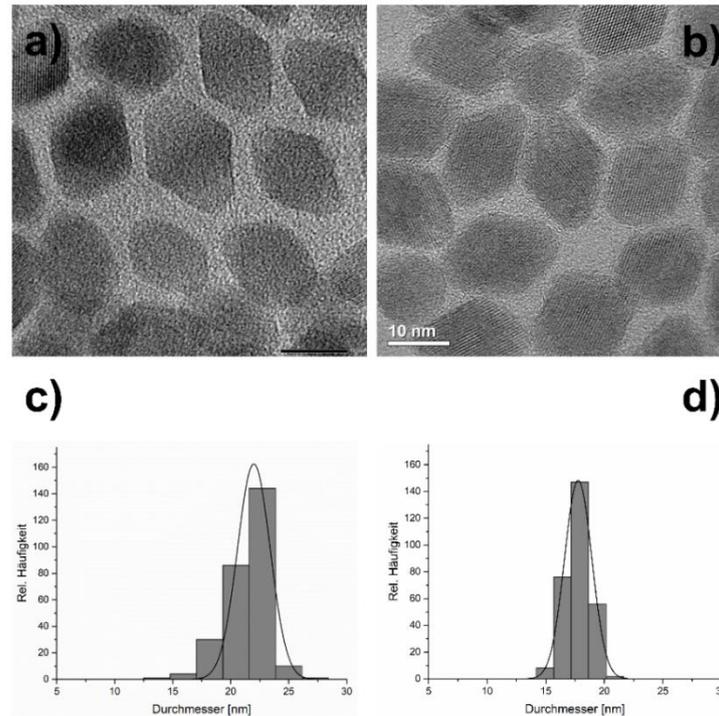


Abbildung 4-2 TEM-Aufnahmen von a) $\text{LiYF}_4\text{:Yb}$ - und b) $\text{LiYF}_4\text{:Yb,Er}$ -Nanopartikeln. Die Reaktionszeit bei $300\text{ }^\circ\text{C}$ betrug jeweils 2 Stunden. Die erhaltenen Nanopartikel zeigen die typische quadratisch-bipyramidale Form mit einer ähnlichen mittleren Größe von jeweils 22 nm bzw. 18 nm , die in c) für die reine Yb-Dotierung und d) die Co-Dotierung mit Er anhand der Größenhistogramme (händisches Ausmessen der langen Achsen der Partikel) dargestellt ist. Sowohl die $\text{LiYF}_4\text{:Yb}$ -Partikel als auch die $\text{LiYF}_4\text{:Yb,Er}$ -Partikel weisen eine enge Partikelgrößenverteilung mit einer Standardabweichung von $\sigma = \pm 6,4\%$ auf.

Die Röntgenpulverdiffraktogramme (XRD's) in Abbildung 4-3 bestätigen, dass die Produkte A (s. Fließschema in Abbildung 4-1) die reine, tetragonale Kristallphase von LiYF_4 aufweisen (s. Abbildung 4-3 a) und c)), während die Produkte B (s. Abbildung 4-3 b) und d)) zusätzlich Reflexe der kubischen LiF-Phase zeigen. Die LiYF_4 -Partikel der Produkte A weisen eine kleinere Größe (ca. 14 nm) auf als die LiYF_4 -Partikel (ca. 22 nm) der Produkte B, die während des Extraktionsprozesses an dem großen LiF-Nebenprodukt haften blieben. Dies wird durch eine Verschmälerung der Reflexe deutlich. Durch den Aufreinigungsprozess findet demnach eine Größentrennung statt. Die Ausbeute der durch Extraktion erhaltenen LiYF_4 -Partikel ist mit ca. $80\text{-}85\%$ dennoch ausreichend.

Die mit der Debye-Scherrer-Gleichung ausgewerteten Größen des ersten Reflexes der XRD's weichen von den Größen der Partikel in den TEM-Aufnahmen ab, da für die Berechnung über das XRD der Formfaktor für kugelförmige Partikel verwendet wurde.

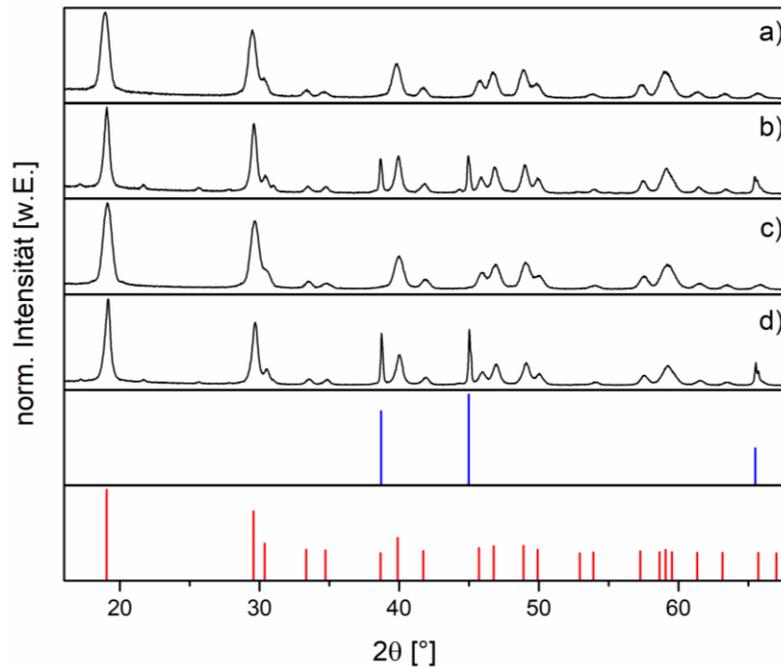


Abbildung 4-3 XRD's der Produkte A und Produkte B der LiYF₄:Yb- und LiYF₄:Yb,Er-Synthesen. In a) und c) sind die Produkte A der LiYF₄:Yb- bzw. LiYF₄:Yb,Er-Synthese dargestellt. Die reine, tetragonale LiYF₄-Phase wird erhalten und die Partikel weisen eine Größe von 14 nm und 13 nm auf, die anhand der Debye-Scherrer-Gleichung errechnet wurde. Die Produkte B sind jeweils in b) für LiYF₄:Yb und d) LiYF₄:Yb,Er dargestellt. An der Verschmälerung der LiYF₄-Reflexe ist zu erkennen, dass die Partikel mit einer Größe von 22 nm bzw. 21 nm größer sind als in den Produkten A. Zusätzlich enthält Produkt B in beiden Fällen großes kubisches LiF als Nebenprodukt, an dem die LiYF₄-Partikel haften. Die Referenzdaten von LiYF₄ (ICSD-Nr.: 98-007-3709) sind in Rot dargestellt und die von LiF (ICSD-Nr.: 98-006-2361) in Blau.

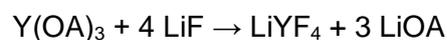
Die allgemein geringe Partikelgröße offenbart, dass während der Reaktion eine große Anzahl von LiYF₄-Keimen gebildet wird. Die oben beschriebene Reaktion eignet sich daher gut, um eine große Anzahl von LiYF₄-Partikeln mit geringer Größe herzustellen, aber nicht, um eine LiYF₄-Schale auf eine kleine Anzahl von Kern-Partikeln aufzubringen.

4.1.2 Eine neue Umhüllungsmethode

Die Anforderung an eine geeignete Schalenbildungsreaktion ist demnach, dass nur eine kleine Anzahl von Kristallkeimen nukleiert, weil sonst die unerwünschte Bildung neuer Partikel aus reinem Schalenmaterial mit der Bildung einer Schale auf den Kern-Partikeln konkurriert. Eine besonders geringe Keimbildung ist erforderlich, wenn dicke Schalen für die vollständige Passivierung des Kerns benötigt werden, da in diesem Fall eine große Menge an Schalenvorläufermaterial mit nur einer geringen Anzahl von Kern-Partikeln kombiniert werden muss. Trotz ihrer Nachteile hinsichtlich der Bildung von Keimen, werden die oben genannten Reaktionen häufig sowohl für die Synthese der LiYF₄-Kern-Partikel als auch die Herstellung der LiYF₄-Schale verwendet. Um die Bildung neuer LiYF₄-Partikel während der Umhüllung zu minimieren, wird die Lösung des Schalenvorläufers oft sehr langsam oder in kleinen Portionen zur Lösung der Kern-Partikel hinzugefügt [86, 89, 96].

Dieses zeitaufwändige und komplexe Verfahren kann vermieden werden, indem die Schale über eine Reaktion mit einer sehr niedrigen Keimbildungsrate hergestellt wird. Diese Strategie wurde vor kurzem bei der Synthese von β-NaYF₄:Yb,Er/NaYF₄-Kern/Schale-Partikeln angewandt, indem kleine α-Na_xYF_{3+x}-Partikel mit niedrigem x als Schalenvorläufer verwendet wurden [173, 206]. Leider existiert keine ähnliche Reaktion, um die Hülle von LiYF₄:Yb/LiYF₄-Kern/Schale-Partikeln zu bilden, da im LiYF₄-System keine analoge metastabile Phase vorhanden ist.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde jedoch eine andere geeignete schalenbildende Reaktion gefunden, die auf der Reaktion von festem Lithiumfluorid mit einer Lösung von Yttriumoleat (Y(OA)₃) in Ölsäure/Octadecen basiert:



Ähnlich wie bei der zuvor beschriebenen Reaktion, wurde die Lösung von Yttriumoleat durch Auflösen von wasserfreiem Yttriumacetat in Ölsäure/Octadecen bei hohen Temperaturen (300 °C) hergestellt. Um die Reaktionsrate zu erhöhen, wurden Y(OA)₃ und LiF in einem Molverhältnis von 1 zu 6 anstelle des stöchiometrischen Verhältnisses von 1 zu 4 verwendet.

Wenn diese Reaktion in Gegenwart von LiYF₄:Yb-Kern- bzw. LiYF₄:Yb,Er-Kern-Partikeln stattfindet, werden Kern/Schale-Partikel mit schmaler Größenverteilung erhalten, wie in Abbildung 4-4 für ein Molverhältnis von Kern- und Schalenmaterial von 1 zu 7 dargestellt.

Die Größen-Histogramme in Abbildung 4-4 e) zeigen ein Wachstum von 22 nm bzw. 18 nm großen Kern-Partikeln in a) und c) auf 43 nm bzw. 36 nm große Kern/Schale-Partikel in b) und d).

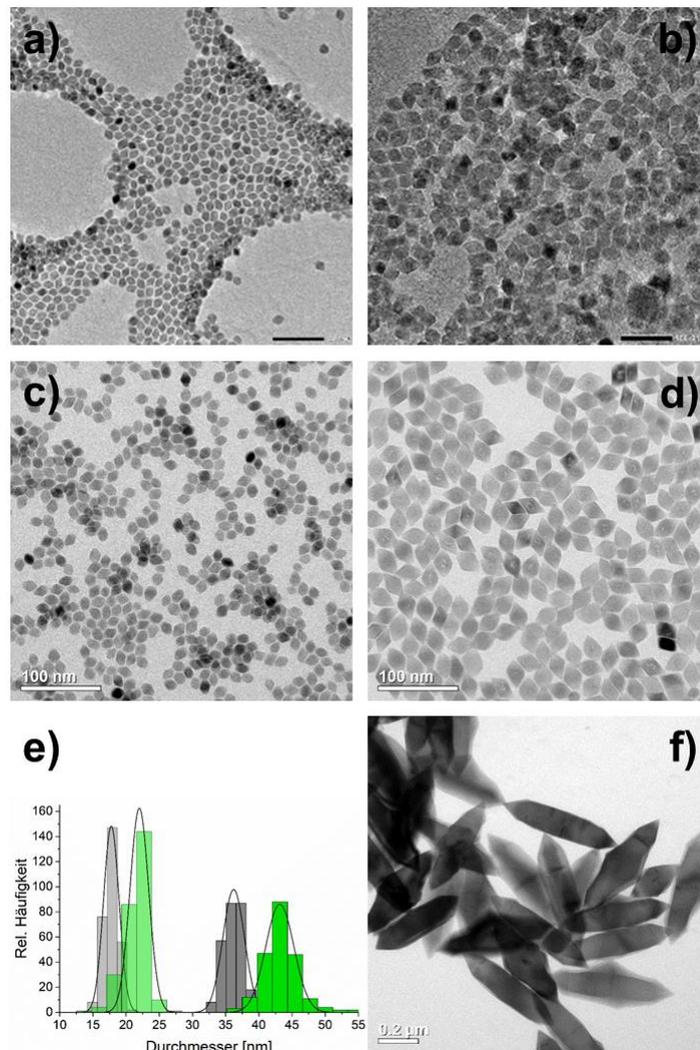


Abbildung 4-4 TEM-Aufnahmen von a) LiYF₄:Yb-Kern-Partikeln, b) LiYF₄:Yb/LiYF₄-Kern/Schale-Partikeln, c) LiYF₄:Yb,Er-Kern- und d) LiYF₄:Yb,Er/LiYF₄-Kern/Schale-Partikeln. Bei der Synthese wurde ein Molverhältnis von Kern- und Schalenmaterial von 1 zu 7 verwendet. e) Größenhistogramme der langen Achse der quadratisch bipyramidalen Partikel, die in a), b), c) und d) dargestellt sind. In Grau sind die LiYF₄:Yb,Er-Kern und -Kern/Schale-Partikel gezeigt und in Grün die LiYF₄:Yb-Kern und Kern/Schale-Partikel. Dabei sind die Histogramme der Kerne jeweils mit der transparenteren Farbe dargestellt. Die Schale erhöht die mittlere Partikelgröße von 22 nm auf 43 nm bei den Yb-dotierten LiYF₄-Partikeln und von 18 nm auf 36 nm bei den Yb,Er-dotierten LiYF₄-Partikeln. Damit wird das vollständige Aufwachsen der Schale bestätigt, da sich die Größe der Längsachse der Partikel verdoppelt. f) In Abwesenheit von Kern-Partikeln ergibt die Schalenbildungsreaktion sehr große LiYF₄-Partikel im Sub-µm-Größenregime, was beweist, dass nur eine sehr geringe Anzahl von Kristallkeimen nukleiert.

Das Aufwachsen der Schale auf die Kern-Partikel kann zudem durch die XRD's in Abbildung 4-5 bestätigt werden. Die Verschmälerung der Reflexe der Kern/Schale-Partikel weist deutlich auf eine Vergrößerung der Partikel hin.

Sowohl die Kern- als auch die Kern/Schale-Partikel kristallisieren in der tetragonalen Phase, was durch die Referenzdaten bestätigt wird.

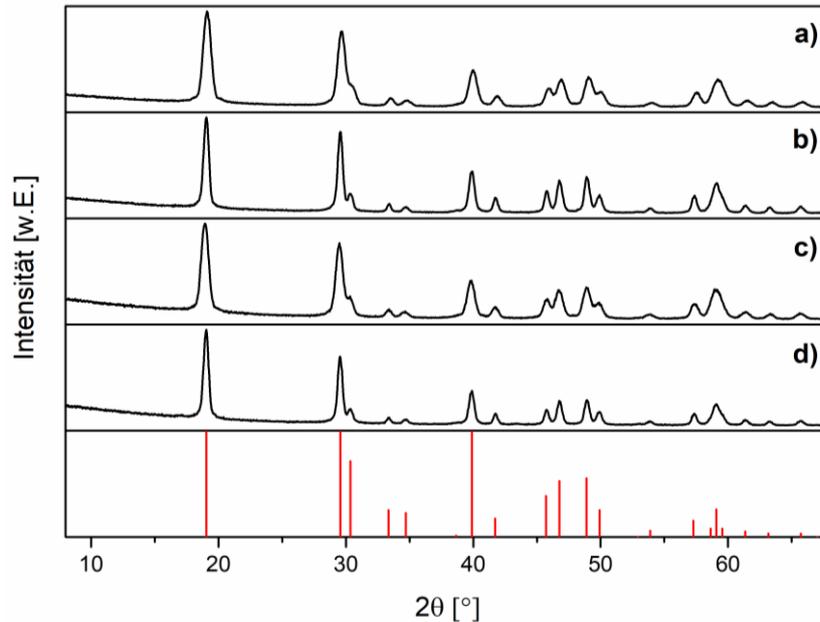


Abbildung 4-5 XRD's von a) $\text{LiYF}_4\text{:Yb,Er}$ -Kern-Partikeln, b) $\text{LiYF}_4\text{:Yb,Er/LiYF}_4$ -Kern/Schale-Partikeln, c) $\text{LiYF}_4\text{:Yb}$ -Kern-Partikeln und d) $\text{LiYF}_4\text{:Yb/LiYF}_4$ -Kern/Schale-Partikeln. Die Kern/Schale-Partikel wurden jeweils mit einem Molverhältnis von Kern- zu Schalenmaterial von 1 zu 7 hergestellt. Die Referenzdaten von LiYF_4 (ICSD-Nr.: 98-007-3709) sind in Rot dargestellt.

Bei einem quadratisch-bipyramidalen Kern-Partikel, dessen lange Achse 20 nm beträgt, führt eine Verdopplung der Länge und der Breite des Partikels durch die Schale nur zu einer Schalendicke von 5 nm, da die Schalendicke d mit dem Scheitelwinkel der Bipyramiden von etwa 60° durch $d = h \cdot \sin(\alpha/2)$ verbunden ist, wobei h der Hälfte der Zunahme der langen Achse entspricht (s. Abbildung 4-6).

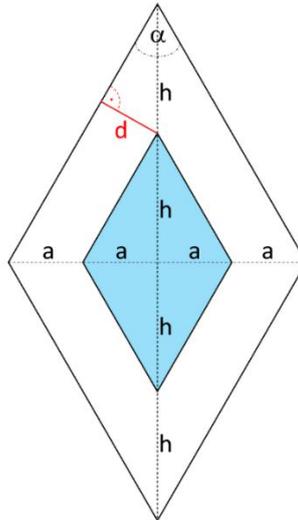


Abbildung 4-6 Wenn das Molverhältnis von Kern (blau) und Schalenmaterial (weiß) 1 zu 7 beträgt, erhöht die Schale das Partikelvolumen um den Faktor 8 und verdoppelt dadurch die Länge $2h$ und die Breite $2a$ (Seite des Quadrats) der quadratischen Bipyramide. Im Gegensatz zu kugelförmigen oder hexagonal-prismatischen Partikeln erhöht sich die Dicke d der Schale jedoch nur um $d = h \cdot \sin(\alpha/2)$. Für $h = 10 \text{ nm}$ und $\alpha = 60^\circ$ ist daher $d = 5 \text{ nm}$.

Die herausragende Eigenschaft der schalenbildenden Reaktion von oben ist die, dass sie in Abwesenheit von Kern-Partikeln sehr große LiYF_4 -Partikel mit einer Größe von mehr als 300 nm (Abbildung 4-4 f)) bildet.

Die Diffraktogramme in Abbildung 4-7 bestätigen die vollständige Umwandlung in LiYF_4 , auch in Abwesenheit von Kern-Partikeln, nach einer Reaktionszeit von 6 Stunden. Die große Partikelgröße bestätigt, dass die Schalenreaktion selbst nur eine geringe Anzahl von Kristallkeimen bildet.

Die Reaktion eignet sich daher nicht für die Synthese von LiYF_4 -Nanopartikeln mit einer geringen Größe, aber sehr gut, um eine Schale auf Kern-Partikeln aufwachsen zu lassen, die als Kristallkeime in der Lösung fungieren. Die XRD-Daten bestätigen, dass auch die großen, reinen Schalen-Partikel aus Abbildung 4-4 f) in der tetragonalen LiYF_4 -Phase kristallisieren (Abbildung 4-7).

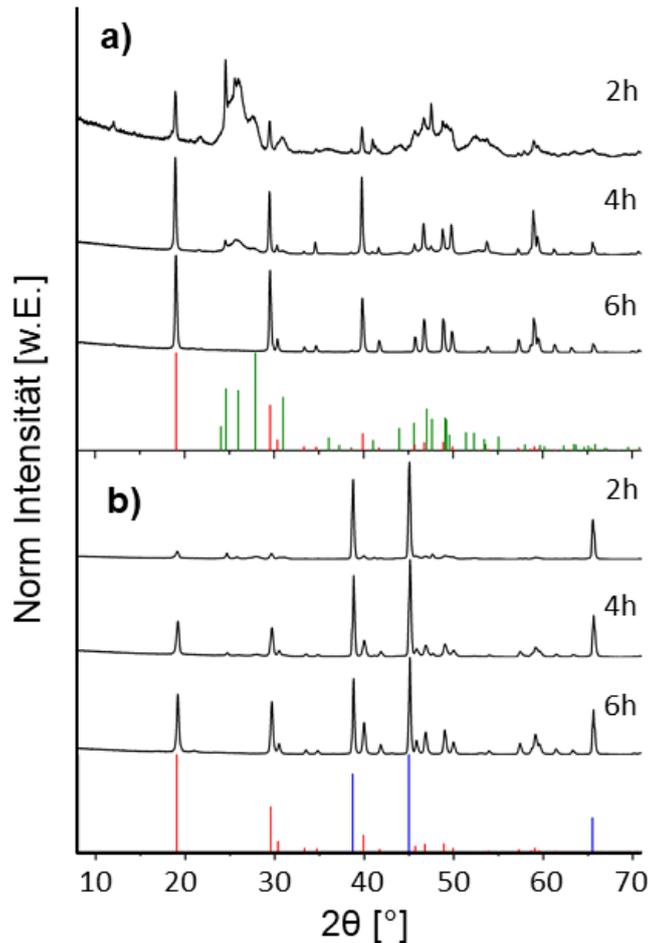


Abbildung 4-7 Bildung von LiYF_4 in der Schalenbildungsreaktion: XRD's der Materialien, die nach unterschiedlichen Reaktionszeiten bei 300 °C *ohne* die Anwesenheit von Kern-Partikeln erhalten werden. a) Geringe Menge von präzipitiertem Feststoff aus dem Überstand des Reaktionsgemisches nach Zugabe von Ethanol (Produkt C). b) Bereits aus großen LiYF_4 -Partikeln, die an überschüssigem LiF haften, bestehender Feststoff-Anteil des Reaktionsgemisches (Produkt B). Die Referenzdaten von LiYF_4 (ICSD-Nr.: 98-007-3709), YF_3 (ICSD-Nr.: 98-002-6595) und LiF (ICSD-Nr.: 98-006-2361) in Rot, Grün und Blau zeigen, dass zuerst kleine orthorhombische YF_3 -Nanokristalle in der Schalenbildungsreaktion entstehen.

Eine genauere Untersuchung der Materialien, die in frühen Stadien der beiden Reaktionen gebildet werden, zeigt jedoch, dass LiYF_4 in keinem der beiden Verfahren das erste Produkt ist, das gebildet wird. Abbildung 4-7 zeigt die XRD-Daten der in der Schalenbildungsreaktion in Abwesenheit von Kern-Partikeln gebildeten Feststoffe.

Wenn diese Reaktion bereits nach 2 Stunden bei 300 °C abgebrochen wird, besteht der Feststoff im Reaktionsgemisch fast ausschließlich aus LiF und nur einer sehr geringen Menge LiYF_4 -Partikeln (Produkt B, Abbildung 4-7 b)). Im Gegensatz zur Reaktion nach 6 h kann ein zweiter Feststoff in geringer Menge aus dem Überstand des Reaktionsgemisches durch Zugabe von Ethanol ausgefällt werden (Produkt C, Abbildung 4-7 a)).

Die XRD-Daten zeigen, dass dieser Feststoff hauptsächlich aus Yttriumtrifluorid (YF_3) und einigen LiYF_4 -Partikeln besteht, was darauf hindeutet, dass die folgende Reaktion stattgefunden hat (unter Vernachlässigung des überschüssigen LiF):

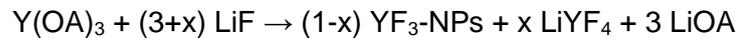


Abbildung 4-7 zeigt, dass nach zwei Stunden der Wert von x sehr klein sein muss, aber mit zunehmender Reaktionszeit die Menge von YF_3 im Überstand abnimmt, während die Menge von LiYF_4 sowohl im Überstand als auch im produzierten festen Produkt B zunimmt. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass sich die zu Beginn der Reaktion gebildeten YF_3 -Partikel in späteren Stadien der Synthese vollständig auflösen ($x \rightarrow 1$) und LiYF_4 -Partikel ergeben, die teilweise an dem Überschuss von festem LiF haften (Produkt B). Es ist noch nicht klar, ob die Keimbildung der LiYF_4 -Keime heterogen auf der Oberfläche des LiF -Festkörpers oder homogen in Lösung, gefolgt von der Anhaftung der Keime an den LiF -Feststoff, stattfindet.

Das erste Produkt, das bei der Synthese der dotierten LiYF_4 -Kern-Partikel entsteht, scheint ebenfalls Lanthanoidtrifluorid zu sein. Wenn die Kern-Partikel-Synthese nach 30 Minuten statt nach 2 Stunden beendet wird und dem Überstand des Reaktionsgemisches Ethanol zugesetzt wird, fällt ein weißes Pulver aus. Die XRD-Daten deuten darauf hin, dass dieser Festkörper (Produkt C) aus sehr kleinen YF_3 -Partikeln besteht, die als Abstandshalter Oleat-Liganden auf der Oberfläche tragen. Dies lässt auch die TEM-Aufnahme vermuten (Abbildung 4-8).

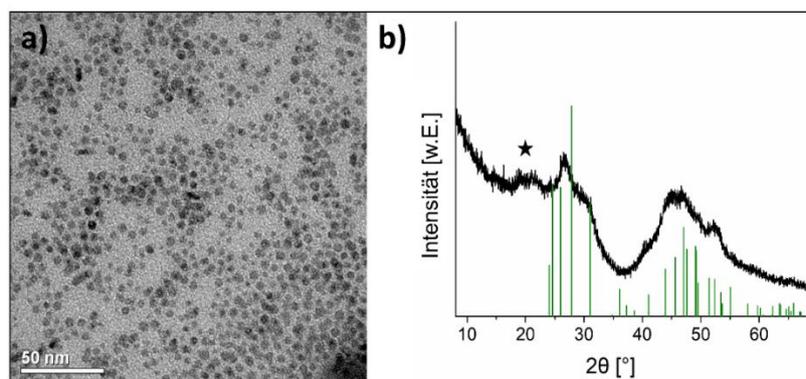
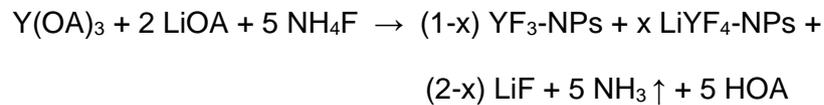


Abbildung 4-8 Produkt C, das in frühen Stadien der Kern-Partikel-Synthese gebildet wird. Die Reaktionszeit bei 300 °C wurde dann auf 30 Minuten reduziert. a) TEM-Bild von kleinen Partikeln, die nach Zugabe von Ethanol aus dem Überstand des Reaktionsgemisches präzipitierten. b) XRD der in der TEM-Aufnahme dargestellten Partikel. Die Daten deuten auf kleine Kristallite von orthorhombischem YF_3 hin. Der mit einem Stern markierte Reflex ist auf Oleat an der Partikeloberfläche zurückzuführen, was zu gut getrennten Partikeln in der TEM-Aufnahme führt. Die Referenzdaten von YF_3 (ICSD-Nr.: 98-002-6595) sind in Grün dargestellt.

Nach 2 Stunden Reaktion bei 300 °C kann kein Feststoff mehr aus dem Überstand gefällt werden und die Extraktion des LiF-Festkörpers ergibt nichts als die dotierten LiYF₄-Partikel, die Abbildung 4-2 und Abbildung 4-4 zeigen (siehe auch die XRD-Daten in Abbildung 4-5). Dies deutet darauf hin, dass kleine dotierte YF₃-Partikel als Zwischenprodukt in der Synthese der Kern-Partikel nach folgender Reaktion gebildet werden:



Ähnlich wie bei der Schalenbildungsreaktion lösen sich die kleinen Partikel in späteren Stadien der Synthese auf ($x \rightarrow 1$). Das dabei freigesetzte Material wird dann Teil der dotierten LiYF₄-Partikel, die am LiF-Nebenprodukt haften.

4.1.3 Vergleich der optischen Eigenschaften mit einem Yb:YLF-Laserkristall

Um die Passivierung der LiYF₄:Yb-Kern-Partikel durch die inerte LiYF₄-Schale zu bestätigen, wurde die Lumineszenz-Zerfallskinetik des Yb³⁺-Dotierungsions der KooperationspartnerInnen des DFG-Projektes der Gruppe Resch am BAM in Berlin bestimmt. Von dem Yb³⁺-Dotierungsion ist bekannt, dass es empfindlich auf das Vorhandensein von Löschzentren in seiner Umgebung reagiert [207, 208]. Da die hier beschriebenen Partikel eine hohe Konzentration von Yb³⁺ enthalten, erfolgt eine schnelle Energiemigration über benachbarte Yb³⁺-Ionen. In Abwesenheit einer LiYF₄-Schale führt dies zu einer effizienten Lumineszenz-Löschung an der Partikeloberfläche. Auch in Gegenwart einer LiYF₄-Schale kann es zur Fluoreszenzlöschung an der Kern/Schale-Grenzfläche oder an Defekten im Kristallgitter kommen. Die Lebensdauer des angeregten Yb³⁺-Zustandes ist daher ein guter Indikator für die Qualität des Kern/Schale-Teilchens.

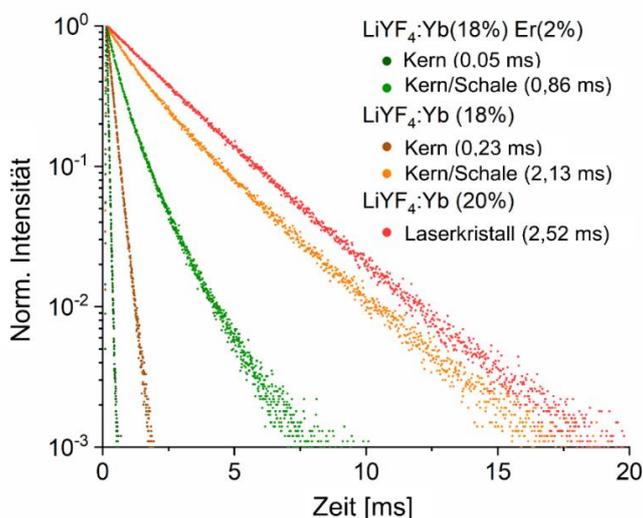


Abbildung 4-9 Lumineszenzabklingkurven der Yb³⁺-Emission von Pulvern von monodotierten LiYF₄:Yb- und co-dotierten LiYF₄:Yb,Er-Kern- und Kern/Schale-Partikeln und eines LiYF₄:Yb-Laserkristalls. Die kürzere Lumineszenzlebensdauer wird für LiYF₄:Yb- und LiYF₄:Yb,Er-Kern-Partikel aufgrund starker Löschung der Lumineszenz an der Oberfläche beobachtet. Die Yb³⁺-Lumineszenz der entsprechenden Kern/Schale-Partikel klingt deutlich langsamer ab als die Emission der Kern-Partikel. Durch die Energieübertragung von Yb³⁺ auf Er³⁺ ist die Abklingzeit der Yb,Er-dotierten Kern- und Kern/Schale-Teilchen schneller als die der entsprechenden Yb-dotierten Partikel ohne den Aktivator Er³⁺. Die Abklingzeit der LiYF₄:Yb-Kern/Schale-Partikel von 2,13 ms ist der langsamen Abklingzeit des Laserkristalls bereits sehr ähnlich (Messung von KooperationspartnerInnen des DFG-Projektes, Gruppe Resch, BAM Berlin).

Abbildung 4-9 zeigt die Lumineszenzabklingkurven der Kern- und Kern/Schale-Partikel, die 18 % Yb³⁺ im Kern enthalten. Auch die Yb³⁺-Abklingkurve eines kommerziellen, hochwertigen LiYF₄:Yb(20%)-Laserkristalls wurde zum Vergleich in Berlin gemessen. Dieser hatte eine Größe von mehreren Millimetern und wurde durch den Czochralski-Prozess hergestellt.

Die in der Abbildung 4-9 angegebenen Zerfallszeiten sind intensitätsgewichtete durchschnittliche Lebensdauern, die aus multiexponentiellen Anpassungen der Lumineszenz-Abklingprofile abgeleitet wurden. Bemerkenswert ist, dass die Abklingzeit der $\text{LiYF}_4:\text{Yb}(18\%)/\text{LiYF}_4$ -Kern/Schale-Teilchen von 2,1 ms fast identisch mit der Abklingzeit des Laserkristalls ist: Der Laserkristall zeigt eine Lumineszenz-Lebensdauer der Yb^{3+} -Emission von ca. 2,5 ms, in Übereinstimmung mit der Spezifikation des Kristalllieferanten (2,1 ms).

In Abwesenheit einer Oberflächenpassivierung wird eine viel schnellere Abklingzeit von Yb^{3+} von 230 μs beobachtet, was zeigt, dass die LiYF_4 -Schale die Lumineszenz-Lebensdauer von Yb^{3+} um den Faktor 9,3 erhöht. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass die verbesserte Synthesemethode nicht nur zu einer sehr effizienten Passivierung durch die Schale führt, sondern auch zu einer geringen Defektkonzentration in den Partikel-Kernen und an der Kern/Schale-Grenzfläche. Dies führt zu Kern/Schale-Partikeln mit optischen Eigenschaften, die denen des Bulk-Materials nahekommen.

4.1.4 Upconversion-Kern- und Kern/Schale-Nanopartikel

Die neu entwickelte Umhüllungsmethode wurde dann auf LiYF_4 -Kern/Schale-Partikel angewendet, deren Kerne mit Yb^{3+} und Er^{3+} dotiert waren, so dass die Partikel Upconversion-Lumineszenz zeigen. Die TEM-Aufnahmen in Abbildung 4-4 c) und d) zeigen, dass die Co-Dotierung der LiYF_4 -Kern-Partikel mit 18 % Yb^{3+} und 2 % Er^{3+} nur einen schwachen Einfluss auf die Nukleation der Partikel hat, da die Partikelgröße des Kerns und der Kern/Schale-Partikel denen des Yb^{3+} monodotierten Systems in Abbildung 4-4 a) und b) ähneln (zur Veranschaulichung sind diese noch einmal in Abbildung 4-10 aufgeführt). Dies wird auch durch die Partikelgrößenhistogramme und die XRD-Daten in Abbildung 4-4 und Abbildung 4-5 bestätigt.

Abbildung 4-9 enthält auch die Abklingkurven der Yb^{3+} -Emission des co-dotierten Systems, der $\text{LiYF}_4:\text{Yb,Er}$ -Kern- und Kern/Schale-Nanopartikel, die ebenso von den KooperationspartnerInnen am BAM in Berlin gemessen wurde. Die Abbildung zeigt, dass die Co-Dotierung der Partikel-Kerne mit 2 % Er^{3+} die Lebensdauer der angeregten Yb^{3+} -Ionen sowohl in den Kern- als auch in den Kern/Schale-Partikeln verringert.

Dies war zu erwarten, da eine Energieübertragung von Yb^{3+} - auf Er^{3+} -Ionen stattfindet, die auch von $\text{LiYF}_4:\text{Yb,Er}$ -Einkristallen bekannt ist [66, 67]. Diese Energieübertragung ist Basis der Upconversion-Emission der co-dotierten Partikel, wie in Abbildung 4-10 dargestellt. Im Vergleich zum Upconversion-Emissionsspektrum des mikrokristallinen $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ -Upconversion-Phosphors (Abbildung 4-10) ist die Kristallfeldaufspaltung der Er^{3+} -Emissionslinien im Lumineszenzspektrum von $\text{LiYF}_4:\text{Yb,Er}$ deutlich verschieden, da die Punktsymmetrie der Seltenerd-Gitterplätze in der inversen Scheelit (CaWO_4)-Struktur von LiYF_4 S_4 und nicht C_{3h} ist [8, 9, 209, 210]. Zur Veranschaulichung ist die Energie-Übertragung von Yb^{3+} auf Er^{3+} zusätzlich in einem Energieniveau-Diagramm dargestellt.

Upconversion-Emission wird beobachtet, wenn die Energie von mindestens zwei NIR-Photonen bzw. von zwei angeregten Yb^{3+} -Zuständen auf ein Er^{3+} -Ion übertragen wird.

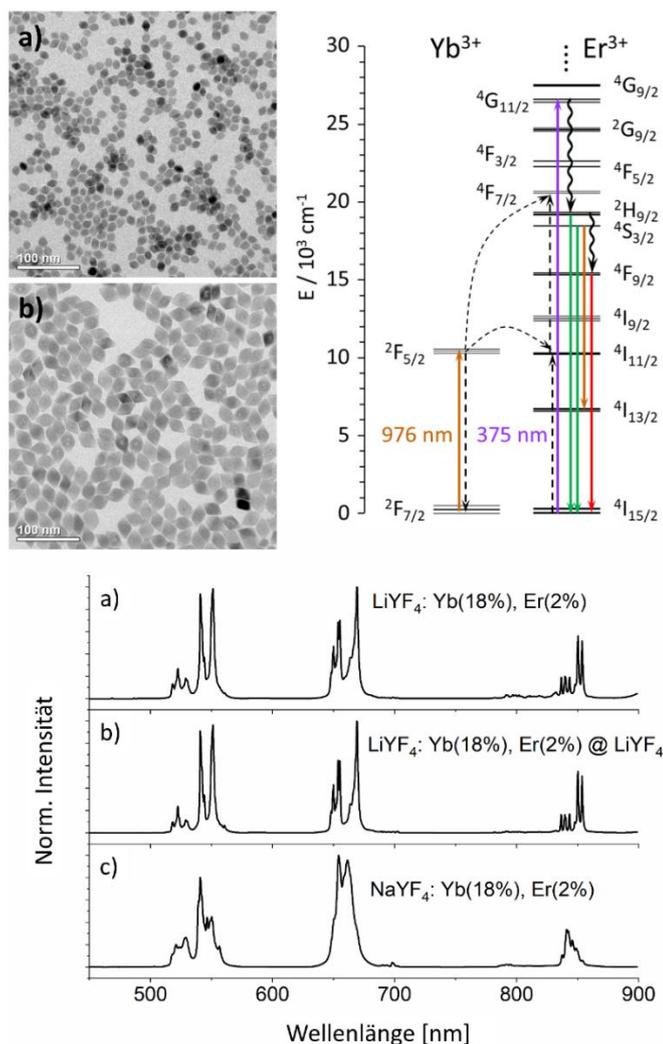


Abbildung 4-10 TEM-Aufnahmen (oben links) von a) $\text{LiYF}_4: \text{Yb}(18\%), \text{Er}(2\%)$ -Kern-Partikeln und b) $\text{LiYF}_4: \text{Yb}(18\%), \text{Er}(2\%) / \text{LiYF}_4$ -Kern/Schale-Partikeln. Energieniveauschema (oben rechts) von Yb^{3+} und Er^{3+} mit Kristallfeldaufspaltung der Niveaus in LiYF_4 [211, 212]. Die Pfeile zeigen die direkte Anregung von Er^{3+} bei 375 nm und die UC-Anregung bei 978 nm sowie die wichtigsten Er^{3+} -Emissionsbanden im Grünen, Roten und NIR-Spektralbereich ($\sim 850 \text{ nm}$). Normierte Lumineszenzspektren (unten) der Upconversion-Emission von a) 18 nm $\text{LiYF}_4: \text{Yb}(18\%), \text{Er}(2\%)$ -Kern-Partikeln, b) die entsprechenden $\text{LiYF}_4: \text{Yb}(18\%), \text{Er}(2\%) / \text{LiYF}_4$ -Kern/Schale-Partikeln und zum Vergleich c) ein mikrokristalliner $\text{NaYF}_4: \text{Yb}(18\%), \text{Er}(2\%)$ -Upconversion-phosphor. Letzteres zeigt eine andere Kristallfeldaufspaltung der Emissionslinien aufgrund der unterschiedlichen Punktsymmetrien der Seltenerdgitterstellen im Vergleich zu $\text{LiYF}_4: \text{Yb}, \text{Er}$. Alle Spektren wurden mit der gleichen Spektralaufösung aufgezeichnet (Messung der Upconversion-Emission von KooperationspartnerInnen des DFG-Projektes, Gruppe Resch, BAM Berlin).

Die Abklingkinetik der grünen und roten Er^{3+} -Emission der co-dotierten Kern/Schale-Partikel ist in Abbildung 4-11 dargestellt, die ebenfalls am BAM in Berlin gemessen wurde. Die Abbildung zeigt deutlich, dass die direkte Anregung der Er^{3+} -Ionen bei 375 nm zu kürzeren Zerfallszeiten führt als die Anregung bei 978 nm. Dies war zu erwarten, da die Anregung bei 978 nm vor allem die Yb^{3+} -Ionen anregt, die selbst in Gegenwart von Er^{3+} eine vergleichsweise lange Lebensdauer von etwa 0,86 ms aufweisen (Abbildung 4-9).

Da die Energieübertragung von Yb^{3+} auf Er^{3+} andauert, so lange die Anzahl der angeregten Yb^{3+} -Ionen ausreichend hoch ist, wird bei Er^{3+} -Anregung über den ETU (Energie-Transfer-Upconversion)-Mechanismus eine längere Zerfallszeit der roten und grünen Er^{3+} -Emission als bei gepulster direkter Anregung bei 375 nm beobachtet.

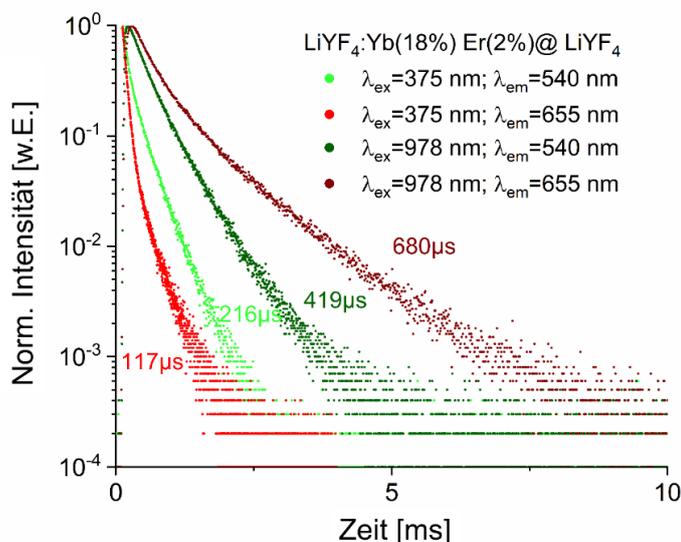


Abbildung 4-11 Lumineszenzabklingkurven der roten und grünen Emission von $\text{LiYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}/\text{LiYF}_4$ -Kern/Schale-Partikeln für Anregungen bei 375 nm bzw. 978 nm (Messung von KooperationspartnerInnen des DFG-Projektes, Gruppe Resch, BAM Berlin).

Die in Abbildung 4-11 angegebenen Lumineszenzlebensdauern sind wiederum intensitätsgewichtete durchschnittliche Lebensdauern, die aus multiexponentiellen Anpassungen der Lumineszenz-Kinetiken bestimmt wurden. Diese Methode ergibt in allen Fällen sehr geringe Residuen.

Um jedoch die Lumineszenz-Kinetik der Kern/Schale-Teilchen mit Literaturdaten (Einkristalldaten von $\text{LiYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$) vergleichen zu können, wurden die Abklingkurven auch an einen biexponentiellen Verlauf angepasst. Auch diese Anpassung wurde von den KooperationspartnerInnen in Berlin durchgeführt. Beide Methoden ergeben Anpassungen von vergleichbarer Qualität.

Die Ergebnisse der bi-exponentiellen Anpassung sind in Tabelle 1 gemeinsam mit den für den Einkristall erhobenen Literatur-Daten zusammengefasst. Wenn die Er^{3+} -Ionen direkt angeregt werden, sind die Abklingzeiten der roten und grünen Er^{3+} -Emission der Kern/Schale-Partikel sogar etwas länger als die des Einkristalls.

Tabelle 1 Vergleich bi-exponentieller Anpassungen der Abklingkurven der grünen und roten Er³⁺-Emission der LiYF₄:18%Yb,2%Er/LiYF₄-Kern/Schale-Partikel und eines Einkristalls aus LiYF₄:18%Yb,2%Er ^[213]. λ_{ex} ist die anregende Wellenlänge, λ_{em} die emittierte Wellenlänge, T_1 und T_2 die kurze und lange Abklingzeit-Komponente der bi-exponentiellen Anpassung (Durchführung von KooperationspartnerInnen des DFG-Projektes, Gruppe Resch, BAM Berlin).

Direkte Anregung von Er³⁺

	λ_{ex}/nm	λ_{em}/nm	$\tau_1/\mu s$	$\tau_2/\mu s$	
Kern/Schale-Nanokristalle	375	540	91	315	Grün
Einkristall ^[213]	363	550	48	211	
Kern/Schale-Nanokristalle	375	655	66	295	Rot
Einkristall ^[213]	363	667	79	-	

Anregung von Er³⁺ via Yb³⁺

	λ_{ex}/nm	λ_{em}/nm	$\tau_1/\mu s$	$\tau_2/\mu s$	
Kern/Schale-Nanokristalle	978	540	295	602	Grün
Einkristall ^[213]	971	550	412	982	
Kern/Schale-Nanokristalle	978	655	353	1099	Rot
Einkristall ^[213]	971	667	260	1066	

Dieses Ergebnis zeigt zusammen mit der engen Übereinstimmung zwischen den Yb³⁺-Lebensdauern der Kern/Schale-Partikel und dem Yb³⁺-Laserkristall (s. Abbildung 4-9) erneut, dass die nach der neuen Methode hergestellte LiYF₄-Schale die Dotierungionen in den Kern-Partikeln sehr gut vor Lösprozessen schützt.

Wenn die Materialien im NIR (nahen infraroten) angeregt werden, weisen das rote Er³⁺-Emissionsband der Kern/Schale-Partikel und des Einkristalls sehr ähnliche Abklingzeiten auf. Die grüne Er³⁺-Emission der Nanokristalle fällt dagegen etwas schneller ab. Letzteres zeigt, dass die Energieübertragungsprozesse in beiden Materialien nicht identisch sind.

Der Grund könnte eine unterschiedliche Verteilung der Er³⁺-Ionen in den Kern/Schale-Teilchen und dem Einkristall sein, die möglicherweise eine Cross-Relaxation zwischen benachbarten Er³⁺-Ionen im ersten Fall bevorzugen. Diese könnte die Lebensdauer des grün emittierenden ²S_{3/2}-Zustands von Er³⁺ in LiYF₄ verringern ^[213]. Eine detaillierte Analyse der Verteilung der Dotierungionen müsste in Zukunft noch geklärt werden.

Wie bereits zuvor geschildert, findet durch den Transfer der eingestrahlten Energie von Yb^{3+} - auf Er^{3+} -Ionen der Upconversion-Prozess statt. Die Effizienz dieses Prozesses, also die Anzahl der emittierten Photonen bezogen auf die Anzahl der absorbierten NIR-Photonen, wird durch die Quantenausbeute angegeben. Beim Upconversion-Prozess hängt die Quantenausbeute von der Anregungsleistungsdichte P ab (s. 3.1.7).

Abbildung 4-12 zeigt absolute Messungen der P -abhängigen Upconversion-Quantenausbeuten (Φ_{UC}) der Yb,Er-dotierten Proben, die am BAM in Berlin durchgeführt wurden. Wie in Abbildung 4-12 hervorgehoben, erhöht sich die Φ_{UC} durch die inerte LiYF_4 -Schale signifikant, die Erhöhung ist allerdings abhängig von P . Die größte Verbesserung um mehr als einen Faktor von 100 wird bei niedrigem P beobachtet. Bei höheren P nimmt sie ab.

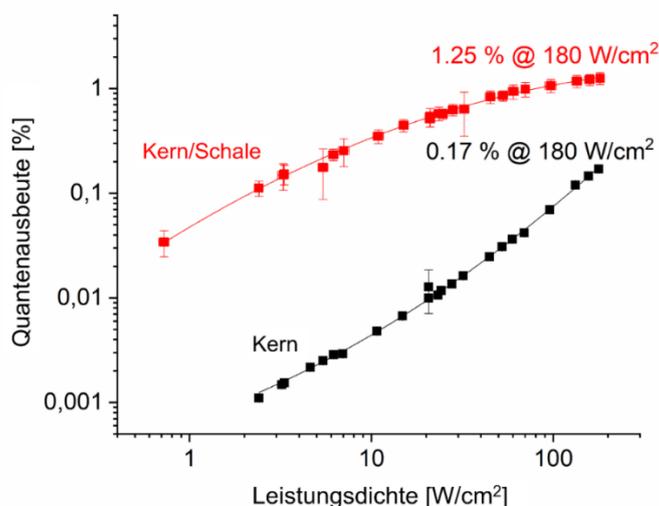


Abbildung 4-12 Upconversion-Quantenausbeute von Pulvern von $\text{LiYF}_4:\text{Yb,Er}$ -Kern- und Kern/Schale-Teilchen als Funktion der Anregungsleistungsdichte P . Die Quantenausbeute der 18 nm $\text{LiYF}_4:\text{Yb}(18\%),\text{Er}(2\%)$ -Kern-Partikel ist ein bis zwei Größenordnungen niedriger als die Quantenausbeute der entsprechenden $\text{LiYF}_4:\text{Yb}(18\%),\text{Er}(2\%)/\text{LiYF}_4$ -Kern/Schale-Teilchen (Messung von KooperationspartnerInnen des DFG-Projektes, Gruppe Resch, BAM Berlin).

Für die Kern/Schale-Partikel mit der 5 nm LiYF_4 -Schale wird bei $180 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ein maximaler Φ_{UC} -Wert von 1,25 % ermittelt. Dies ist fast eine Größenordnung kleiner als das Maximum der Φ_{UC} vom mikrokristallinen $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ -Upconversion-Phosphor. Eine geringere Quantenausbeute ist jedoch zu erwarten, da Bulk- $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ das effizienteste Upconversion-Material ist, das heute bekannt ist.

Der Grund für die höhere Quantenausbeute von $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ im Vergleich zu $\text{LiYF}_4:\text{Yb,Er}$ könnten Unterschiede in den Seltenerd-Gitterplätzen (ungeordnete Struktur) sein, für die das $\beta\text{-NaYF}_4$ -Wirtsgitter bekannt ist und was zu idealen Resonanzbedingungen für den Yb-zu-Er-Energietransfer in diesem Material führt. [8]

Die hier dargestellten Φ_{UC} -Werte sind dennoch die bisher höchsten Werte für LiYF_4 :18%Yb,2%Er-Nanokristalle kleiner Größe. X. Xue et al. ermittelten z. B. Φ_{UC} -Werte von etwa 0,3 % bzw. 0,4 % für Nanopartikel ohne Schale und Größen von 30 nm bzw. 100 nm ^[80]. UC-Messungen von relativ großen diamantförmigen LiYF_4 :20%Yb,2%Er/ LiYF_4 -Kern/Schale-Nanokristallen (Länge ca. 200 nm, Breite \geq 70 nm) in Cyclohexan ergaben einen Wert von 1,05 % ^[86].

Deutlich höhere Φ_{UC} -Werte von 2,28 % bzw. 5,7 % ($P = 6,2 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$) wurden für Cd^{2+} -co-dotierte LiYF_4 :20%Yb,2%Er,10%Cd/ LiYF_4 -Kern/Schale-Nanokristalle und für Einkristalle von LiYF_4 mit nur 2 % Yb^{3+} bzw. 1 % Er^{3+} dotiert berichtet. Letzteres kann auf eine andere optimale Dotierungskonzentration für LiYF_4 -Kristalle im Vergleich zu $\beta\text{-NaYF}_4$ hinweisen, die auch bei SrF_2 -Einkristallen beobachtet wurde ^[214]. Eine systematische Suche nach optimalen Dotierungskonzentrationen können daher eine nützliche Strategie sein, um die Φ_{UC} von LiYF_4 :Yb,Er-Nanokristallen in Zukunft weiter zu erhöhen.

4.2 Übergitter aus LiYF_4 :Er-Nanokristallen

Eine faszinierende Fähigkeit monodisperser Nanokristalle ist, dass sie sich zu neuen Festkörpermaterialien wie kolloidalen Kristallen oder Nanopartikel-Übergittern mit einer weitreichenden Ordnung (Fernordnung) der einzelnen Partikel zusammenlagern können. Die Bildung solcher hochgeordneten Zusammenschlüsse erfordert Nanopartikel mit sehr enger Partikelgrößenverteilung und hoher Form-Homogenität. Für monodisperse Partikel mit Durchmessern zwischen 10 nm und 50 nm gibt es wenige Synthesemethoden. ^[215] Ein Beispiel für Partikel dieser Größe sind aber die LiYF_4 -Nanokristalle aus den Kapiteln zuvor, die in einem Mol-Verhältnis von Lithium:Seltenerd-Element:Fluorid von 2:1:5 und sowohl mit einer Dotierung mit Yb (18 %) als auch mit Yb (18 %) und Er (2 %) hergestellt werden konnten. Diese Nanokristalle zeigten schmale Partikelgrößenverteilungen und eine hohe Form-Homogenität.

Werden darüber hinaus LiYF_4 -Partikel mit 5 % Erbium in einem Mol-Verhältnis von 1:1:4 nach der üblichen Kern-Synthesemethode hergestellt, so können ebenfalls Nanopartikel mit verschiedenen Größen und einer sehr engen Partikelgrößenverteilung und einer hohen Form-Homogenität erhalten werden. In Abbildung 4-13 sind beispielhaft 15 nm \pm 7,3 % große kolloidale LiYF_4 :Er(5%)-Nanokristalle dargestellt. Auch sie kristallisieren im tetragonalen Kristallsystem und weisen eine homogene quadratisch-bipyramidale Morphologie auf, die bereits auf dem TEM-Grid zu geordneten Strukturen führen kann.

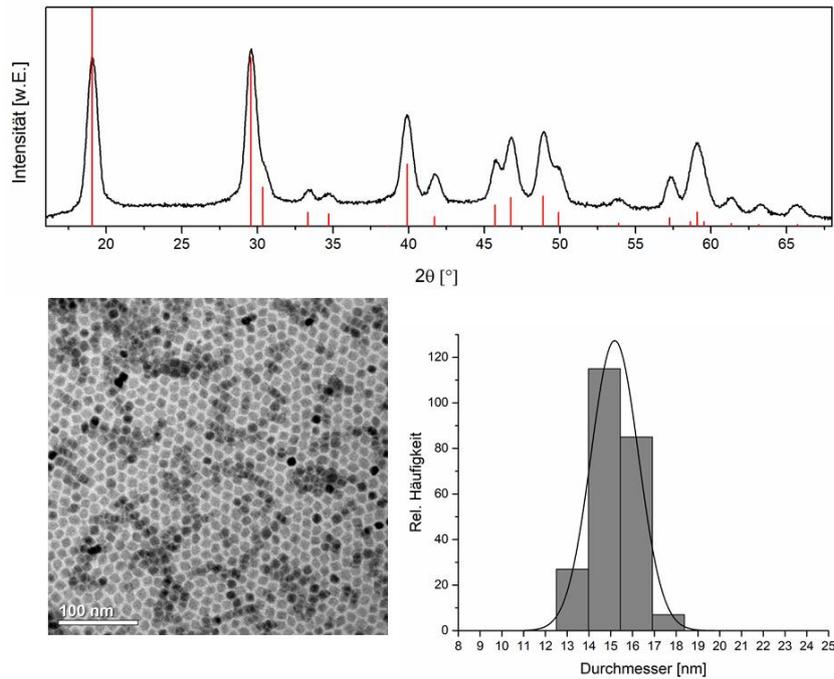


Abbildung 4-13 XRD-Daten (oben) und TEM-Aufnahme von $\text{LiYF}_4:\text{Er}(5\%)$ -Partikeln (unten links) mit dem dazugehörigen Größen-Histogramm (unten rechts). Die Nanopartikel kristallisieren im tetragonalen Kristallsystem und weisen anhand der TEM-Aufnahme eine Größe von $15 \text{ nm} \pm 7,3 \%$ auf. Die Partikel zeigen eine schmale Partikelgrößenverteilung und hohe Form-Homogenität und ordnen sich bereits direkt nach der Synthese gleichmäßig auf dem TEM-Grid an.

Für einen Langzeitversuch wurden diese Partikel nach Beendigung der Synthese in dem Lösungsmittel Xylol gelöst und für 18 Monate in einem geschlossenen Exsikkator mit einer Ethanol-Atmosphäre aufbewahrt.

Dies führte zum langsamen Auskristallisieren eines Feststoffes, der zunächst mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht wurde. Die so erhaltenen REM-Aufnahmen sind zur Übersicht in Abbildung 4-14 oben und mit einer höheren Auflösung unten gezeigt. Zu erkennen sind charakteristisch geformte Zusammenlagerungen von Kristallen mit einer sehr hohen Ordnung. Hierbei handelt es sich vermutlich um ein Nanopartikel-Übergitter aus $\text{LiYF}_4:\text{Er}$ -Partikeln.

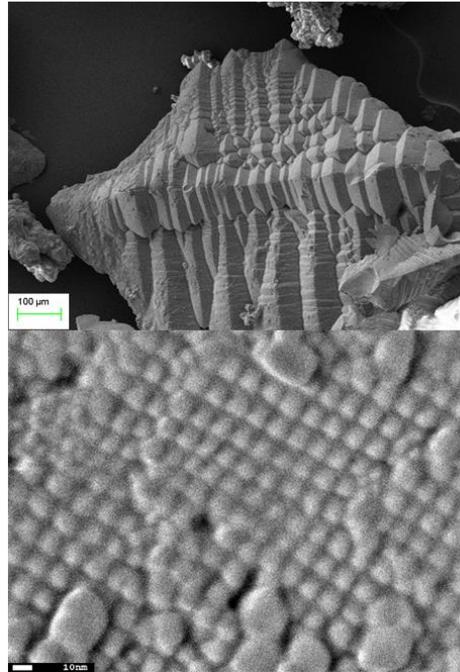


Abbildung 4-14 REM-Aufnahmen von Festkörpern aus geordneten LiYF₄:Er(5%)-Partikeln nach einer Kristallisationszeit von 18 Monaten. Oben: Mit einer Beschleunigungsspannung von 7 kV und einer 100-fachen Vergrößerung gemessen und mit einem Größenbalken von 100 µm dargestellt. Unten: bei der Firma JEOL mit einer Beschleunigungsspannung im Vakuum von 0,8 kV und einer 500-fachen Vergrößerung gemessen und mit einem Größenbalken von 10 nm dargestellt. Oben ist zu erkennen, dass sich die Partikel zu einem Übergitter zusammenlagern, deren geordnete Strukturen Größen von bis zu 1000 µm annehmen können und durch die oktaedrische Form gekennzeichnet sind. Unten können die einheitliche Größe und die hohe Ordnung der einzelnen Partikel bestätigt werden.

Eine weitere Technik, die für die qualitative Untersuchung struktureller Eigenschaften von Objekten im Nanometer-Bereich und daraus gebildeten Strukturen geeignet ist, ist die Kleinwinkel-Röntgenstreuung (SAXS). Mit dieser Methode wird die von Nanokristallen etc. gestreute Röntgenstrahlung bei kleinen Winkeln ($2\theta = 0-5^\circ$) gemessen.

Der aus LiYF₄:Er(5%)-Partikeln erhaltene Feststoff konnte für eine erste Beurteilung mit dem einfachen SAXS-Aufsatz des XRD-Geräts der Universität Osnabrück untersucht werden. Das 1D-SAXS dieser Probe deutet bereits durch das Vorhandensein von schmalen Reflexen bei ca. $0,75^\circ$, $1,25^\circ$ und $1,9^\circ$ auf eine hohe Ordnung sowie eine daraus entstehende Überstruktur hin. Die Wellenstruktur bei größeren Winkeln lässt eine schmale Partikelgrößenverteilung vermuten. ^[114]

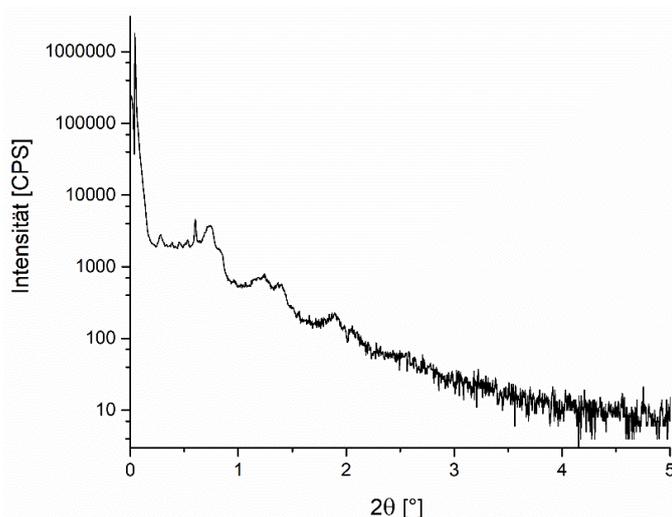


Abbildung 4-15 1D-SAXS-Aufnahme der über 18 Monate auskristallisierten $\text{LiYF}_4\text{:Er}(5\%)$ -Partikel. Die schmalen Reflexe auf den Maxima der Grundkurve bei $0,75^\circ$, $1,25^\circ$ und $1,9^\circ$ deuten auf eine hohe Ordnung der einzelnen Partikel hin, die eine Bildung von Übergittern nahelegt. Zudem weisen diese Reflexe auf eine schmale Partikelgrößenverteilung hin, da diese eine Voraussetzung für das Zustandekommen einer hohen Ordnung ist. Die Probe wurde mit dem SAXS-Aufsatz des XRD-Gerätes der Universität Osnabrück gemessen.

Um genauere Aussagen über diese Partikel treffen zu können, wurden sie von Dr. Martin Dulle im Forschungszentrum in Jülich mit einem qualitativ hochwertigeren, spezialisierten SAXS-Gerät mit Punkt statt Strichfokus vermessen und ausgewertet. In der folgenden Abbildung ist das 2D-SAXS der Partikel dargestellt. Die Texturierung der Debye-Ringe (gepunktete Struktur, in Gelb/Rot dargestellt) deutet das Vorhandensein von großen Domänen aus geordneten Partikeln an. Damit kann die hohe Ordnung und die Annahme der Bildung von Überstrukturen bestätigt werden, die die REM-Aufnahmen vermuten ließen.

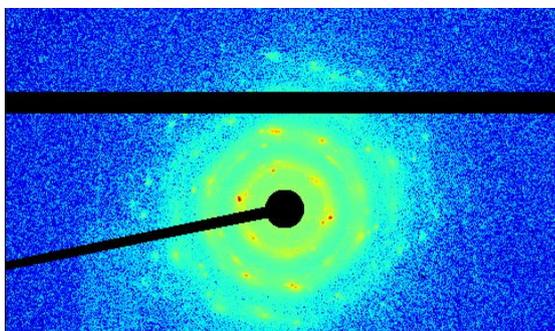


Abbildung 4-16 2D-SAXS-Aufnahme der nach 18 Monaten zu einem Übergitter im Exsikkator auskristallisierten $\text{LiYF}_4\text{:Er}(5\%)$ -Partikel. Die Texturierung der Debye-Ringe (gepunktete Struktur, in Gelb/Rot dargestellt) deutet auf eine hohe Fernordnung der Partikel hin, die über weite Strecken als Überkristalle angeordnet sind (Messung und Erstellung von Dr. Martin Dulle, FZ Jülich).

Über eine radiale Mittelung der 2D-SAXS-Daten kann eine 1D-SAXS-Kurve erstellt werden, aus der weitere Informationen über die Partikel und den Überkristallaufbau erhalten werden können.

Da eine Anpassung der 1D-SAXS-Kurve an Strukturmodelle am besten gelingt, wenn die Probe isotrop ist, also kaum oder keine Texturierung der Debye-Ringe aufweist, wurde für die weitere Untersuchung die 2D-SAXS-Messung der mit der anderen Methode im Reagenzglas präparierten Probe (s. 3.2.2) mit derselben Partikelgrundlage verwendet und deren 1D-SAXS-Kurve ermittelt.

Um das 1D-SAXS (auch Streukurve $I(q)$) anzupassen, wurde zunächst der Formfaktor ($P(q)$) von der verdünnten Partikel-Lösung bestimmt und mit sogenannten Strukturformfaktoren ($S(q)$) multipliziert. Damit konnten Informationen über die Form der Partikel und das Kristall-Übergitter erhalten werden. Das Ergebnis der Ermittlung des Formfaktors lieferte eine oktaedrische Form für die Nanopartikel. Dieser Formfaktor wurde anschließend mit verschiedenen Strukturformfaktoren ($S(q)$) multipliziert, sodass die beste Anpassung eine Kristallisation der Partikel in einem fcc (face cubic centered)-Übergitter zeigte. Dies wird in Abbildung 4-17 veranschaulicht.

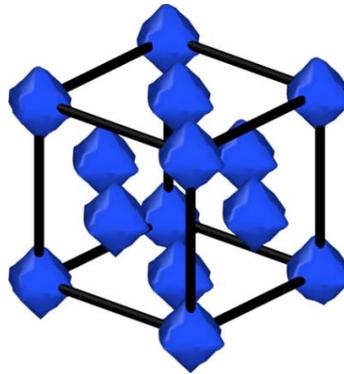


Abbildung 4-17 Fcc-Gitter der Partikel mit einer oktaedrischen Form der einzelnen Partikel.
Die Auswertung des Gitters ergibt eine Größe $A = 19,8$ nm der Einheitszelle
(Messung und Erstellung von Dr. Martin Dulle, FZ Jülich).

Die Auswertung des fcc-Gitters ergab eine Größe der Einheitszelle von $A = 19,8$ nm. Daraus lässt sich schließen, dass die Flächendiagonale des Quadrats der Bipyramide eines Partikels $9,8$ nm sein muss, was mit dem Ergebnis der TEM-Aufnahme in Abbildung 4-13 übereinstimmt. Das wiederum bestätigt die Kristallisation der Partikel in einer sehr dichten Packung (s. Abbildung 4-18).

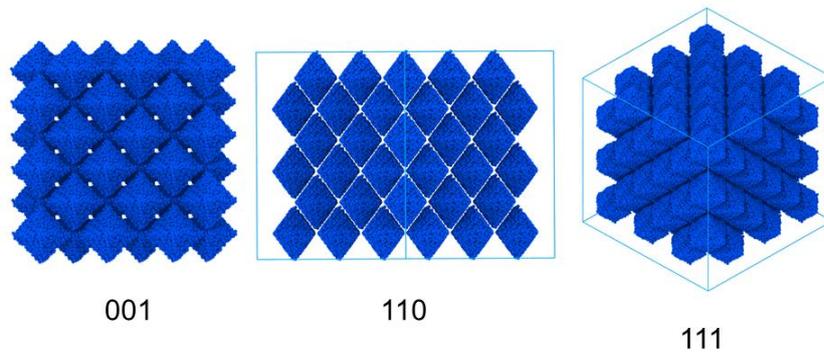


Abbildung 4-18 Dichte „Kugelpackung“ der Partikel in die Kristallrichtungen [001], [110] und [111] (Messung und Erstellung von Dr. Martin Dulle, FZ Jülich).

Im Detail wurde ein Gitter wie es in Abbildung 4-18 zu sehen ist, zur Berechnung der Anpassung der 1D-SAXS-Kurve herangezogen. In der Berechnung sind sowohl der Formfaktor als auch der Strukturfaktor sowie die spezielle Ausrichtung der Partikel zueinander und ihre Position berücksichtigt worden.

Wie in Abbildung 4-19 zu erkennen, ergeben alle Parameter gemeinsam eine gute Anpassung (in Rot) der ersten Reflexe der 1D-SAXS-Kurve (in Schwarz), die auch mit den Elektronenmikroskopie-Daten übereinstimmt. Somit kann eine oktaedrische Form der Partikel und eine Kristallisation dieser in einem fcc-Übergitter bestätigt werden.

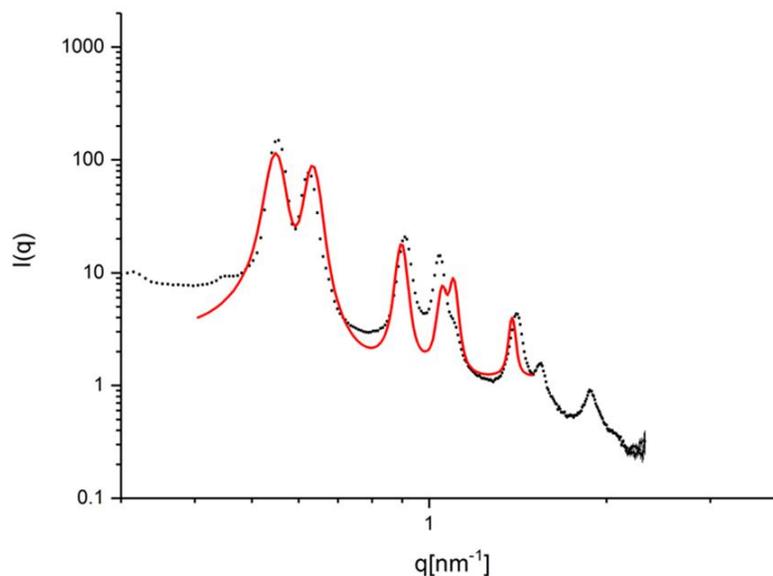


Abbildung 4-19 1D-SAXS-Kurve in Schwarz mit der Anpassung für ein fcc-Gitter oktaedrischer Partikel in Rot. Die Intensität $I(q)$ ist über den Betrag q des Streuvektors aufgetragen. Durch radiale Mittelung der Daten der zugehörigen 2D-SAXS-Messung wird die 1D-SAXS-Kurve erhalten. Die Kurve der Anpassung für ein fcc-Gitter oktaedrischer Nanopartikel stimmt gut mit der gemessenen Kurve der Partikel überein, sodass die Form eines Oktaeders für die Partikel sowie die Kristallisation in einem fcc-Gitter bestätigt werden kann (Messung und Erstellung von Dr. Martin Dulle, FZ Jülich).

Schlussfolgernd lässt sich sagen, dass mit der Kristallisation der Partikel in ein Überkristall-Gitter die enge Partikelgrößenverteilung und hohe Form-Homogenität der $\text{LiYF}_4:\text{Er}(5\%)$ -Nanokristalle bestätigt werden konnte. Damit wurde gezeigt, dass die zuvor beschriebene Synthesemethode zu Nanopartikeln mit einer sehr hohen Qualität führt.

4.3 LiSEF₄-Nanokristalle weiterer Seltenerd-Ionen (SE)

Nachdem in den Kapiteln zuvor eine neue Synthesemethode für LiYF₄-Kern/Schale-Partikel mit unterschiedlichen Dotierungen beschrieben wurde, werden in den folgenden Kapiteln das Reaktionsverhalten und die Eigenschaften von Nanokristallen weiterer Lithiumseltenerdefluoride (LiSEF₄) dargestellt.

Die Radien der dreiwertigen Lanthanoid-Ionen sind ähnlich, nehmen jedoch innerhalb der Lanthanoidenreihe von Lanthan (La) bis Lutetium (Lu) systematisch ab. Dieses Phänomen wird als Lanthanoidenkontraktion bezeichnet. Die Ursache liegt in der teilweisen Durchdringung der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsbereiche der 4f-Schale und der äußeren 5p- und 6s-Orbitale. Dadurch wird die von Lanthan nach Lutetium zunehmende Kernladung durch die analog zunehmende Anzahl an 4f-Elektronen nicht vollständig abgeschirmt und die Elektronen in den 5p- und 5s-Orbitalen immer stärker angezogen. ^[216]

Der von La nach Lu abnehmende Ionenradius hat zur Folge, dass sich die chemischen Eigenschaften der leichteren Lanthanoide von denen der schwereren unterscheiden. So wird beispielsweise bei Lanthanoid-Vorkommen zwischen den „Cererden“ und den „Ytterden“ unterschieden.

Eine etwas feinere Unterteilung nahmen Mai et al. vor, um das unterschiedliche Verhalten der Seltenen Erden bei der Synthese von β-NaSEF₄-Nanokristallen zu beschreiben. Aufgrund ähnlicher Verhaltensmuster bei der Umwandlung von der instabilen α-Phase (ähnlich des YF₃-Zwischenproduktes in LiYF₄) in die stabile β-Phase (ähnlich des Endproduktes LiYF₄) teilten sie die Seltenen Erden in drei Gruppen auf: I = Praseodym (Pr) und Neodym (Nd), II = Samarium (Sm), Europium (Eu), Gadolinium (Gd) und Terbium (Tb), III = Dysprosium (Dy), Holmium (Ho), Erbium (Er), Thulium (Tm), Ytterbium (Yb) und Lutetium (Lu) sowie Yttrium (Y). Diese Einteilung wird im Folgenden auch auf die Lithiumseltenerdefluoride (LiSEF₄) angewendet. ^[103]

Durch die Abschirmung der 4f-Elektronen durch die größeren besetzten 5s-, 5p- und 6s-Orbitale sind die spektroskopischen Eigenschaften der 4f-4f-Übergänge von besonderem Interesse, da sie zu Emissionslinien ähnlich wie bei isolierten Atomen führen. ^[217]

Tabelle 2 Eigenschaften wie Ordnungszahl, Ionenladung, Koordinationszahl und Ionenradius der Seltenen Erden von Yttrium über Lutetium bis Samarium. ^[218]

Element	Ordnungszahl	Ionenladung	Koordinationszahl	Ionenradius [pm]
Lutetium	71	3+	6	100,1
Ytterbium	70	3+	6	100,8
Thulium	69	3+	6	102
Erbium	68	3+	6	103
Yttrium	39	3+	6	104
Holmium	67	3+	6	104,1
Dysprosium	66	3+	6	105,2
Terbium	65	3+	6	106,3
Gadolinium	64	3+	6	107,8
Europium	63	3+	6	108,7
Samarium	62	3+	6	109,8

Alle in dieser Arbeit hergestellten LiSEF₄-Materialien kristallisieren in der Raumgruppe I 41/a, d.h. in einem tetragonalen Kristallgitter. Dies wird anhand der Reflexpositionen in den XRD's ersichtlich. Zusätzlich lassen sich mittels der Reflexbreiten Aussagen über die Größe der Partikel treffen, die über die Debye-Scherrer-Gleichung berechnet wird.

Aufgrund des gleichen Gittertyps weisen alle LiSEF₄-Partikel eine ähnliche quadratisch-bipyramidale Kristallform auf, wie in den folgenden Kapiteln mit den TEM-Aufnahmen bestätigt wird. Darüber hinaus lässt sich die Verteilung der Partikelgrößen angeben, indem die Partikel entweder mit dem Programm Pebbles oder händisch ausgezählt und Größenhistogramme erstellt werden. Aus diesen lässt sich die Standardabweichung (σ) von der mittleren Größe entnehmen. Wenn σ unter $\pm 10\%$ liegt, werden die Partikel in dieser Arbeit als monodispers bezeichnet.

Da das Kristallgitter, die Raumgruppe und die Kristallmorphologie der unterschiedlichen LiSEF₄-Partikel identisch sind, sind ihre Röntgenpulverdiffraktogramme sehr ähnlich. Lediglich die Positionen der Reflexe der Diffraktogramme weichen minimal durch die unterschiedlichen Ionenradien und die damit einhergehende Aufweitung oder Komprimierung der Einheitszelle ab. Je größer der Ionenradius des Seltenerdions, desto stärker sind die Reflexe zu kleineren Winkeln verschoben, da die Einheitszelle aufgeweitet wird.

Daher werden im Folgenden zur Auswertung der XRD's ausschließlich die Referenzdaten von LiYF_4 stellvertretend für alle LiSEF_4 -Partikel verwendet. Das oben gesagte lässt sich auch auf die Seltenerdtrifluoride (SEF_3) übertragen, sodass auch ausschließlich die YF_3 -Referenzdaten zur Auswertung verwendet werden, sobald SEF_3 -Partikel auftreten.

4.3.1 Lanthanoide der Gruppe 3: SE = Lu-Dy

Das Reaktionsverhalten der LiSEF_4 -Partikel mit den Seltenen Erden Lutetium bis Holmium (Lu-Ho) gleicht während der Synthese dem der LiSEF_4 -Partikel mit $\text{SE} = \text{Y}$ aus den Kapiteln zuvor. Nach zweistündiger Reaktionszeit bei $300\text{ }^\circ\text{C}$ und anschließende Aufreinigung wurden wieder LiSEF_4 -Partikel erhalten, die mit Hexan aus dem LiF -Feststoff extrahiert werden konnten (Produkt A) sowie etwas größere LiSEF_4 -Partikel, die am extrahierten LiF -Feststoff haften blieben (Produkt B). Aus dem Überstand konnten auch hier keine Partikel präzipitiert werden. Aufgrund dieser Ähnlichkeit der Partikel mit $\text{SE} = \text{Y}$ und der Partikel mit $\text{SE} = \text{Lu-Ho}$, wird im Folgenden nur auf die Produkte A eingegangen, die den Hauptanteil der LiSEF_4 -Partikel ausmachen (die XRD's der Produkte B befinden sich im Anhang).

In Abbildung 4-20 sind die XRD's der Produkte A der LiSEF_4 -Synthesen mit den Seltenen Erden von Lutetium (Lu) bis Holmium (Ho) im Vergleich zu Yttrium (Y) dargestellt. Die Entstehung der reinen tetragonalen LiSEF_4 -Phase kann durch die Referenzdaten von LiYF_4 bestätigt werden. Zudem ist anhand der leichten Verschiebung der Reflexpositionen zu größeren Winkeln von Lu-Tm und zu kleineren Winkeln von Er-Ho im Vergleich zum LiYF_4 (Abbildung 4-20 d)), die Komprimierung bzw. Aufweitung der Einheitszelle aufgrund der unterschiedlichen Ionenradien zu erkennen.

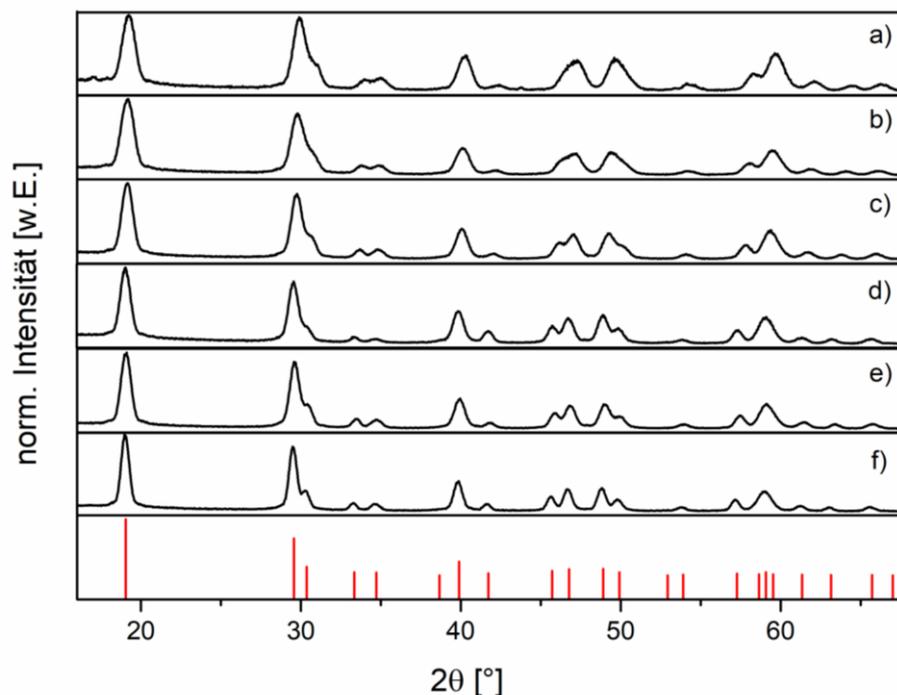


Abbildung 4-20 XRD's der LiSEF_4 -Produkte A mit $\text{SE} = \text{Lu-Ho, Y}$. Alle Produkte kristallisieren in der reinen tetragonalen LiSEF_4 -Phase. Die leichte Verschiebung der Reflexe in Richtung kleinerer Winkel zeigt den zunehmenden Ionenradius von Lu nach Ho, wo sich Y einreihet. Anhand der schmalen werdenden Reflexe wird deutlich, dass die Größe der Partikel von Lu – Ho zunimmt. Die mit der Debye-Scherrer-Gleichung berechneten Größen sind: a) 10 nm Lutetium (Lu), b) 11 nm Ytterbium (Yb), c) 12 nm Thulium (Tm), d) 13 nm Yttrium (Y), e) 15 nm Erbium (Er) und f) 18 nm Holmium (Ho). Die Referenzdaten von LiYF_4 (ICSD-Nr.: 98-007-3709) sind in Rot dargestellt.

Die Analyse der Reflexbreiten mittels der Debye-Scherrer-Gleichung zeigt, dass die Größe der LiSEF_4 -Nanopartikel von Lu-Ho von 10 nm auf 18 nm zunimmt, und zwar systematisch mit steigendem Ionenradius. Yttrium reiht sich mit 13 nm und einem Ionenradius von 104 pm zwischen Thulium (102 pm) und Erbium (103 pm) ein.

Dies wird durch TEM-Aufnahmen bestätigt, die eine systematische Größenzunahme zwischen Lu und Ho von 12 nm auf 19 nm zeigen (s. Abbildung 4-21). Yttrium mit einem Ionenradius von 104 pm reiht sich nun mit einer Partikelgröße von 16 nm genau passend zwischen Erbium (103 pm) und Holmium (104,1 pm) ein. Die aus den TEM-Aufnahmen bestimmten Größen der Partikel sind exakter als die aus den XRD's berechneten, da für die Debye-Scherrer-Gleichung der Formfaktor einer Kugel verwendet wurde, aber alle LiSEF_4 -Partikel die für sie typische quadratisch-bipyramidale Form aufweisen.

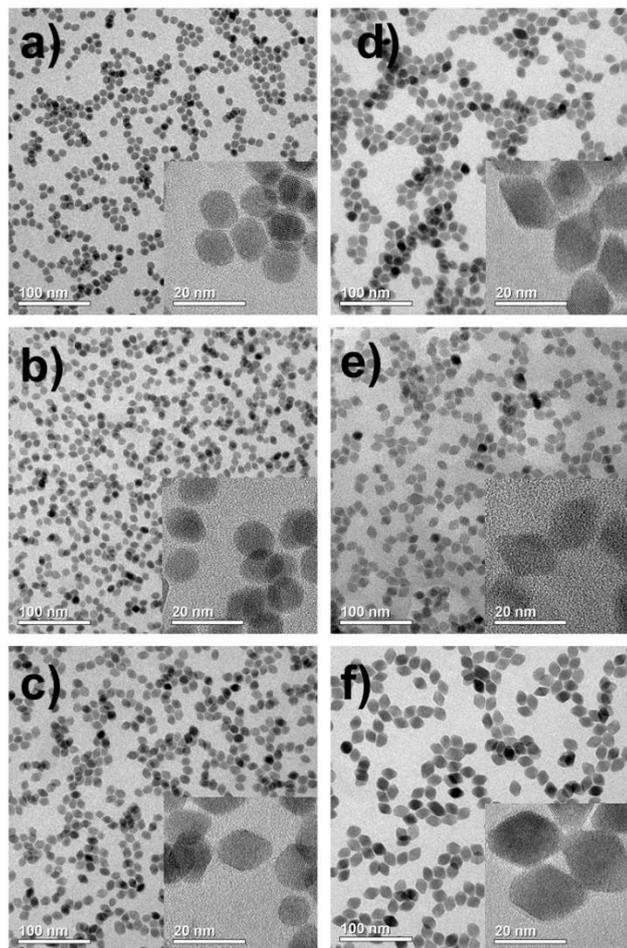


Abbildung 4-21 TEM-Aufnahmen von LiSEF_4 -Nanopartikeln mit einem Größenbalken von 100 nm und einem jeweiligen Inset einer Aufnahme mit einem 20 nm Größenbalken. a) 12 nm LiLuF_4 , b) 12 nm LiYbF_4 , c) 14 nm LiTmF_4 , d) 15 nm LiErF_4 , e) 16 nm LiYF_4 und f) 19 nm LiHoF_4 . Von LiLuF_4 bis LiHoF_4 nimmt die Partikelgröße zu. LiYF_4 reiht sich mit einer Größe von 16 nm passend zum Ionenradius von 104 pm zwischen LiErF_4 und LiHoF_4 ein.

Mit bloßem Auge erscheint die Größenverteilung der Partikel in den TEM-Aufnahmen schmal, was durch die Größenhistogramme der langen Achse der Bipyramiden in Abbildung 4-22 bestätigt wird.

Die Partikelgrößen zeigen Standardabweichungen (σ) vom Mittelwert von $\pm 5,2\%$ bis $\pm 7,7\%$, sodass die Partikelgrößenverteilungen dem gewünschten Qualitätskriterium der Herstellung von Nanopartikeln entsprechen und alle Proben als monodispers bezeichnet werden können.

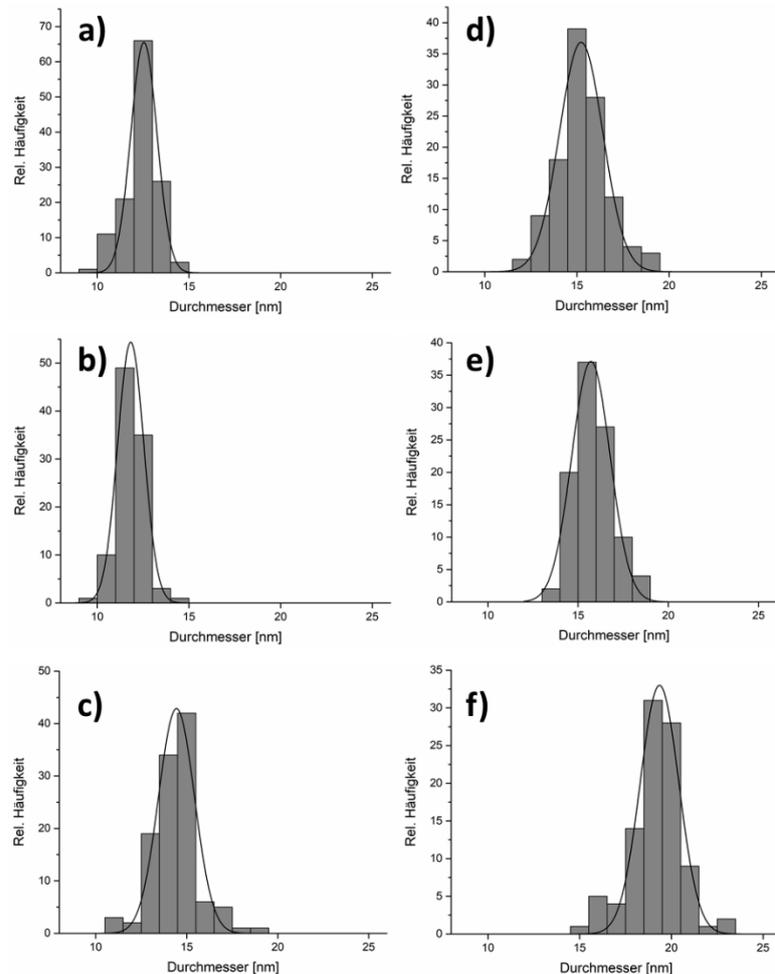


Abbildung 4-22 Partikelgrößenhistogramme der LiSEF₄-Nanopartikel. a) 12 nm \pm 5,7 % LiLuF₄, b) 12 nm \pm 6,1 % LiYbF₄, c) 14 nm \pm 6,6 % LiTmF₄, d) 15 nm \pm 7,7 % LiErF₄, e) 16 nm \pm 6,4 % LiYF₄ und f) 19 nm \pm 5,2 % LiHoF₄. Alle LiSEF₄ zeigen enge Partikelgrößenverteilungen von < 10 %, sodass sie als monodispers bezeichnet werden können.

In der folgenden Tabelle sind die aus XRD und TEM bestimmten mittleren Partikel-Größen sowie deren Standardabweichungen noch einmal für alle LiSEF₄-Partikel zusammenfassend dargestellt.

Es ist ein systematisches Wachstum der LiSEF₄-Partikel mit schmalen Partikelgrößenverteilungen von Lu-Ho in Abhängigkeit des Ionenradius' zu erkennen. Auf Basis der genaueren, aus dem TEM bestimmten Partikelgrößen, reiht sich Yttrium zwischen Erbium und Holmium ein, wie es aufgrund des Ionenradius' zu erwarten ist.

Tabelle 3 Vergleich der Partikelgrößen der LiSEF₄-Nanopartikel nach XRD- und TEM-Auswertung sowie die Standardabweichung von der mittleren Größe laut TEM-Aufnahmen. Die Größe der LiSEF₄-Nanopartikel nimmt von Lu–Ho entsprechend der zunehmenden Ionenradien zu. Y reiht sich mit einem Ionenradius von 104 pm laut dem aussagekräftigeren TEM-Ergebnis passend zwischen Er und Ho ein. ^[218]

Wirtsgitter	Größe XRD [nm]	Größe TEM [nm]	Standardabweichung σ [%]	Ionenradius der SE ³⁺ -Ionen [pm]
LiLuF ₄	10	12	±5,7	100,1
LiYbF ₄	11	12	±6,1	100,8
LiTmF ₄	12	14	±6,6	102
LiErF ₄	15	15	±7,7	103
LiYF ₄	13	16	±6,4	104
LiHoF ₄	18	19	±5,2	104,1

Dysprosium wird laut Mai et al. auch der Gruppe 3 der Seltenen Erden zugeordnet. Die Synthese von LiDyF₄-Partikeln zeigt jedoch ein abweichendes Reaktionsverhalten im Vergleich zu den LiSEF₄-Synthesen mit Lu-Ho. Nach einer 2-stündigen Reaktionszeit bei 300 °C und einigen Aufreinigungsschritten konnte wie zuvor ein Präzipitat (Produkt A) aus dem LiF-Feststoff extrahiert werden. Zudem wurde der extrahierte Feststoff wieder als Rückstand (Produkt B) erhalten. Im Gegensatz zu den vorherigen Synthesen von LiSEF₄-Partikeln (SE = Y, Ho-Lu) konnte diesmal jedoch zusätzlich ein Feststoff (Produkt C) aus dem Überstand des Reaktionsgemisches ausgefällt werden.

In Abbildung 4-23 sind die XRD's dieser drei Produkte (A, B, C) dargestellt.

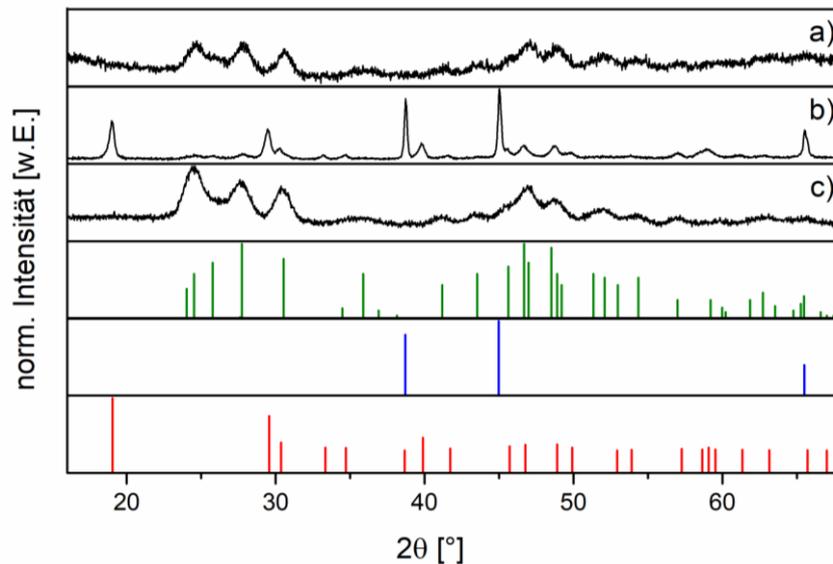


Abbildung 4-23 XRD's der Produkte der LiDyF_4 -Synthese, die nach einer Reaktionszeit von 2 h bei 300 °C erhalten wurden. a) Produkt A zeigt noch das Vorhandensein von dem orthorhombischen Zwischenprodukt DyF_3 (ca. 7 nm), b) Produkt B enthält 26 nm große tetragonale LiDyF_4 -Nanopartikel, die an ca. 80 nm großen kubischem LiF haften sowie an ein wenig DyF_3 und c) Produkt C enthält auch nur das als Zwischenprodukt auftretende DyF_3 . Die Referenzdaten von LiDyF_4 (ICSD-Nr. von LiYF_4 : 98-007-3709), DyF_3 (ICSD-Nr. von YF_3 : 98-002-6595) und LiF (ICSD-Nr.: 98-006-2361) in Rot, Grün und Blau zeigen durch das Auftreten von dem Zwischenprodukt DyF_3 , dass die Reaktion noch nicht abgeschlossen ist.

Bei LiDyF_4 enthält das aus dem zentrifugierten Feststoff extrahierte Produkt A (a) im Gegensatz zu den anderen LiSEF_4 -Synthesen keine LiSEF_4 -Partikel. Stattdessen konnte mittels XRD's die Entstehung von ca. 7 nm kleinen orthorhombischen DyF_3 -Nanokristallen nachgewiesen werden. Der zurückbleibende Feststoff (Produkt B, b)) enthält, ähnlich wie bei den LiSEF_4 -Synthesen zuvor, ca. 26 nm große LiDyF_4 -Partikel, die an LiF -Überschuss (ca. 80 nm Größe) mit kubischer Kristallstruktur haften. Es ist schwer, die Größe der LiF -Partikel anhand der Debye-Scherrer-Gleichung zu ermitteln, da die Breite der sehr schmalen Reflexe bereits in der Nähe der instrumentellen Verbreiterung des Diffraktometers liegt.

Zusätzlich sind anhand der kleinen Reflexe zwischen 24° und 29° auch noch geringe Mengen an orthorhombischem DyF_3 im LiF -Rückstand zu erkennen. Die Hauptmenge an DyF_3 konnte aber aus dem Überstand als Feststoff (Produkt C, c)) ausgefällt werden, der nichts außer reinen DyF_3 -Partikeln enthält.

In Kapitel 4.1 wurde bereits das YF_3 als Zwischenprodukt bei der Bildung von LiYF_4 -Partikeln identifiziert. Dementsprechend liegt die Vermutung nahe, dass auch hier das DyF_3 als Zwischenprodukt entstanden ist, was darauf hindeutet, dass die Reaktion nach 2 Stunden bei 300 °C noch nicht abgeschlossen ist.

Es war ferner zu erwarten, dass die LiDyF_4 -Partikel aufgrund des größeren Ionenradius' der Dy^{3+} -Ionen von 105,2 pm zu größeren Partikeln als die LiHoF_4 -Partikel wachsen. Dies ist bei den am LiF haftenden Partikeln in Produkt B auch tatsächlich der Fall. Jedoch scheint der zunehmende Unterschied zwischen den Ionenradien von SE^{3+} -Ion der leichteren Seltenen Erden und dem kleinen Li^+ -Ion den vollständigen Umsatz zu LiDyF_4 -Partikeln zunehmend zu erschweren.

In gewisser Weise ist damit das Reaktionsverhalten des LiDyF_4 -Systems dem der Kern/Schale-Partikel-Synthese bei LiYF_4 ähnlich. Hier ist eine längere Reaktionszeit als bei der reinen Kern-Synthese nötig gewesen, um eine vollständige Umsetzung des Schalenmaterials zu erreichen. Dementsprechend könnte die Verlängerung der Reaktionszeit auch beim LiDyF_4 -System zu einer vollständigen Umsetzung des Zwischenproduktes DyF_3 zu LiDyF_4 führen. Deshalb wurden nun Versuche unternommen, die Reaktionszeit für das LiDyF_4 -System und die sich daran anschließenden LiSEF_4 -Materialien der Lanthanoide der Gruppe 2 zu optimieren.

4.3.2 Lanthanoide der Gruppe 2: SE = Tb-Sm

Laut Mai et al. zeigen die Lanthanoide der Gruppe 2 (Tb-Sm) bei der Synthese von NaSEF₄-Partikeln bezüglich der Umwandlung der instabilen α - in die stabile β -Phase ein anderes Verhalten als die Lanthanoide der Gruppe 3. [103]

In dieser Arbeit wird die Untersuchung der Elemente der Gruppe 2 auf Terbium und Gadolinium beschränkt.

Wie zuvor beschrieben, zeigt Dysprosium nach einer Reaktionszeit von 2 Stunden sowohl ein Verhalten, das zu den Elementen aus der Gruppe 3 passt, als auch ein verändertes Verhalten, sodass es nicht strikt der Gruppe 3 zugeordnet werden kann.

Um das Zwischenprodukt DyF₃ vollständig zu LiDyF₄ umzusetzen, wurde die Reaktionszeit von 2 auf 18 Stunden erhöht. Da die vorherigen Ergebnisse zeigen, dass die Synthese von LiSEF₄-Nanopartikeln mit zunehmenden Ionenradien des SE³⁺-Ions immer schwieriger wird, wurde die Reaktionszeit auch für LiTbF₄ und LiGdF₄ direkt auf 18 Stunden erhöht.

Die 18-stündige Synthese aller drei LiSEF₄-Gitter zeigt ein anderes Verhalten als die 2-stündige Synthese der LiSEF₄-Partikel der Gruppe 3. Erstmals ließen sich aus dem zentrifugierten Feststoff der Reaktionslösung mit Hexan keine Partikel extrahieren, sodass kein Produkt A erhalten wurde. Dementsprechend entspricht der gesamte Feststoff Produkt B und wurde als solcher charakterisiert. Im Gegensatz zu den strikten Gruppe 3-Elementen und genau wie bei der 2-stündigen LiDyF₄-Synthese, konnte aber auch aus dem Überstand ein Feststoff (Produkt C) gefällt werden.

In Abbildung 4-24 sind die XRD's der Produkte B der Syntheseveruche von a) LiDyF₄, b) LiTbF₄ und c) LiGdF₄ dargestellt. Das Diffraktogramm a) zeigt, dass es nach einer Reaktionszeit von 18 Stunden nun gelungen ist, das DyF₃, das nach 2-stündiger Reaktionszeit entstanden ist, vollständig zu LiDyF₄ umzusetzen. Dies wird durch die Referenzdaten von LiYF₄ bestätigt. Die Reflexe sind durch den größeren Ionenradius leicht zu kleineren Winkeln verschoben, was wiederum ein Hinweis auf die größere Einheitszelle des LiDyF₄ ist. Zusätzlich ist im XRD ein sehr kleiner Reflex bei 45° zu erkennen, der auf LiF schließen lässt, das durch den Überschuss von Li⁺-Ionen und F⁻-Ionen während der Reaktion entstanden ist.

Die Verschmälerung der Reflexe, verglichen mit den Ergebnissen der 2-stündigen Synthese von LiDyF₄, verdeutlicht ein Wachstum der Partikel. Dies wird durch die mittels der Debye-Scherrer-Gleichung berechneten Größe der LiDyF₄-Partikel von 70 nm bestätigt. Das lässt wiederum den Schluss zu, dass aufgrund der großen Partikelgröße keine Extraktion mit Hexan mehr möglich war und daher kein Produkt A ausgefällt werden konnte.

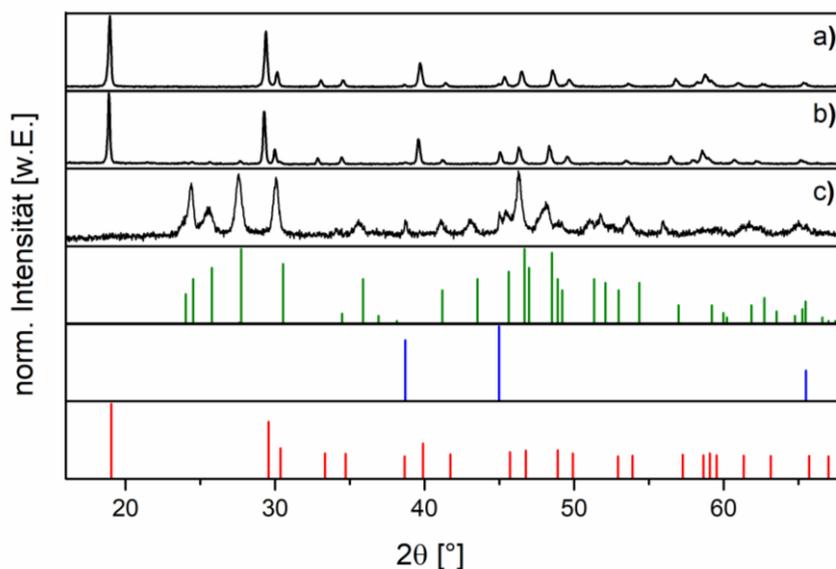


Abbildung 4-24 XRD's der Produkte B der Syntheseversuche von a) LiDyF_4 , b) LiTbF_4 und c) LiGdF_4 nach einer Reaktionszeit von 18 h bei $300\text{ }^\circ\text{C}$. Es konnten 70 nm große LiDyF_4 -Partikel (a) und 120 nm große LiTbF_4 -Partikel (b), in der tetragonalen Phase kristallisierend, erhalten werden. Bei der LiTbF_4 -Synthese (b) sind kleine Reflexe von TbF_3 zu erkennen, die ein Indiz für die unvollständig ablaufende LiTbF_4 -Synthese darstellen. Anhand der schmalen Reflexe der LiTbF_4 -Partikel im Vergleich zu den LiDyF_4 -Partikeln wird eine größere Größe der LiTbF_4 -Partikel deutlich. Auch die LiDyF_4 -Partikel sind im Vergleich zu der zweistündigen Synthese von zuvor 26 nm auf 70 nm gewachsen. Das XRD der LiGdF_4 -Synthese zeigt hauptsächlich den Erhalt des Zwischenproduktes GdF_3 in der orthorhombischen Phase (c)), dessen anisotrope Linienerweiterung auf stäbchen- oder plättchenförmige Partikel hinweist. Die Referenzdaten für LiSEF_4 (ICSD-Nr. von LiYF_4 : 98-007-3709), SEF_3 (ICSD-Nr. von YF_3 : 98-002-6595) und LiF (ICSD-Nr.: 98-006-2361) sind jeweils in Rot, Grün und Blau dargestellt.

Auch mit dem noch größeren Tb^{3+} -Ion (verglichen mit dem Dy^{3+} -Ion), das einen Ionenradius von $106,3\text{ pm}$ aufweist, ist es gelungen, als Hauptprodukt LiTbF_4 -Partikel zu erhalten.

Die Reflexe sind aufgrund der größeren Einheitszelle im Vergleich zu LiDyF_4 noch weiter zu kleineren Winkeln verschoben, was die Entstehung von LiTbF_4 bestätigt. Selbst nach 18 Stunden Reaktionszeit ist noch eine geringe Menge an TbF_3 vorhanden, das als Indiz für die noch schwierigere LiTbF_4 -Bildung aufgrund des höheren Ionenradius' gelten kann. Die Verschmälerung der Reflexe zeigt, dass die Größe der LiTbF_4 -Partikel weiter zugenommen hat. Das wird mit der Ermittlung einer Größe von 120 nm anhand der Debye-Scherrer-Gleichung bestätigt. Die Größe der LiTbF_4 -Partikel ist auch eine Erklärung dafür, dass keine Extraktion mehr mit Hexan möglich war. Wie bereits zuvor erwähnt, ist der Wert jedoch ungenau, da die Breite der sehr schmalen Reflexe bereits in der Nähe der instrumentellen Verbreiterung des Diffraktometers liegt.

Das XRD des Produktes der LiGdF_4 -Synthese zeigt ausschließlich die Entstehung von GdF_3 -Partikeln mit einer Größe von ca. 18 nm , neben einer geringen Menge an LiF , welches anhand des kleinen Reflexes bei 45° zu erkennen ist.

Anhand der ersten Reflex-Gruppe zwischen 22° und $32^\circ 2\theta$ ist klar eine Anisotropie der Reflexbreiten zu erkennen, die auf eine stäbchen- oder plättchenförmige Morphologie der GdF_3 -Partikel hinweist.

Eine Interpretation der TEM-Aufnahmen in Abbildung 4-25 a) der LiDyF_4 -, b) der LiTbF_4 - und c) der LiGdF_4 -Synthese ist nicht einfach, da die verschiedenen Partikel nicht ohne weiteres einer bestimmten Phase zugeordnet werden können. Anhand der aus den XRD's bestimmten Größen von 70 nm für LiDyF_4 -Partikel und 120 nm für LiTbF_4 -Partikel sowie der Form der Partikel lässt sich jedoch schließen, dass die größten Partikel mit dem starken Kontrast in a) und b) jeweils der LiSEF_4 -Phase zuzuordnen sind. Diese bestätigen auch den Größenzuwachs von LiDyF_4 nach LiTbF_4 mit steigendem Ionenradius. In c) sind die länglichen Stäbchen oder die auf der Seite liegenden Plättchen-Stapel wahrscheinlich dem GdF_3 zuzuordnen. Schlussfolgernd ist die Herstellung von LiGdF_4 -Partikeln auch mit dieser modifizierten Synthesemethode nicht mehr möglich und damit bei einem Radius des Gd^{3+} -Ions von 107,8 pm die Grenze für die Herstellung von LiSEF_4 -Gittern erst einmal erreicht.

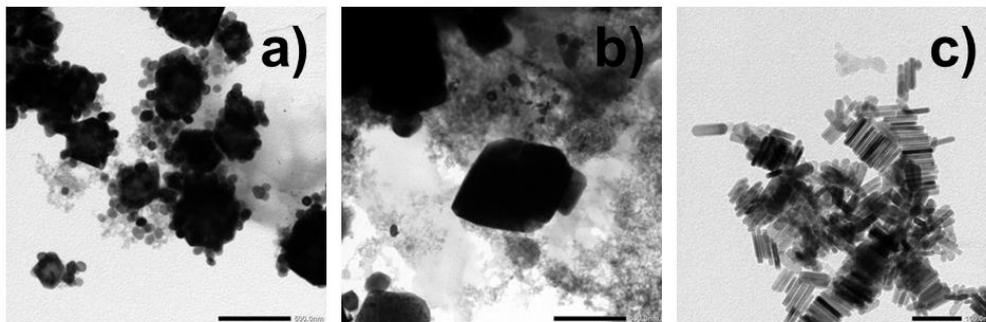


Abbildung 4-25 TEM-Aufnahmen der Produkte B aus den LiSEF_4 -Synthesen (SE = Dy, Tb, Gd) mit 18 h Reaktionszeit bei 300°C . a) LiDyF_4 -Partikel und b) LiTbF_4 -Partikel. Vermutlich sind die großen kontrastreichen Partikel den LiSEF_4 -Phasen zuzuordnen, eine Größenzunahme von den LiDyF_4 -Partikeln zu den LiTbF_4 -Partikeln ist zu erkennen. c) GdF_3 -Partikel, die Stäbchen- oder Plättchenstapel zu bilden scheinen.

Auf die Darstellung der Produkte C wird an dieser Stelle verzichtet, da sie genau die gleichen Ergebnisse wie Produkt B zeigen und bei LiDyF_4 und LiTbF_4 lediglich einen geringen Anteil der Gesamt-Ausbeute von ca. 7-8 % ausmachen. Bei der LiGdF_4 -Synthese ist die Ausbeute an GdF_3 -Partikeln in Produkt C mit 25 % etwas größer, was darauf hinweist, dass sich das Reaktionsverhalten mit zunehmendem Ionenradius weiter verändert. Die XRD's der Produkte C sind im Anhang aufgeführt.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass eine deutliche Variation der Partikelgrößen der verschiedenen LiSEF_4 -Nanopartikel zu erkennen ist. Wie in Abbildung 4-26 dargestellt, nimmt die Größe der LiSEF_4 -Partikel von SE = Lu-Tb, Y in Abhängigkeit des Ionenradius' systematisch, zwischen Ho und Dy sogar annähernd exponentiell, zu.

Um eine durchgängige Vergleichbarkeit zu schaffen, wurden die aus dem XRD bestimmten Größen aufgetragen, da die TEM-Aufnahmen nicht aussagekräftig genug interpretiert werden konnten.

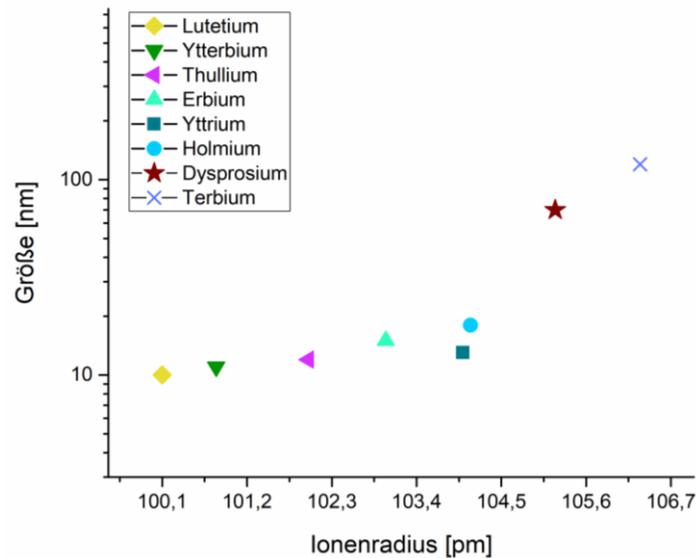


Abbildung 4-26 Vergleich der Debye-Scherrer-Größen der LiSEF_4 -Partikel (SE = Lu (gelbes Karo), Yb (grünes Dreieck, Spitze unten), Tm (violette Dreieck), Er (türkises Dreieck, Spitze oben), Y (dunkelblaues Quadrat), Ho (hellblauer Kreis), Dy (dunkelroter Stern), Tb (blaues Kreuz)) in Abhängigkeit vom Ionenradius. Die Größe der LiSEF_4 -Partikel nimmt von LiLuF_4 mit 10 nm bis LiTbF_4 mit 120 nm mit zunehmendem Ionenradius zu. LiYF_4 reiht sich mit einer Größe von 13 nm und einem Ionenradius von 104 pm zwischen LiTmF_4 mit 11 nm Größe und 102 pm Ionenradius sowie LiErF_4 mit 15 nm Größe und 103 pm Ionenradius ein. Die Größen sind von LiLuF_4 bis LiHoF_4 ähnlich. LiDyF_4 und LiTbF_4 weisen einen extremen Anstieg in der Größe auf, was auf eine geringere Keimbildungsgeschwindigkeit hindeutet.

Die starke Zunahme der Partikelgröße zeigt, dass die Bildung von Nukleationskeimen stark vom Ionenradius des Seltenerd-Ions abhängt.

Die Größen der LiSEF_4 -Partikel von Lu-Ho, Y sind sich ähnlich, ab Dy ist ein starker Anstieg zu erkennen. Daraus lässt sich schließen, dass die LiSEF_4 -Partikel von Lu-Ho und Y viele Nukleationskeime bilden, sodass viele kleine Partikel entstehen können. Die starke Zunahme der LiDyF_4 - und LiTbF_4 -Partikelgrößen deuten hingegen darauf hin, dass die Anzahl der Kristallisationskeime, die während der Reaktion gebildet werden, in Richtung LiTbF_4 stark abnimmt: Je größer die Partikel, desto weniger Nukleationskeime werden gebildet (s. Abbildung 4-27).

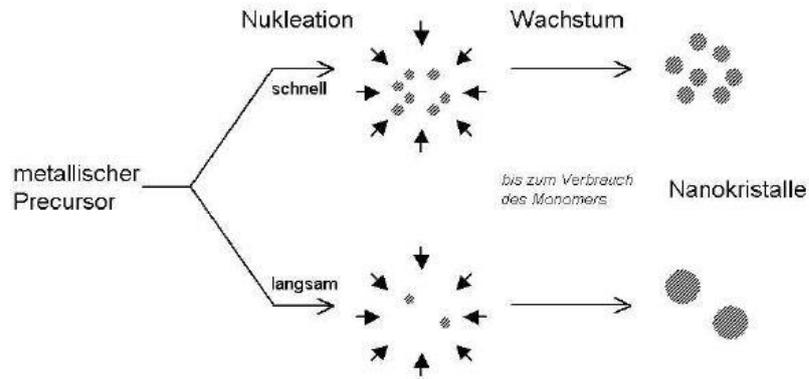


Abbildung 4-27 Schematischer Ablauf der Nukleation von Nanopartikeln. Ist die Nukleation schnell (oben), so entstehen viele Nukleationskeime und durch Wachstum bis zum Verbrauch der Monomere auch viele kleine Nanopartikel. Ist die Nukleation hingegen langsam (unten), so entstehen wenige Nukleationskeime und durch Wachstum bis zum Verbrauch des Monomers wenige große Nanokristalle. ^[219]

Die Keimbildungsrate nimmt offensichtlich von LiLuF_4 bis LiTbF_4 stark ab und wird bei LiGdF_4 schließlich so gering, dass zu wenig Keim-Oberfläche vorhanden ist, an die sich die Monomere, die vom GdF_3 -Zwischenprodukt in Lösung freigesetzt werden, anlagern können. Die freigesetzten Monomere können sich dann nur an andere GdF_3 -Partikel anlagern, sodass Ostwald-Reifung von GdF_3 der Hauptprozess der weiteren Reaktion ist. Zu vermuten ist also, dass bei dem hier verwendeten Syntheseverfahren ab LiGdF_4 ein Nukleationsproblem vorliegt und dies die Ursache der Grenze der Herstellung von LiSEF_4 -Partikeln bei $\text{SE} = \text{Gd}$ ist.

4.3.3 Problemlösung zur Herstellung der LiSEF₄-Partikel mit Seltenen Erden der Gruppe 2

Die Annahme des Nukleationsproblem des LiGdF₄ ist auch insofern plausibel als dass bereits aus der Literatur [82, 76, 78, 77, 220] bekannt ist, dass sich eine LiGdF₄-Schale auf vorgegebene Partikel eines isomorphen LiSEF₄-Materials aufwachsen lässt. Deshalb wurde versucht, das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Verfahren zur Umhüllung eines Kerns mit LiYF₄ auf LiGdF₄ zu übertragen.

Kernidee ist dabei das Phänomen der geringen Keimbildungsgeschwindigkeit des LiGdF₄-Schalenmaterials zu nutzen und das Schalenmaterial dadurch vollständig an die vorgelegten Keime (Kerne) anzulagern, ohne dass separate Schalen-Partikel gebildet werden. Dementsprechend wurden zunächst undotierte LiYF₄-Kern-Partikel nach der bekannten Methode synthetisiert, diese in einem Ölsäure/Octadecen-Gemisch mit LiF und Gd-Oleat als Schalenvorstufe versetzt und für 6 Stunden bei 300 °C erhitzt. Der weitere Syntheseablauf sowie die Aufreinigung erfolgten analog zu den zuvor beschriebenen Kern/Schale-Partikeln. Dies kann im Detail in 3.2.3 nachgelesen werden.

Um die Bildung des LiGdF₄-Kristallgitters zu bestätigen, wurde das Schalenmaterial zusätzlich mit 5 % Europium dotiert. Da das Lumineszenz-Spektrum von Eu³⁺-Ionen aus scharfen Emissionslinien besteht und die Aufspaltung sowie Intensität dieser Linien vom Kristallfeld an den Gitterplätzen abhängen, kann mit der Fluoreszenzspektroskopie zunächst die Anwesenheit von Europium im tetragonalen LiSEF₄-Gitter nachgewiesen werden. [221] Die Untersuchung der Anregungsspektren lässt darüber hinaus Schlüsse über mögliche Energieübertragungen zwischen Gd³⁺-Ionen und Eu³⁺-Ionen und damit über die direkte Nachbarschaft von Gd³⁺-Ionen im Kristallgitter zu. Durch die geringe Menge an Eu³⁺ änderte sich das Reaktionsverhalten nicht.

In Abbildung 4-28 b) und d) sind die XRD's der Kern/Schale-Partikel nach 6 Stunden Reaktionszeit bei 300 °C dargestellt. Diese zeigen, dass in Anwesenheit der LiYF₄-Kern-Partikel bereits nach 6 h keine andere Phase als die tetragonale LiSEF₄-Phase vorhanden ist. Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis ist ein erstes Indiz für das Vorhandensein von LiGdF₄, da die Röntgenabsorption von Cu K α -Strahlung durch Gd sehr stark ist, was zu einem hohen Signal-zu-Rausch-Verhältnis führt (s. 3.1.1).

Zudem deutet die Verschmälerung der Reflexe der Kern/Schale-Produkte (b) und d)) nach 6 Stunden Reaktionszeit im Vergleich zu den LiYF₄-Kernen (a) und c)) auf ein Wachstum der Partikel hin. Laut Debye-Scherrer-Gleichung nimmt die Größe der LiYF₄-Kern-Partikel von 12 nm bzw. 13 nm auf 20 nm bzw. 19 nm zu.

Dies lässt die Anlagerung des Schalenmaterials an die Kerne vermuten, und zwar sowohl im Falle des reinen Gd^{3+} -Systems als auch des Eu^{3+} -dotierten Materials.

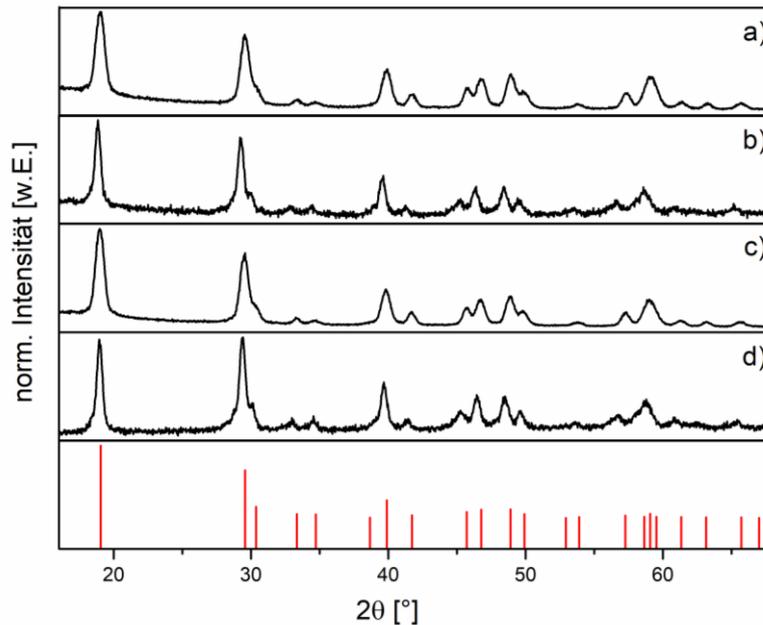


Abbildung 4-28 XRD's von a) und c) LiYF_4 -Kern-Partikeln und b) $\text{LiYF}_4/\text{LiGdF}_4$ -Kern/Schale-Partikeln sowie d) $\text{LiYF}_4/\text{LiGdF}_4:5\%\text{Eu}$ -Kern/Schale-Partikeln. Anhand der schmalere Reflexe der Kern/Schale-Partikel in b) und d) ist ein Wachstum von den Kern-Partikeln zu den Kern/Schale-Partikeln erkennbar, das mit der Debye-Scherrer-Gleichung von 12 nm (a) bzw. 13 nm (c) auf 20 nm (b) bzw. 19 nm (d) quantifiziert werden kann. Die Referenzdaten von LiYF_4 (ICSD-Nr.: 98-007-3709) sind in Rot dargestellt.

Die TEM-Aufnahmen im Folgenden (s. Abbildung 4-29) bestätigen ein Wachstum der LiYF_4 -Kern-Partikel sowohl bei der Umhüllung mit reinem LiGdF_4 als auch mit $\text{LiGdF}_4:\text{Eu}$. In beiden Fällen wurde die Partikelgröße sowohl längs als auch quer zur längsten Achse der quadratischen Bipyramiden gemessen. Die LiGdF_4 -Hülle erhöhte dennoch die mittlere Partikelgröße von 20 x 13 nm auf 26 x 24 nm und die $\text{LiGdF}_4:\text{Eu}$ -Hülle von 19 x 14 nm auf 30 x 24 nm.

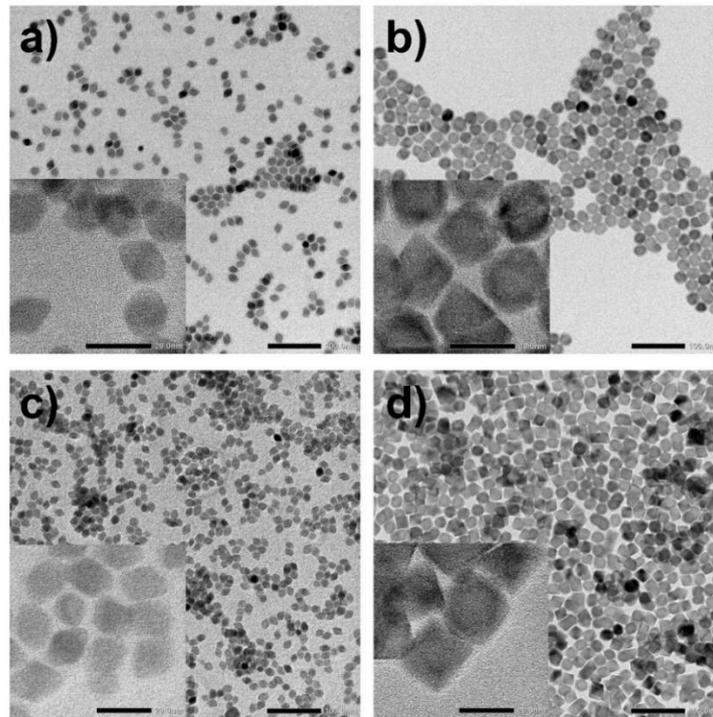


Abbildung 4-29 TEM-Aufnahmen von a) und c) LiYF_4 -Kern-Partikeln und b) $\text{LiYF}_4/\text{LiGdF}_4$ -Kern/Schale-Partikeln sowie d) $\text{LiYF}_4/\text{LiGdF}_4:5\%\text{Eu}$ -Kern/Schale-Partikeln. Ein Wachstum von $20 \times 13 \text{ nm}$ (a) und $19 \times 14 \text{ nm}$ (c) auf $26 \times 24 \text{ nm}$ (b)) und $30 \times 24 \text{ nm}$ (d)) hat von Kern- zu Kern/Schale-Partikeln stattgefunden. Die Aufnahmen deuten auf eine schmale Partikelgrößenverteilung hin. Diese ist jedoch, genauso wie der Größenzuwachs, weniger aussagekräftig, da die Ausrichtung der Partikel im Raum stark variiert, sodass die Identifizierung der Flächen der quadratischen Bipyramiden auf den TEM-Aufnahmen schwierig ist.

Die Partikelgrößenhistogramme in Abbildung 4-30 veranschaulichen das Wachstum, lassen jedoch keine Aussage über die Standardabweichung der Partikellänge und -breite vom Mittelwert zu, da die Ausrichtung der Partikel im Raum stark variiert. Für eine Auswertung war nicht ersichtlich, welche Flächen der quadratischen Bipyramiden auf den TEM-Aufnahmen zu erkennen sind.

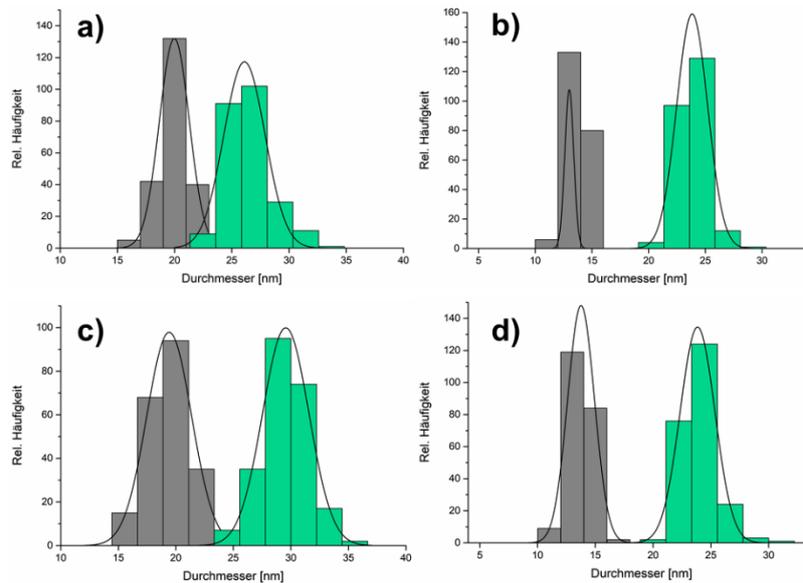


Abbildung 4-30 Die Partikelgrößenhistogramme der Längsseiten a) und c) und der Querseiten b) und d) der quadratischen Kern- und Kern/Schale-Bipyramiden zeigen ein Wachstum von den Kern- zu den Kern/Schale-Partikeln. In Grau dargestellt sind die Kern- und in Grün die Kern/Schale-Partikel. a) Eine Zunahme der Längsseiten von $20 \text{ nm} \pm 6,6 \%$ der LiYF_4 -Kern-Partikel auf $26 \text{ nm} \pm 6,9 \%$ der $\text{LiYF}_4/\text{LiGdF}_4$ -Kern/Schale-Partikel ist zu erkennen. b) Auch eine Zunahme der Querseiten dieser Partikel kann beobachtet werden, und zwar von $13 \text{ nm} \pm 3,0 \%$ auf $24 \text{ nm} \pm 5,6 \%$. c) Die Längsseiten der $\text{LiYF}_4/\text{LiGdF}_4:5\% \text{Eu}$ -Nanopartikel zeigen eine Länge von $30 \text{ nm} \pm 6,7 \%$ und damit ein Wachstum der $19 \text{ nm} \pm 10 \%$ LiYF_4 -Kerne um 11 nm . d) Auch die Querseiten zeigen ein Wachstum von $14 \text{ nm} \pm 8,3 \%$ der LiYF_4 -Kerne auf $24 \text{ nm} \pm 6,3 \%$ der Eu-dotierten $\text{LiYF}_4/\text{LiGdF}_4$ -Partikel. Da die 3D-Ausrichtung der Partikel stark variiert, lassen die Größenhistogramme sowie die Standardabweichungen lediglich eine Abschätzung des Größenzuwachses von Kern- zu Kern/Schale-Partikeln zu.

Dass das eingesetzte Schalenmaterial tatsächlich auf den zugegebenen LiYF_4 -Keimen in der Form von LiGdF_4 aufgewachsen ist, kann, wie bereits zuvor geschildert, bei dem dotierten Material mittels Europium-Spektroskopie bestätigt werden. In Abbildung 4-31 ist zunächst das Emissionsspektrum der $\text{LiYF}_4/\text{LiGdF}_4:\text{Eu}$ -Kern/Schale-Nanopartikel mit einer Anregungswellenlänge von 393 nm und den aus der Literatur zugeordneten Energieniveau-Übergängen dargestellt. ^[84] Die für Europium charakteristischen Übergänge von $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ und $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ bei 592 nm , 615 nm und 702 nm sind deutlich ausgeprägt. Bei 615 nm liegt der Hauptpeak mit der stärksten Intensität. Die Aufspaltung der Übergänge durch das Kristallfeld, dem das Eu^{3+} -Ion auf seinem Gitterplatz ausgesetzt ist, ist deutlich erkennbar.

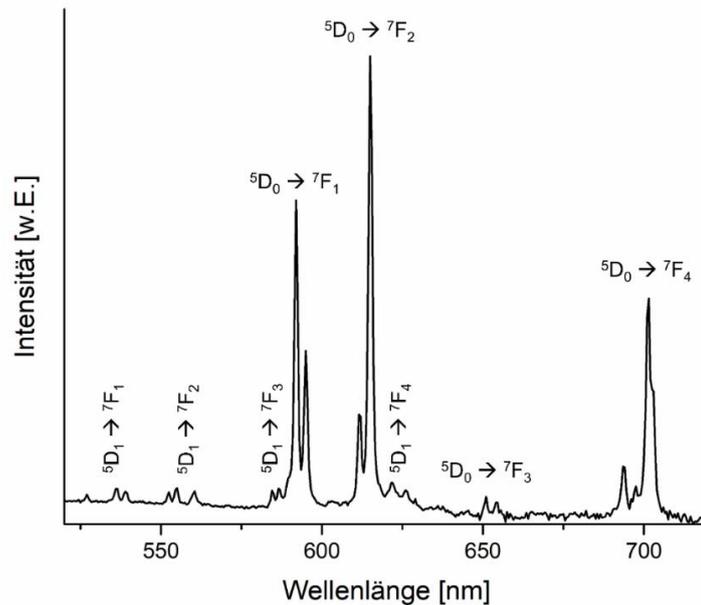


Abbildung 4-31 Emissionsspektrum von $\text{LiYF}_4/\text{LiGdF}_4:\text{Eu}$ -Kern/Schale-Nanopartikeln, aufgenommen mit einer Anregungswellenlänge von 393 nm, und den zugeordneten Energieniveaus der Übergänge. Der Anregungsspalt wurde auf 14 nm geöffnet und der Emissionsspalt auf 1 nm. Eine Integrationszeit von 2 s wurde eingestellt und eine Schrittweite von 0,5 nm. Die Peaks zeigen die für Europium typischen Übergänge und bestätigen damit die Integration von Europium in das $\text{LiYF}_4/\text{LiGdF}_4$ -Gitter (die Anregung mit der Wellenlänge von 311 nm ergab ein identisches Spektrum).

Da das Aufspaltungsmuster von der Punktsymmetrie des Gitterplatzes abhängt, wird das Spektrum in der folgenden Abbildung mit den Emissionsspektren eines $\text{Eu}:\text{YLF}$ -Einkristalls aus der Literatur verglichen. Das Spektrum des Einkristalls wurde jeweils getrennt für σ - und π -Polarisation des Eu^{3+} -Fluoreszenzlichtes aufgenommen. ^[222]

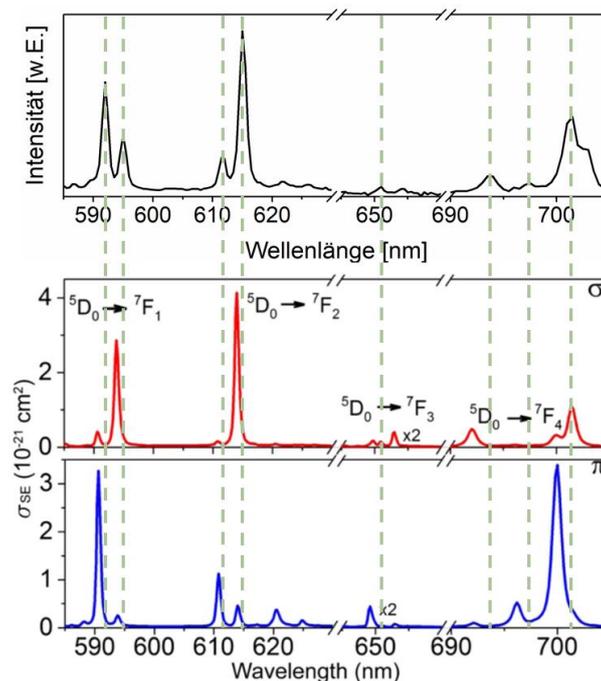


Abbildung 4-32 Emissionsspektren der $\text{LiYF}_4/\text{LiGdF}_4:5\%\text{Eu}$ -Kern/Schale-Nanopartikel (oben) im Vergleich zum Literaturspektrum der σ - bzw. π -polarisierten Emission von einem LiYF_4 (YLF):Eu-Einkristall (jeweils unten, in rot und blau). Die grün gestrichelten Linien verbinden die Emissionslinien der Eu-dotierten Partikel mit denen des Eu:YLF-Einkristalls aus der Literatur. Die Emissionsbanden der Kern/Schale-Partikel zeigen eine Superposition der σ - und π -Polarisationen des Fluoreszenzlichtes des Eu:YLF-Einkristalls. Damit kann der Einbau von Eu^{3+} -Ionen in das $\text{LiYF}_4/\text{LiGdF}_4$ -Gitter und die Integration auf S_4 -Gitterplätzen bestätigt werden. Die minimale Verschiebung der Linien beruht auf einer leichten Fehlkalibration des Monochromators. [222]

Es ist zu erkennen, dass die Emissionsbanden der $\text{LiYF}_4/\text{LiGdF}_4:\text{Eu}$ -Kern/Schale-Nanopartikel eine Superposition der σ - und π -Polarisationen des Fluoreszenzlichtes des Eu:YLF-Einkristalls darstellen. Das Spektrum der Nanopartikel zeigt eine Verschiebung von 1-2 nm gegenüber dem Literaturspektrum, die auf eine leichte Fehlkalibrierung des verwendeten Spektrometers zurückzuführen sein dürfte. Diese liegt aber nahe an der Spezifikationsgrenze des Gerätes.

Damit kann das Einfügen von Eu^{3+} -Ionen in ein tetragonales LiSEF_4 -Gitter und die Integration dieser Ionen auf die für dieses Material charakteristischen Gitterplätze mit S_4 -Symmetrie bestätigt werden.

Da bei 615 nm die intensivste Emissionsbande von Europium liegt, wurde ein Anregungsspektrum der $\text{LiYF}_4/\text{LiGdF}_4:\text{Eu}$ -Kern/Schale-Partikel bei dieser Emissionswellenlänge aufgenommen. In Abbildung 4-33 ist das Anregungsspektrum dargestellt, welches bei 393 nm und 311 nm die stärksten Absorptionslinien zeigt.

Für das Eu^{3+} -Ion ist ein Übergang bei 393 nm bekannt, jedoch nicht bei 311 nm. Trotzdem konnte die Anregung der Eu^{3+} -Ionen in dieser Arbeit sowohl über 393 nm als auch über 311 nm erfolgen und ergab ein identisches Emissionsspektrum.

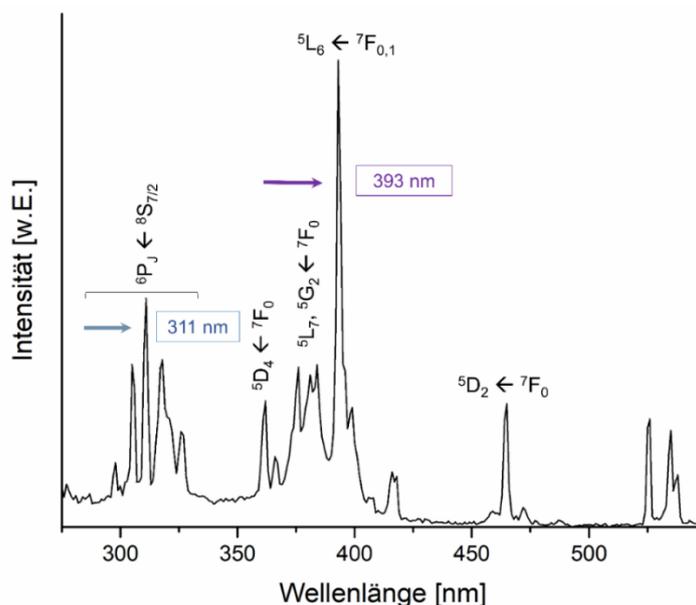


Abbildung 4-33 Anregungsspektrum von $\text{LiYF}_4/\text{LiGdF}_4:\text{Eu}$ -Kern/Schale-Nanopartikeln aufgenommen bei einer Emissionswellenlänge von 615 nm mit den zugeordneten Übergängen. Die Peaks um 311 nm können dem Gadolinium zugeordnet werden und die Peaks ab 350 nm dem Europium. Die Peaks bei 311 nm und 393 nm zeigen die höchste Intensität und dienen daher jeweils als Anregungswellenlängen. Das Spektrum wurde bei einer Emissionsspaltbreite von 10 nm und einer Anregungsspaltbreite von 1 nm aufgenommen. Die Integrationszeit betrug 0,1 s und der Kanten-Filter OG 570, den alle Wellenlängen über 570 nm passieren können, wurde verwendet.

Im Folgenden (Abbildung 4-34) ist ein Eu^{3+} -Anregungsspektrum von $\text{LiYF}_4:\text{Eu}$ aus der Literatur dargestellt. Dies weist ebenfalls einen Anregungspeak bei 393 nm auf, jedoch keinen bei 311 nm. Diese Beobachtung legt die Vermutung nahe, dass mit einer Anregung von 311 nm in das $\text{LiYF}_4/\text{LiGdF}_4:\text{Eu}(5\%)$ -System zunächst Gd^{3+} -Ionen angeregt werden, die anschließend die Energie auf benachbarte Eu^{3+} -Ionen übertragen, sodass die charakteristischen Europium-Emissionsbanden entstehen.

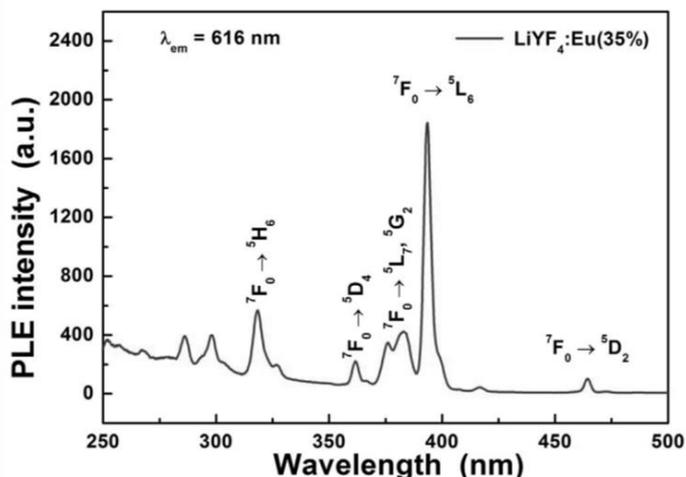


Abbildung 4-34 Anregungsspektrum von $\text{LiYF}_4:\text{Eu}(35\%)$ -Nanopartikeln mit den zugeordneten Übergängen aus der Literatur, bei einer Emissionswellenlänge von 615 nm aufgenommen. Das Spektrum zeigt keine Linie bei 311 nm, da das Material kein Gd^{3+} enthält. [84]

Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit dem sogenannten Dieke-Diagramm (s. Abbildung 4-35), das die unterschiedlichen Terme der 4f-Elektronen dreiwertiger Lanthanoide darstellt. Es zeigt zum einen die 6P_J -Energieniveaus von Gd^{3+} -Ionen bei 311 nm (ca. 32.000 cm^{-1}) und zum anderen, dass Eu^{3+} -Ionen in diesem Bereich keine Energieniveaus aufweisen. Damit ist eine Anregung bei 311 nm nur vom ${}^8S_{7/2}$ -Energieniveau in die 6P_J -Energieniveaus der Gd^{3+} -Ionen möglich und eine anschließende Phononen-unterstützte Energieübertragung auf die benachbarten Europium-Ionen, sodass das charakteristische Europium-Emissionsspektrum entsteht. Dieser Sachverhalt bestätigt den Einbau von Eu^{3+} in das $LiGdF_4$ -Gitter. Indirekt wird damit auch die Bildung einer $LiGdF_4$ -Schale um die $LiYF_4$ -Kern-Partikel bestätigt, da die Größe der $LiYF_4$ -Kerne zunimmt. Außerdem wird im XRD nur die tetragonale $LiSEF_4$ -Phase beobachtet, aber keine Reflexe von GdF_3 , wie in Abwesenheit von $LiYF_4$ -Kernen.

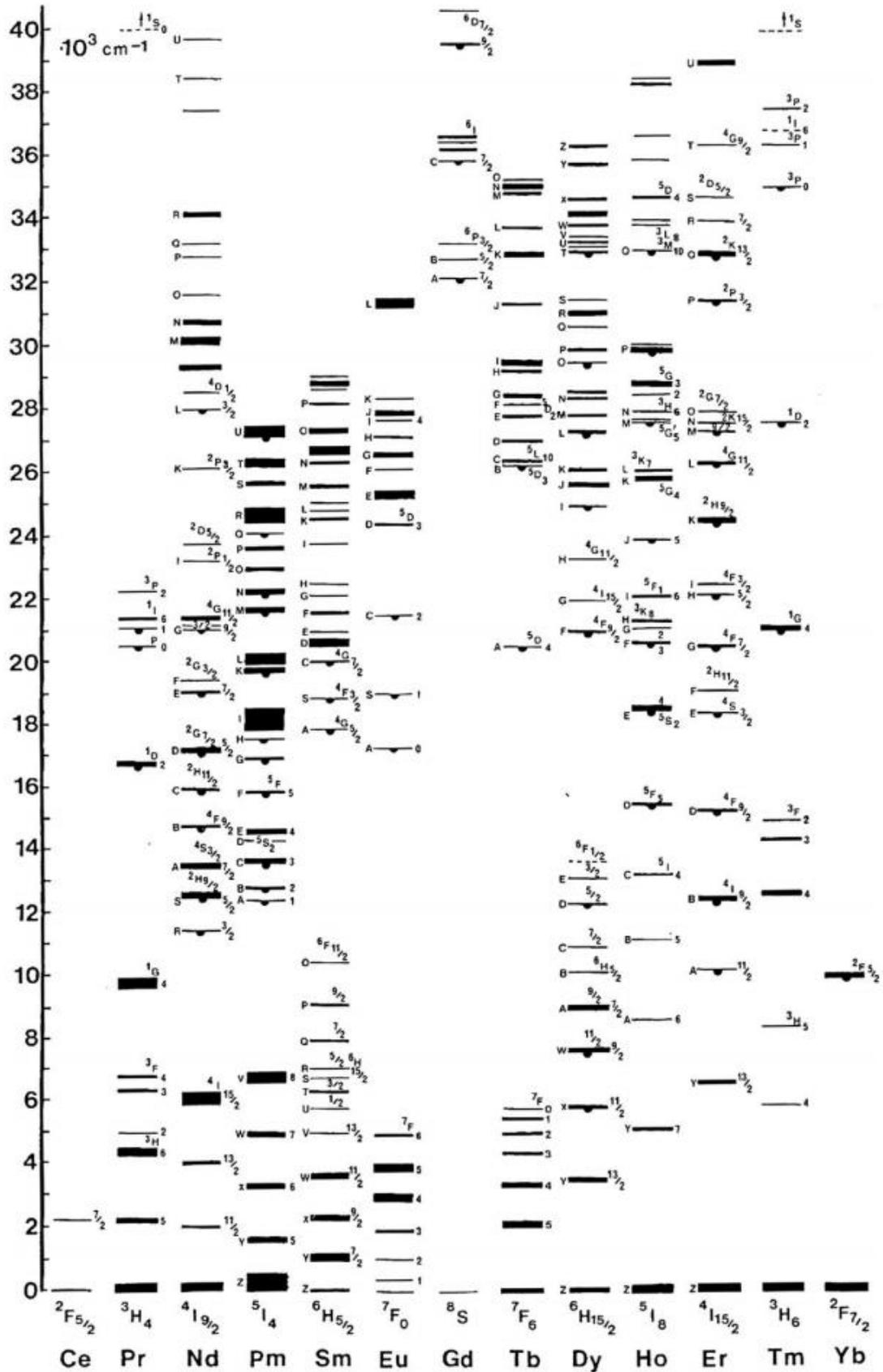


Abbildung 4-35 Dieke-Diagramm – 4f-Energieniveaus der dreiwertigen Lanthanoid-Ionen von Ce³⁺(4f¹) bis Yb³⁺(4f¹³) in LaF₃. Die Niveaus sind mit Termensymbolen oder Großbuchstaben (für einige höhere Ebenen) beschriftet (entnommen aus [223]).

Zum Abschluss werden zur Veranschaulichung in Abbildung 4-36 die detaillierten Energieniveaus von Gd^{3+} und Eu^{3+} gezeigt, sowie die daraus resultierenden Emissionen und die mögliche Energie-Übertragung von Gadolinium- auf Europium-Ionen.

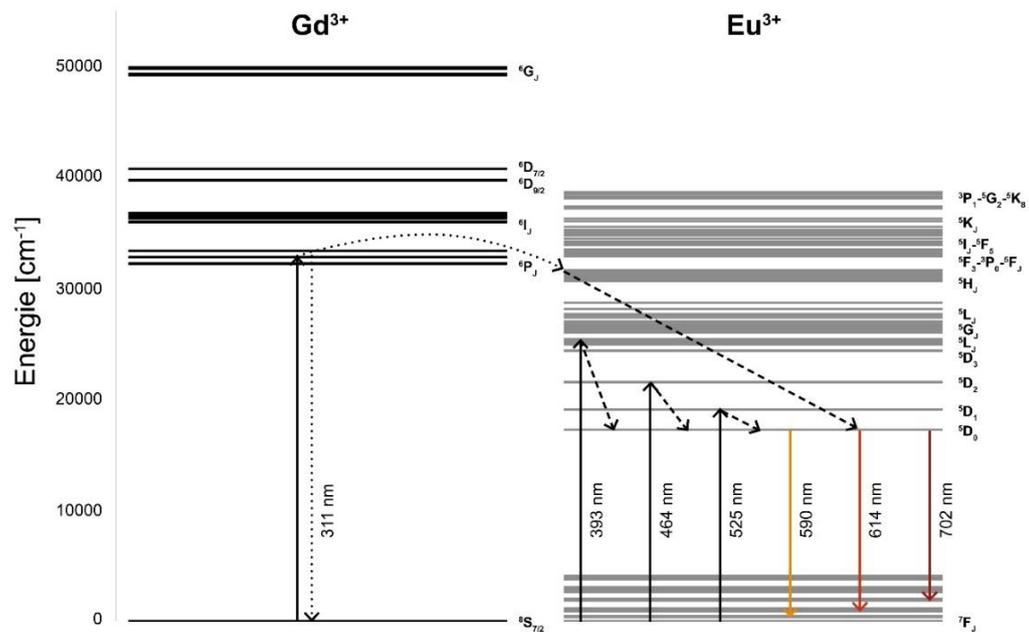


Abbildung 4-36 Energieniveaudiagramme von Gadolinium (grün) und Europium (blau) mit den jeweiligen Term-Bezeichnungen nach Russel-Saunders. Gadolinium kann mit 311 nm vom ⁸S_{7/2}-Energieniveau auf die ⁶P_J-Energienivaus angeregt werden und seine Energie auf das Europium übertragen, sodass Europium Emissionen bei 590 nm, 614 nm und 702 nm zeigt. Zusätzlich kann Europium direkt mit 393 nm angeregt werden und dieselben Emissionen werden erhalten (Werte entnommen aus [224]).

Die Ergebnisse zeigen, dass letztendlich nanokristallines Eu^{3+} -dotiertes $LiGdF_4$ synthetisiert werden konnte, allerdings nur als Umhüllung von $LiYF_4$ -Kern-Partikeln. Immerhin bestehen diese Kern/Schale-Partikel aber zu 7/8 oder 87,5 % aus $LiGdF_4:Eu$ und haben eine Größe von deutlich unter 40 nm.

4.4 Elektrochromer Gradientenfilter auf Basis von ATO- und TiO₂-Nanopartikeln

Im Rahmen des BMBF-Projektes: „Aktiv steuerbare elektrochrome Gradientenfilter für die Anwendung in optischen Bildaufnahmesystemen“ wurde untersucht, ob sich aktiv steuerbare Gradientenfilter auf Basis von nanoporösen elektrochromen Dünnschichtmaterialien realisieren lassen.

Das Projekt wurde in Kooperation mit der TU Kaiserslautern (Dr. Alexander Hein und Prof. Dr. Oesterschulze), der Druckfirma Saueressig GmbH und Co. KG in Vreden (Gerald Jenke, Renate Warmers und Roman Stoll), dem Fraunhofer Institut CAN in Hamburg (Christoph Gimmler und Rajesh Komban) und der Jos. Schneider Optische Werke GmbH in Bad Kreuznach (Schneider-Kreuznach; Dipl. Phys. Michael Haag-Pichl) durchgeführt.

Für die Koordination des Projektes und die Beurteilung der Bildqualität war Schneider-Kreuznach zuständig. In Kaiserslautern wurden elektrochemische Messungen durchgeführt und der elektrochrome Gradientenfilter gefertigt. Die Saueressig GmbH und Co. KG entwickelte einen Druckzylinder, um die entsprechenden Nanopartikel-Pasten für die Herstellung der nanoporösen elektrochromen Dünnschichtelektroden auf Glassubstraten zu verdrucken. Am Fraunhofer Institut CAN wurden TiO₂-Nanopartikel sowie -pasten für einen Tiefdruck entsprechend entwickelt, um eine der beiden Dünnschichtelektroden herzustellen.

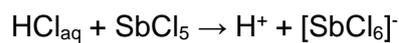
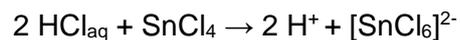
Die Universität Osnabrück (Arbeitsgruppe Prof. Dr. Walder und Arbeitsgruppe Prof. Dr. Haase) war für das Teilvorhaben: „Synthese von elektrochemisch schaltbaren organischen Farbstoffen sowie von ATO-Nanopartikelsuspensionen und -pasten zur Herstellung nanoporöser Dünnschichtelektroden“ verantwortlich.

Die Synthese von kolloidalen antimondotierten Zinndioxid-Nanopartikeln (ATO, SnO₂:Sb), sowie von Pasten aus solchen Partikeln, mit denen die Herstellung von nanoporösen ATO-Schichten möglich ist, war Teil der hier vorliegenden Arbeit und soll deshalb im Folgenden vorgestellt werden.

4.4.1 Synthese von ATO-Nanopartikeln über Chlorid- und Hydroxo-Ausgangsverbindungen

ATO-Nanopartikel können über zwei verschiedene Synthesewege entweder aus Chlorid- oder aus Hydroxo-Ausgangsverbindungen hergestellt werden. [203, 225–227, 167, 141, 204]

Für den Syntheseweg über die Chlorid-Ausgangsverbindungen im Folgenden „Chlorid-Synthese“ genannt, wurden zunächst Zinntetrachlorid und Antimonpentachlorid in Salzsäure gelöst:



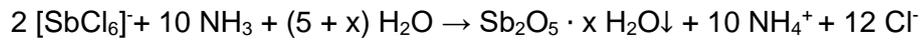
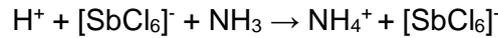
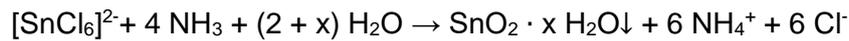
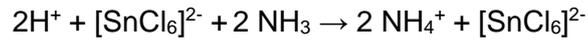
Dies führte zu einer klaren, gelblichen und rauchenden Lösung (Abbildung 4-37 links).



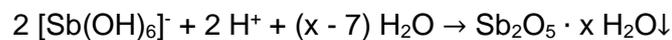
Abbildung 4-37 Reaktionslösungen während der Chlorid-Syntheseroute. Links: Die Zugabe der Ausgangsverbindungen SnCl_4 und SbCl_5 in HCl führen zu einer klaren, gelblichen (und rauchenden) Lösung. Rechts: Durch die Zugabe von Ammoniakwasser (bzw. Säuren bei der Hydroxo-Syntheseroute) werden das Zinn und das Antimon als SnO_2 - bzw. Sb_2O_5 -Hydrate ausgefällt.

Die entstandene Lösung aus Hexachlorostannat ($[\text{SnCl}_6]^{2-}$) bzw. antimonat ($[\text{SbCl}_6]^-$) wurde im weiteren Verlauf der Synthese mit Ammoniak versetzt, um das Zinn bzw. das Antimon als SnO_2 - bzw. Sb_2O_5 -Hydrat zu fällen.

Dabei entstand eine viskose, weiße Suspension, wie in Abbildung 4-37 rechts ersichtlich. Im Folgenden werden beide Fällungen anhand von Reaktionsgleichungen dargestellt:



Für den zweiten Syntheseweg, im Folgenden „Hydroxo-Synthese“ genannt, wurden $\text{K}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$ und $\text{KSb}(\text{OH})_6$ in verdünnter Kalilauge (0,25 mol/L) gelöst. Anschließend wurde die alkalische Lösung mit Säure versetzt. Dies führte zum Ausfällen von SnO_2 - bzw. Sb_2O_5 -Hydraten, sodass eine weiße, viskose Suspension erhalten wurde (s. Abbildung 4-37 rechts):



Bei der Hydroxo-Syntheseroute war der Einsatz unterschiedlicher Säuren möglich. Somit konnte das Gegenion (Anion) variiert werden und dessen Einfluss auf den Reaktionsverlauf bzw. die Eigenschaft der Partikel oder Pasten untersucht werden.

In den oben angegebenen Reaktionsgleichungen wurden das Zinn und das Antimon getrennt betrachtet. Röntgenographisch lässt sich im Niederschlag aber kein Sb_2O_5 oder $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ nachweisen. Vermutlich entsteht durch den Einbau von Antimon in das Kristallgitter des Zinndioxids bei beiden Synthesewegen das Mischoxid $\text{Sn}_{1-y}\text{Sb}_y\text{O}_{2[1-y]+2,5[y]} \cdot x \text{H}_2\text{O}$, welches nach dem Auflösen der Klammern auch als $\text{Sn}_{1-y}\text{Sb}_y\text{O}_{2+0,5y} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ geschrieben werden kann. Dabei handelt es sich um die zuvor gezeigte viskose, weiße Nanopartikel-Suspension.

Anschließend wurde die Suspension auf 95 °C erhitzt, um einen vollständigen Umsatz der Ausgangsverbindungen zu erreichen. Dabei wird wohl auch im Feststoff gebundenes Wasser anteilig freigesetzt.³

³ Der frische, weiße und viskose Zinndioxid-Hydrat-Niederschlag ($\text{SnO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O} \downarrow$), der in beiden Syntheseverfahren entstanden ist, wurde früher „α-Zinnsäure“ genannt und ist in Säure und Base löslich. Durch eine Behandlung mit Temperatur, wurde das Wasser anteilig entfernt und die gealterten, wasserarmen Niederschläge als „β-Zinnsäure“ deklariert, die unlöslich ist. [228–230]

Das Wasser ist vermutlich sowohl als OH⁻-Gruppen im Kristallgitter eingebettet als auch an der Partikeloberfläche gebunden. Hierbei gilt es zu beachten, dass SnO₂ · x H₂O auch der Formel SnO_{2-x}(OH)_{2x} entspricht.

Wie weiter unten in den XRD's (Abbildung 4-39) dargestellt, zeigt sowohl der autoklavierte als auch der nicht autoklavierte Niederschlag bereits die Rutilstruktur des SnO₂, allerdings mit sehr geringer Größe der kristallinen Domänen. Dass der Niederschlag tatsächlich aus Nanopartikeln besteht, lässt sich durch Zugabe von Base zeigen.

So entstand nach dem Abschluss der Synthese mit beiden Ausgangsverbindungen durch Peptisation der Partikel mit der organischen Base DBU (s. 3.2.6) eine farblose und klare, kolloidale Lösung. Diese führt offenbar zu einer Deprotonierung der Partikeloberfläche und damit zur Entstehung einer negativen Oberflächenladung, die zu einer räumlichen Trennung der Partikel im Lösemittel führt. Die farblose und klare kolloidale Partikel-Lösung wurde daraufhin im Autoklaven bei 200 °C für 5 Stunden behandelt. Durch N₂-Atmosphäre und die organische Base konnten reduzierende Bedingungen geschaffen werden. Diese bewirkten eine formale Entfernung der überschüssigen Sauerstoffatome (-O_[0,5y] oder -y/2 O₂) aus dem Kristallgitter und die Bildung des n-dotierten Materials ATO. In ATO bewegen sich Elektronen frei im Leitungsband (LB), deren Ladung durch Sb⁵⁺ kompensiert wird. Daraus resultiert folgende formale Summenformel: Sn_{1-y}Sb_yO₂:y e⁻_{LB} oder SnO₂:Sb, die im weiteren Verlauf als ATO bezeichnet wird. ^[142]

Beide Synthesen konnten gut durchgeführt werden. Die Hydroxo-Synthese war jedoch leichter handhabbar, weniger zeitaufwändig und bot die Möglichkeit der Variation des Anions durch den Einsatz verschiedener Säuren. Am geeignetsten erwies sich eine Sb-Dotierungskonzentration von 5 %.

Sowohl mit Chlorid- als auch mit Hydroxo-Ausgangsverbindungen (mit HCl als Säure) wurden ca. 3-5 nm kleine ATO-Nanopartikel erhalten.

Dies kann anhand der TEM-Aufnahme in Abbildung 4-38 bereits erahnt werden, ist jedoch schwer exakt zu identifizieren, da sich die Partikel beim Eintrocknen der kolloidalen Lösung auf dem TEM-Probenträger zusammenlagern. Das lässt sich nicht vermeiden, da die Partikel in polaren Lösungsmitteln durch die organische Base lediglich elektrostatisch stabilisiert sind und keine langkettigen organischen Liganden an der Partikeloberfläche tragen. Diese können daher nicht als Abstandhalter im Hochvakuum des TEM's dienen.

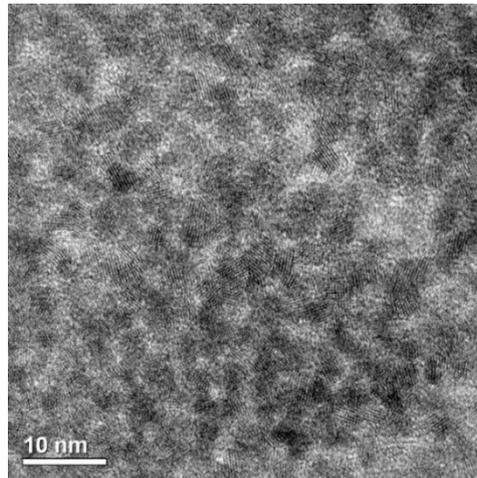


Abbildung 4-38 TEM-Aufnahme von ca. 5 nm kleinen $\text{SnO}_2\text{:Sb(5\%)}$ -Nanopartikeln. Die Partikel lagern sich zusammen, da sie keine langkettigen unpolaren Liganden an der Oberfläche tragen, sondern in polaren Lösungsmitteln elektrostatisch stabilisiert werden. Dadurch liegen bei Verdunstung des Lösungsmittels die Partikel auf dem TEM-Probensträger ohne Abstand vor.

Das XRD bestätigt die Entstehung von ATO-Nanopartikeln, die in einem tetragonalen Rutil-Gitter kristallisieren, wie anhand von Abbildung 4-39 a) zu erkennen. Die Partikel wurden, wie bereits zuvor geschildert, im Autoklaven behandelt, um formal Sauerstoffatome aus dem Gitter zu entfernen und so zu n-dotierten Partikeln zu gelangen. Bei diesen Partikeln wird die durch den Einbau von Antimon (Sb) entstandene positive Überschussladung im Gitter durch freie Elektronen im Leitungsband ausgeglichen. Anhand des XRD's in Abbildung 4-39 b) ist zu erkennen, dass die tetragonale Phase der ATO-Partikel nach dem Erhitzen auf 200 °C im Autoklaven erhalten bleibt.

Die hohe Temperatur führte lediglich zu einem schwachen Wachstum der Partikel, das durch eine geringfügige Verschmälerung der Reflexe deutlich wird. Mit der Debye-Scherrer-Gleichung kann ein Partikelwachstum von 3 nm (vor der Behandlung im Autoklaven) auf 5 nm (nach der Behandlung im Autoklaven) berechnet werden.

Das Fehlen von zusätzlichen Reflexen von Sb-Verbindungen steht im Einklang mit einem Einbau von Sb in das SnO_2 -Gitter.

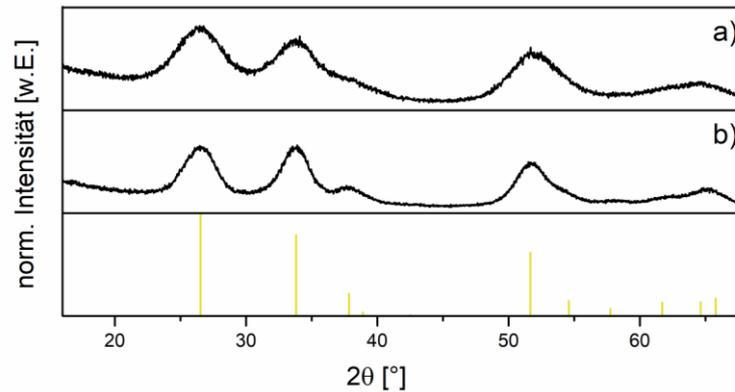


Abbildung 4-39 XRD's von tetragonalem SnO₂ mit 5%iger Sb-Dotierung. a) Partikel nach Beendigung der Synthese und vor dem Autoklavieren mit einer Größe von 3 nm nach der Debye-Scherrer-Gleichung. b) Partikel nach dem Autoklavieren, das zu einem geringen Wachstum von 3 nm auf 5 nm führt (mit der Debye-Scherrer-Gleichung errechnet), anhand der schmalen Reflexe zu erkennen. Die Referenzdaten von SnO₂ (ICSD-Nr.: 98-064-7470) sind in Gelb dargestellt.

Die mittels Dynamischer Lichtstreuung (DLS) ermittelten schmalen Partikelgrößenverteilungen der Partikel in kolloidaler Lösung (Abbildung 4-40) deuten darauf hin, dass durch die Behandlung im Autoklaven keine Agglomeration der Partikel stattgefunden hat. Die DLS-Werte zeigen auch nur ein schwaches Wachstum der Partikel von 5 nm auf 6 nm. Die Größen weichen von den XRD-Ergebnissen ab, da durch das DLS nicht die Größe der kristallinen Domänen sondern der hydrodynamische Durchmesser ermittelt wird. Die geringe Größe und schmale Größenverteilung lässt darauf schließen, dass die 3-5 nm kleinen ATO-Nanopartikel in Lösung kolloidal stabil sind.

Das ermittelte Zeta-Potential von ca. -40 mV bestätigt eine ausreichend negativ geladene Partikeloberfläche, die notwendig ist, um kolloidal stabile ATO-Nanopartikel-Lösungen zu erhalten.

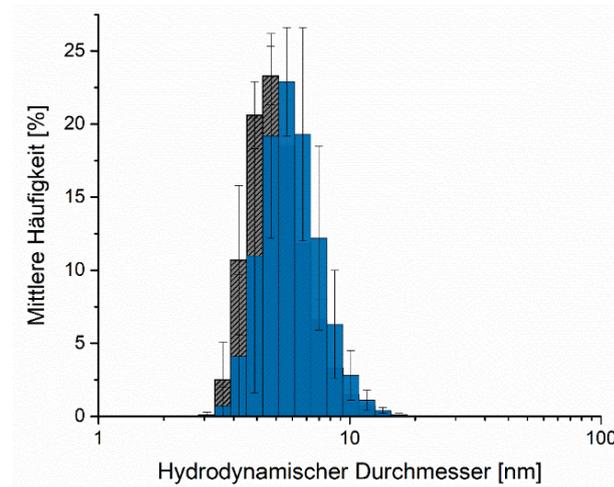


Abbildung 4-40 Hydrodynamischer Durchmesser von SnO₂:5%Sb-Partikeln mittels Dynamischer Lichtstreuung (DLS) ermittelt. Partikel direkt nach der Synthese (in grau, gestreift) mit durchschnittlich 5 nm zeigen durch das Autoklavieren ein Wachstum auf durchschnittlich 6 nm (in blau). Die hydrodynamische Hülle der Partikel wird anhand der 1-3 nm größeren Größe im Vergleich zu den nach Debye-Scherrer bestimmten Größen deutlich.

Sowohl die ausreichende Stabilisierung als auch die geringe Größe der Partikel von ca. 3-5 nm führen zu einer klaren kolloidalen Lösung ohne erkennbare Lichtstreuung, wie in Abbildung 4-41 links ersichtlich. Damit sind erste Anforderungen des Projektes an nichtstreuende Nanopartikel mit einer Größe von < 10 nm erfüllt worden.

Durch das Erhitzen der Partikel im Autoklaven veränderte sich die klare, farblose Lösung zu einer klaren, blauen Lösung, die rechts in der Abbildung dargestellt ist.

Da bei undotierten SnO₂-Partikeln keine dauerhafte Farbänderung dieser Art zu beobachten ist, wird offenbar erst unter diesen Bedingungen im Autoklaven das Antimon so in das SnO₂-Gitter integriert, dass ein n-leitendes Oxid entsteht. Dessen Elektronen können sich frei im Kristallgitter bewegen und unter Lichtanregung kollektiv oszillieren, was zu einer Absorptionsbande im roten Spektralbereich und IR-Bereich führt und damit im Sichtbaren eine blaue Farbe zeigt. Das Ereignis wird als Plasmonen-Absorption bezeichnet. ^[141, 142]



Abbildung 4-41 Kolloidale Lösungen von $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ -Nanopartikeln. Links: Eine klare, farblose Lösung direkt nach der Synthese. Rechts: Eine klare, blaue Lösung nach der Behandlung im Autoklaven. Die Plasmonen-Absorption im IR-Bereich führt zu der Blaufärbung des Kolloids. ^[141, 142]

Die Untersuchung der blauen und farblosen kolloidalen Lösungen mit der Absorptionsspektroskopie gibt quantitativ Aufschluss über das Absorptionsverhalten. In Abbildung 4-42 sind Absorptionsspektren von mit Sb dotierten SnO_2 -Partikel-Lösungen sowie im Vergleich undotierten SnO_2 -Partikel-Lösungen dargestellt. Beide zeigen eine steile Absorptionskurve im UV-Bereich, was auf die Bandkante des SnO_2 -Materials zurückzuführen ist. Zudem ist ein starker Anstieg der Absorption der dotierten SnO_2 (ATO)-Partikel (blaue Linie) im IR-Bereich zu erkennen. Die undotierten SnO_2 -Partikel (gelb gestrichelte Linie) zeigen keine weitere Absorption, was darauf hindeutet, dass keine freien Elektronen im Leitungsband vorhanden sind. Damit kann also die Plasmonen-Absorption der Sb-dotierten Nanopartikel verifiziert werden. ^[142]

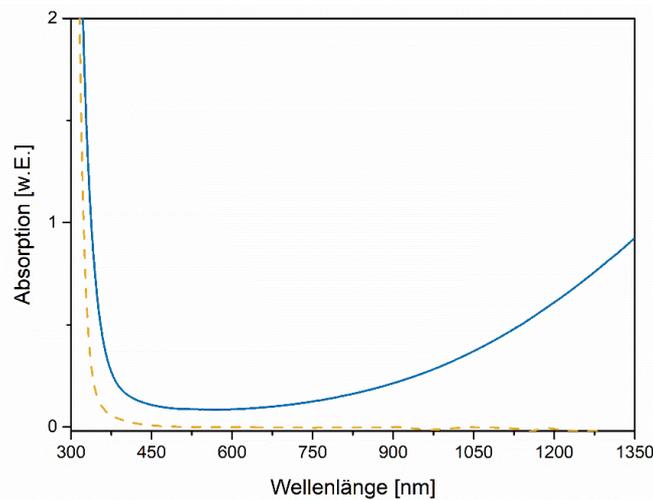


Abbildung 4-42 Absorptionsspektren von undotiertem SnO₂ (gelbe gestrichelte Linie) und von mit Sb dotiertem SnO₂ (blaue durchgezogene Linie). Der Anstieg der Absorption im IR-Bereich ist auf die kollektive Oszillation der freien Elektronen im Kristallgitter zurückzuführen, die die erfolgreiche n-Dotierung des SnO₂-Gitters bestätigt und die die sogenannte Plasmonen-Absorption hervorruft. ^[142]

Zusammenfassend kann die gelungene n-Dotierung von Sb⁵⁺ in das SnO₂-Gitter bestätigt werden. Die Synthese von ATO-Nanopartikeln war sowohl mit den Chlorid-Ausgangsverbindungen über Fällung mit Ammoniak als auch mit den Hydroxo-Ausgangsverbindungen über Fällung mit Salzsäure erfolgreich.

Wie bereits zuvor erwähnt, konnten in der Hydroxo-Synthese weitere Säuren zum Einsatz kommen, um das Gegenion (Anion) zu variieren. Dies wurde im Rahmen der Bachelorarbeit von Paula Niemeyer näher untersucht, die im Rahmen dieser Promotion betreut wurde.

In der Chlorid-Synthese ist notwendigerweise Cl⁻ als Anion vorhanden. Bei der Hydroxo-Synthese können die Anionen jedoch durch die Verwendung unterschiedlicher Säuren (z.B. H₂SO₄, HNO₃, CH₃COOH) variiert werden. Wie in 3.1.3 beschrieben, sind geladene Partikel in einer Dispersion sowohl von negativ als auch positiv geladenen Ionen umgeben.

Im Folgenden wird beispielhaft die Hydroxo-Synthese mit dem Einsatz von Schwefelsäure beleuchtet. Der Verlauf der Synthese war nahezu identisch zu der Synthese mit Salzsäure.

Wie anhand der Breite der Reflexe der XRD's in Abbildung 4-43 zu erkennen, kann die Entstehung von 3 nm kleinen ATO-Nanopartikeln, die im tetragonalen Kristallsystem kristallisieren, genauso wie bei der Herstellung mit Salzsäure verifiziert werden. Durch das Erhitzen im Autoklaven wachsen die Partikel auf eine Größe von 4 nm und die tetragonale Kristallphase bleibt erhalten.

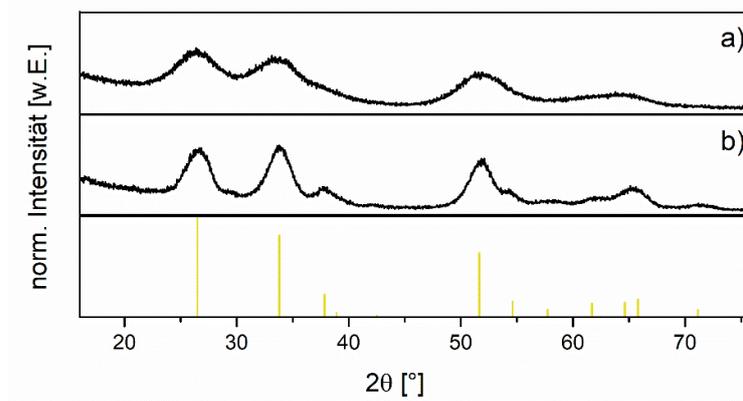


Abbildung 4-43 XRD's von ATO-Nanopartikeln, die über die Hydroxo-Synthese hergestellt wurden, jedoch mit Schwefelsäure statt Salzsäure. a) 3 nm ATO-Partikel vor der Behandlung im Autoklaven, die auf b) 4 nm nach der Behandlung im Autoklaven gewachsen sind. Die Referenzdaten von tetragonalem SnO₂ sind in Gelb dargestellt (ICSD-Nr.: 98-064-7470).

Die mit Schwefelsäure synthetisierten Partikel zeigen in Lösung mit einem Zeta-Potential von -33 mV eine ähnliche Stabilisierung wie die Partikel zuvor, sodass auch mit Schwefelsäure die Herstellung von kolloidal stabilen Lösungen möglich ist.

Die Stabilisierung der Partikel ist jedoch nicht nur in Lösung wichtig, sondern auch in Pasten, die für die Herstellung von Nanopartikel-Schichten als Elektroden des elektrochromen Filters benötigt werden. Eine Zusammenlagerung der Partikel kann die Viskosität der Paste sowie die Homogenität der Schicht und die Qualität des Filters am Ende beeinflussen.

Durch die Möglichkeiten der verschiedenen Syntheserouten und die erfolgreiche Variation der Anionen war die Grundlage gelegt, um ATO-Pasten herstellen zu können.

4.4.2 ATO-Pasten und ATO-Schichten

Die erfolgreich hergestellten ATO-Partikel wurden im weiteren Verlauf des Projektes in verschiedenen Pasten verarbeitet, um transparente, leitfähige und nanoporöse Schichten für Dünnschicht-Elektroden zur Fertigung eines elektrochromen Gradientenfilters im Rahmen des BMBF-Projektes zu generieren.

Die in Wasser gelösten ATO-Nanopartikel wurden zunächst über einen Lösungsmittelaustausch in der Ultrafiltrationszelle in Ethanol überführt. Diese ATO-Nanopartikel wurden daraufhin nach einem modifizierten Rezept nach Cho ^[205] (s. 3.2.7 für Details) mit dem organischen hochsiedenden Lösungsmittel Terpeneol und dem Polymer Ethylcellulose, der letztendlich für eine poröse Struktur der Schicht sorgt, versetzt. Am Rotationsverdampfer wurden die leicht flüchtigen Lösungsmittel bei 60 °C und unter Vakuum entfernt und das Gemisch noch für eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Das Resultat war eine homogene, viskose und leicht blau/grüne Paste mit Terpeneol als Hauptbestandteil. Durch Variation der Partikelkonzentration, konnte die gewünschte Viskosität der Paste eingestellt werden. In Abbildung 4-44 sind zwei verschiedene Pasten mit unterschiedlichen Viskositäten dargestellt. Die viskosere Paste auf der rechten Seite lässt sich durch den an der Wand haftenden Pasten-Rückstand nach dem Schütteln des Gefäßes erkennen.



Abbildung 4-44 Verschiedene Pasten mit unterschiedlichen Viskositäten, die für den jeweiligen Gebrauch als Rakel- oder Druckpaste eingestellt wurden. Links eine Paste mit geringerer Viskosität für den Druckprozess. Die Paste hat sich nach dem Schütteln des Gefäßes schnell wieder am Boden abgesetzt. Rechts eine Paste mit höherer Viskosität für den Rakelprozess, was anhand der noch am Glasgefäß haftenden Pasten-Rückstände nach vorherigem Schütteln zu erkennen ist.

Für die Herstellung von gleichmäßigen Schichten mittels verschiedener Auftragungsprozesse wie dem Rakeln und dem Drucken, spielt die Viskosität der Paste eine wichtige Rolle.

Zu Beginn wurde der sogenannte Rakel-Prozess angewendet. Hier war eine höhere Viskosität der Paste nötig, um diese homogen auf dem Glassubstrat verteilen zu können. In Abbildung 4-45 ist dieser Prozess schematisch dargestellt.

Eine Schablone (in dieser Arbeit zwei Tesafilmstreifen) wird auf einem Glassubstrat befestigt und die gewünschte Paste über das Abrollen eines Glasstabes gleichmäßig darauf verteilt.

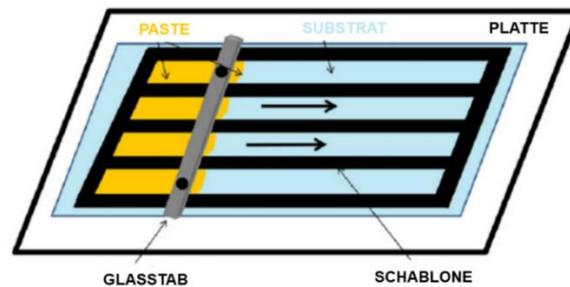


Abbildung 4-45 Der Rakel-Prozess. Eine Schablone wird auf einem Substrat befestigt und mittels eines über die Schablone rollenden Glasstabes kann die Paste gleichmäßig auf dem Glassubstrat verteilt werden. ^[231]

Ziel der Schichten-Herstellung innerhalb des BMBF-Projektes war jedoch die Nutzung einer passenden Tiefdruck-Vorrichtung der Firma Saueressig GmbH aus Vreden, um die Pasten auf die Glassubstrate drucken zu können. Der in Vreden entwickelte Aufbau ist in Abbildung 4-46 gezeigt.

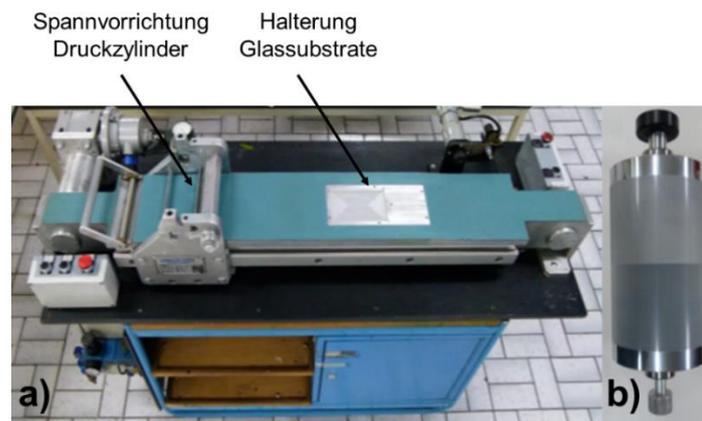


Abbildung 4-46 Aufbau der Tiefdruck-Vorrichtung für das Drucken der Pasten auf Glassubstraten von der Saueressig GmbH in Vreden. a) Druckmaschine mit der Spannvorrichtung für den Druckzylinder und der Halterung für die Glassubstrate. Die Maschine lässt sich elektrisch bedienen und die Paste aus dem Druckzylinder wird automatisch auf dem Glassubstrat entleert. b) Druckzylinder mit Vertiefungen (sogenannten Näpfchen) (Aufnahme durch Kooperationspartner des BMBF-Projektes, Saueressig GmbH und Co. KG, Vreden).

Nach der Schicht-Herstellung mittels Rakeln oder Drucken wurden die Schichten bei 450 °C für 1 Stunde im Ofen behandelt, um die organischen Bestandteile der Paste (Terpineol und Ethylcellulose) zu entfernen. So entstand ein leitfähiges und nanoporöses Nanopartikelnetzwerk, das die Grundlage für den elektrochromen Gradientenfilter bildet. Dieses transparente Netzwerk mit einer Schichtdicke von ca. 1,3 µm ist in Abbildung 4-47 dargestellt.

Aufgrund der Plasmonen-Absorption der freien Elektronen ist eine leicht bläuliche Eigenfärbung zu erkennen. ^[142] Durch diese leichte Blaufärbung lässt sich zwar schnell die gelungene Integration des Antimons in das SnO₂-Gitter identifizieren, jedoch führt diese auch zu einer Abnahme der Schicht-Transparenz, die ein wichtiges Qualitätskriterium für den Gradientenfilter im Rahmen des BMBF-Projektes darstellt.

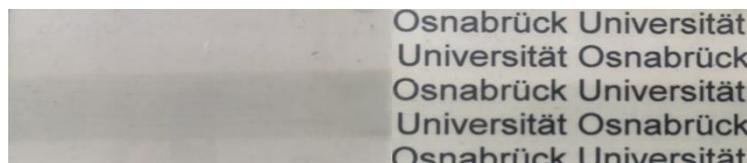


Abbildung 4-47 Schichten nach dem Ausheizen bei 450 °C für 1 Stunde mit einer Schichtdicke von ~ 1,3 µm zeigen hohe Transparenzen. Links in grau/blau dargestellt die Schicht ohne beschrifteten Hintergrund, rechts mit beschriftetem Hintergrund, wo die hohe Transparenz gut erkennbar ist.

Das Grundprinzip des Gradientenfilters basiert auf der Nutzung des elektrochromen Effekts. Elektrochrome Moleküle können über die Einstellung eines geeigneten Potentials ihr Absorptionsverhalten ändern, indem gezielt Redox-Prozesse stattfinden. Um diesen Effekt nutzen zu können und die Schaltgeschwindigkeit des Filters (Geschwindigkeit der unterschiedlichen Redox-Prozesse) zu erhöhen, werden elektrochrome Moleküle (auch Elektrochromophore genannt) über eine chemische Ankergruppe an die zuvor dargestellte transparente, nanoporöse Nanopartikel-Schicht gekoppelt. Die Schicht befindet sich auf einem ITO-beschichteten Glassubstrat und fungiert später als Elektrode.

In der folgenden Abbildung ist die nanoporöse Elektrode mit der Verankerung der Elektrochromophoren veranschaulicht.

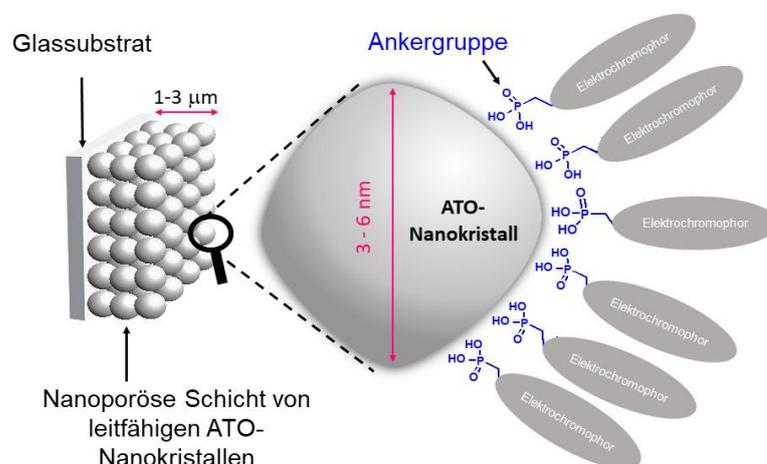


Abbildung 4-48 Schematischer Aufbau einer nanoporösen Schicht von leitfähigen ATO-Nanokristallen auf einem Glassubstrat mit der Verankerung von Elektrochromophoren. Die Schichtdicke der ATO-Nanokristalle ist variabel einstellbar, zwischen ca. 2 und 4 µm. Mit einer Lupe ist ein ATO-Nanokristall mit einer Größe von 3-6 nm vergrößert dargestellt, an den die Elektrochromophore über eine Phosphonat-Ankergruppe angebracht sind. Die Elektrochromophore können durch die Veränderung des Elektroden-Potentials einen Redox-Prozess durchlaufen und damit ihre Molekülstruktur und Farbigkeit verändern (Erstellung von Dr. Marius Ciobanu, ehem. Universität Osnabrück).

Die geringe Größe der Nanopartikel sowie die Porosität der Schicht führen zu einer großen inneren Oberfläche, an die eine große Anzahl an Elektrochromophoren gekoppelt werden kann. Die ATO-Schicht wurde dazu mit einem phosphonierten Triarylamin (TAA-P) modifiziert. Durch elektrochemische Oxidation dimerisieren zwei TAA-P-Moleküle, wodurch die elektrochromophore Gruppe Tetraphenylbenzidine (TPB) entsteht. Die Farbe des TPB's kann in Abhängigkeit des elektrochemischen Potentials gezielt variiert werden. In Abbildung 4-49 ist die Strukturformel von TPB sowie der stattfindende Redox-Prozess mit dem einhergehenden Farbwechsel dargestellt. Wird ein positives Potential eingestellt, so wird das TPB oxidiert und kann über einen zweistufigen Oxidationsprozess die Farbe von farblos zu rot und dann weiter zu grün wechseln. [232]

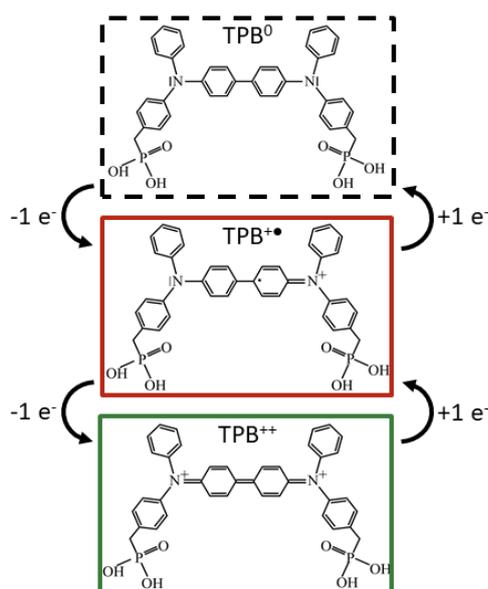


Abbildung 4-49 Der elektrochrome Farbstoff TPB (Tetraphenylbenzidine), der an das ATO gekoppelt wird. Durch das Einstellen unterschiedlicher Potentiale kann das TPB reduziert und oxidiert werden. Im neutralen Zustand erscheint das TPB farblos. Gibt das TPB ein Elektron ab, indem ein positives Potential eingestellt wird, so erscheint es Rot, werden zwei Elektronen abgegeben, so nimmt es die Farbe Grün an. Der Prozess ist reversibel (Erstellung von Kooperationspartner des BMBF-Projektes, Dr. Alexander Hein, TU Kaiserslautern). [232]

Dieser elektrochrome Effekt des TPB's führt spektral aufgelöst zu dem in Abbildung 4-50 gezeigten Absorptionsverhalten der ATO-Elektrode.

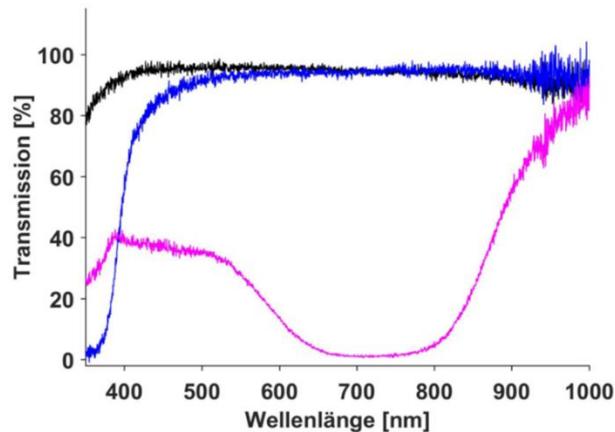


Abbildung 4-50 Transmissionsspektren der mit TPB-Elektrochromophoren gekoppelten ATO-Elektrode in Abhängigkeit des eingestellten Potentials. In schwarz dargestellt ist die Transmission der reinen ATO-Schicht, in blau dargestellt die Transmission der ATO-Schicht mit aufgebrachtem Farbstoff im reduzierten Zustand bei einem Potential von 0 V. Beide zeigen eine hohe Transmission. In Magenta dargestellt ist die deutlich geringere Transmission der ATO-Schicht mit dem Farbstoff im oxidierten Zustand bei einem Potential von 1,3 V. Dementsprechend konnte ein hoher Kontrast erreicht werden (Messung und Erstellung von Kooperationspartner des BMBF-Projektes, Jonas Klein, Universität Osnabrück).

Die reine ATO-Elektrode zeigt auch spektral eine hohe Transmission (Schwarze Kurve), wie bereits mit bloßem Auge in Abbildung 4-47 zu erkennen war. Durch das Aufbringen des TPB-Elektrochromophoren im reduzierten Zustand verändert sich die Transmission kaum (Blaue Kurve). Beim Anlegen einer Spannung von +1,3 V (gegen Ag/AgCl als Referenzelektrode), wird das Potential am TPB ins Positive verändert und das Elektrochromophor kann über zwei Stufen oxidiert werden. Dadurch verändert sich die Molekülstruktur und damit auch das Absorptionsverhalten, sodass die Moleküle rot bzw. grün werden. Dadurch nimmt die Transmission stark ab (Magentafarbene Kurve).

Die Anforderungen an die Elektrode sind, wie bereits zuvor angedeutet, sowohl eine hinreichende Transparenz als auch ein hoher Kontrast zwischen gefärbtem und ungefärbtem Zustand durch das Anbringen von möglichst vielen Elektrochromophoren.

Dickere Elektroden-Schichten führen zu einer noch höheren Anzahl von Elektrochromophoren, jedoch auch zu einer sinkenden Transparenz, da die ATO-Schicht aufgrund der Plasmonen-Absorption bereits eine leichte Eigenfärbung aufweist. Eine hohe Transparenz ist für einen Kamerafilter von großer Bedeutung.

Dementsprechend besteht eine weitere Herausforderung darin, einen Kompromiss aus einer hinreichenden Transparenz und einem hohen Kontrast zu finden.

Weiterführende Arbeiten im Rahmen des BMBF-Projektes hinsichtlich der zusätzlichen Komponenten und der endgültigen Fertigung des elektrochromen Gradientenfilter-Bauelements, wurden am Fraunhofer Institut CAN in Hamburg und an der Technischen Universität in Kaiserslautern durchgeführt.

4.4.3 Weiterführende Verwendung im BMBF-Projekt: elektrochromes Gradientenfilter-Bauelement

Mit der Fertigung des Gradientenfilters aus den verschiedenen Komponenten hat sich vor allem die Technische Universität Kaiserslautern beschäftigt. Details dazu sind in der Dissertation von Alexander Hein nachzulesen.

Ein elektrochromer Gradientenfilter kann durch ein Elektroden-System, das in einer elektrochemischen Zelle integriert ist und an dem durch unterschiedliche Potential-Einstellungen Redox-Prozesse der Elektrochromophore ablaufen, über Bildaufnahmesysteme unterschiedliche Bildausschnitte mit gewünschten Graustufen abdunkeln. Das Grundprinzip basiert, wie bereits geschildert, auf der Nutzung des elektrochromen Effektes. Um einen möglichst hohen Kontrast zu generieren, wird eine große Anzahl von Elektrochromophoren benötigt. Diese können an die große innere Oberfläche der nanoporösen Nanopartikelnetzwerke gekoppelt werden. Als poröse Materialien wurden nanoporöse Schichten von ATO- und TiO₂-Nanopartikeln verwendet.

Dabei wurden, wie bereits in den Kapiteln zuvor beschrieben, die ATO-Nanopartikel an der Universität Osnabrück hergestellt und die entsprechenden Rakel- und Druck-Pasten entwickelt, wohingegen die TiO₂-Nanopartikel und -pasten vom Projektpartner Fraunhofer Institut CAN in Hamburg hergestellt wurden.

Die Nanopartikel-Pasten wurden dann jeweils auf den transparenten und gut leitfähigen ITO (Zinndotiertes Indiumoxid)-beschichteten Glassubstraten über den Rakel- oder Druckprozess aufgetragen. Die erhaltenen Schichten sahen mit beiden Nanopartikel-Grundlagen ähnlich aus, wie bereits in Abbildung 4-47 anhand der ATO-Schicht gezeigt.

An die ATO-Nanopartikel wurde daraufhin, wie bereits zuvor geschildert, das TPB-Elektrochromophor gekoppelt, das eine rote und/oder grüne Farbe aufweisen kann. Um das Absorptionsverhalten des TPB's annähernd zu vervollständigen und einen möglichst grauen Farbverlauf des Filters zu generieren, wurden an die TiO₂-Nanopartikel weitere Elektrochromophore angebracht.

Für diese Anwendung erwies sich das Elektrochromophor Vio als am geeignetsten. Die zugehörige Molekülstruktur mit dem möglichen Farbverhalten ist in Abhängigkeit seines Redox-Prozesses in Abbildung 4-51 dargestellt.

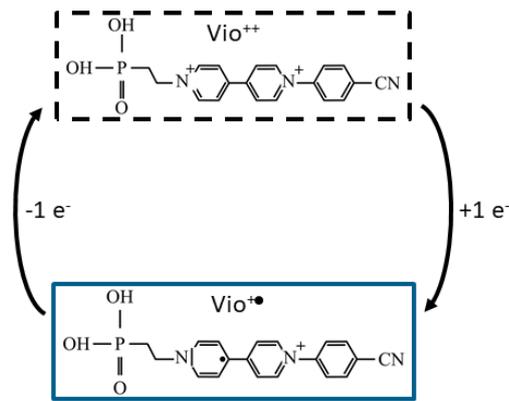


Abbildung 4-51 Strukturformel und Redox-Prozess des Elektrochromophoren Vio, das an TiO_2 gekoppelt wird. Das Vio liegt im zweifach positiv geladenen Zustand transparent vor und kann bei der Einstellung eines negativen Potentials durch die Aufnahme eines Elektrons (Reduktion) die blaue Farbe zeigen. Dieser Prozess ist reversibel. Durch unterschiedliche Potential-Einstellungen lassen sich die beiden Farbzustände beliebig variieren (Erstellung von Kooperationspartner des BMBF-Projektes, Dr. Alexander Hein, TU Kaiserslautern).

Das Elektrochromophor Vio kann durch das Einstellen eines negativen Potentials reduziert (Aufnahme eines Elektrons) werden und dadurch einen Farbwechsel von Farblos zu Blau durchlaufen. TPB hingegen benötigt ein positives Potential, um seine Farbe zu verändern.

Aufgrund ihrer unterschiedlichen Elektrochromie-Eigenschaften konnte daher das ATO/TPB-System im Kamera-Filter als Rückelektrode (hier Gegenelektrode, anodisch färbende Elektrode) und das TiO_2/Vio -System als Frontelektrode (hier Arbeitselektrode, kathodisch färbende Elektrode) verwendet werden, um mit Absorptionsbanden im Grünen, Blauen und Roten einen annähernden Grauverlauf zu generieren. Neben dem Transport von Elektronen zwischen den beiden Elektroden muss außerdem eine ionische Leitfähigkeit gewährleistet sein. Dazu wurde das Volumen zwischen den beiden separierten Elektroden mit einer 1 M LiClO_4 -Propylencarbonat-Lösung als Elektrolyt ausgefüllt. Abschließend wurde das Gradientenfilter-Bauelement mit einem Klebstoff versiegelt.

In der folgenden Abbildung ist der schematische Aufbau des elektrochromen Graufilter-Bauelements des BMBF-Projektes dargestellt:

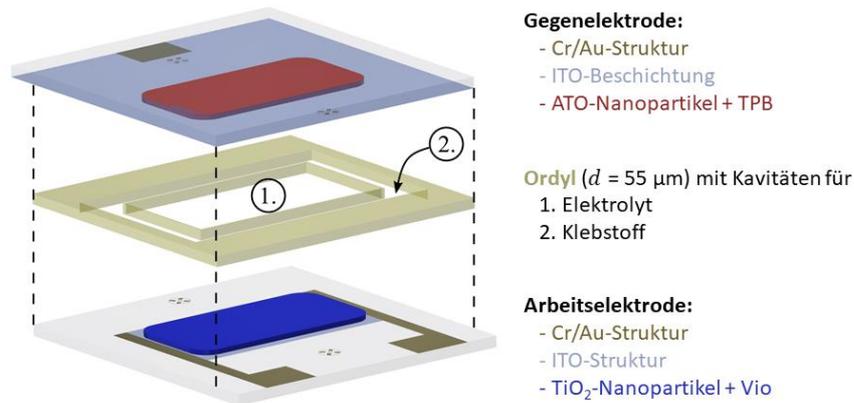


Abbildung 4-52 Schematischer Aufbau des elektrochromen Graufilter-Bauelements. Sowohl an der Arbeits- als auch an der Gegenelektrode befinden sich Chrom/Gold-Strukturen für den elektrischen Kontakt. Die Gegenelektrode besteht aus ATO-Nanopartikeln, die auf einem ITO-Glassubstrat aufgebracht sind. Die Arbeitselektrode besteht aus TiO_2 -Nanopartikeln, die ebenfalls auf einem ITO-Glassubstrat aufgebracht sind. Zwischen den beiden Elektroden befindet sich eine sogenannte Ordyl-Schicht, die Kavitäten für den Elektrolyten und den Klebstoff bietet. Als Elektrolyt wird eine 1 M Lösung aus LiClO_4 in Propylencarbonat verwendet. Mit dem Klebstoff wird das Bauelement versiegelt (Erstellung von Kooperationspartner des BMBF-Projektes, Dr. Alexander Hein, TU Kaiserslautern).

Foto's des realen elektrochromen Filters mit der Rückelektrode ATO/TPB und der Frontelektrode TiO_2/Vio , der durch die Ansteuerung der beiden Elektroden mit verschiedenen Spannungen unterschiedliche Kontraste aufweisen konnte, sind in Abbildung 4-53 gezeigt. ^[233]

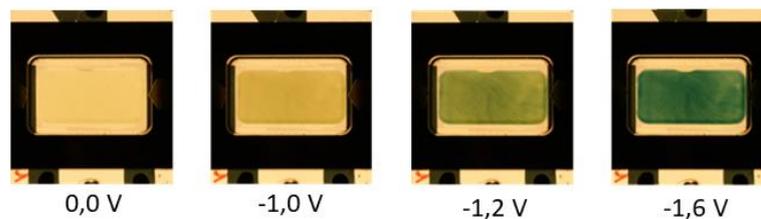


Abbildung 4-53 Elektrochromer Filter mit ATO/TPB als Rückelektrode und TiO_2/Vio als Frontelektrode, der durch die Veränderung der von außen angelegten Spannung zwischen farblos, gelblich, grün und grün/blau geschaltet werden kann (Messung und Erstellung von Kooperationspartner des BMBF-Projektes, Dr. Alexander Hein, TU Kaiserslautern).

Schlussendlich konnten der Bau- und der Tiefdruckprozess so weit entwickelt werden, dass durch einen 6-fachen Druck homogene, transparente, leitfähige und nanoporöse Schichten mit einer Schichtdicke von $2 \mu\text{m}$ für die ATO-Schicht und $2,8 \mu\text{m}$ für die TiO_2 -Schicht erhalten werden konnten, um einen elektrochromen Filter mit einem Gradienten zu generieren. Dieser Filter konnte über mehrere Elektroden angesteuert werden, sodass der Farbverlauf in zwei Dimensionen variiert werden konnte.

In Abbildung 4-54 ist dieser elektrochrome Gradientenfilter, basierend auf gedruckten Schichten, im Vergleich zu einem Gradientenfilter, basierend auf gerakelten Schichten, mit Dicken von $2,5\ \mu\text{m}$ für die ATO- und $9\ \mu\text{m}$ für die TiO_2 -Schicht, gezeigt. [234, 235]

Zu erkennen ist, dass beide Filter eine ähnliche Homogenität und Transparenz aufweisen. Der Filter mit gerakelten Schichten zeigt eine grünliche Färbung und einen stärkeren Kontrast als die bläuliche Färbung des Filters mit gedruckten Schichten. Der stärkere Kontrast lässt sich auf eine größere Dicke der Schichten zurückführen. Die Farbigekeit weist noch nicht den idealen Grauverlauf auf, sodass dort in Zukunft noch Optimierungsbedarf besteht.

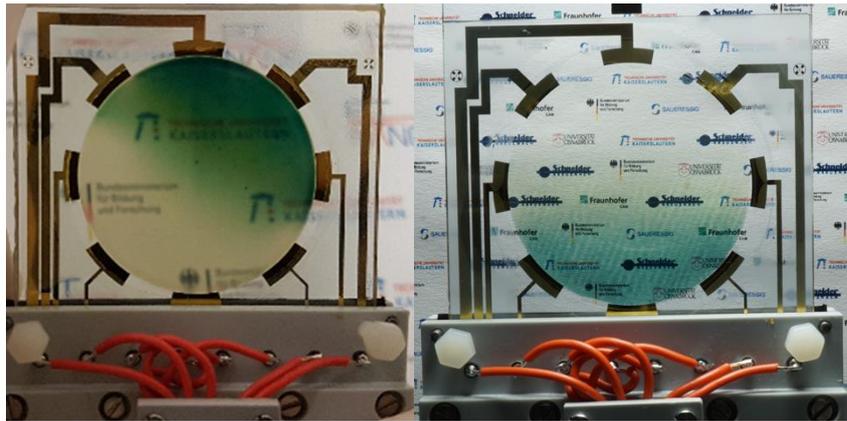


Abbildung 4-54 Elektrochromer Gradientenfilter basierend auf gerakelten und gedruckten Schichten in zwei Dimensionen, beim Ansteuern mehrerer Elektroden im Vergleich. Links: der Filter mit gerakelten Schichten zeigt eine grüne und dunklere Färbung. Rechts: der Filter mit gedruckten Schichten zeigt im Vergleich eine blaue und hellere Färbung. Beide Filter zeigen ähnliche Homogenitäten und Transparenz, jedoch ist der Kontrast des Filters mit gerakelten Schichten etwas höher, was auf die dickeren Schichten zurückzuführen ist (Messung und Erstellung von Kooperationspartner des BMBF-Projektes, Dr. Alexander Hein, TU Kaiserslautern). [234, 235]

Schlussfolgernd ist jedoch zu sagen, dass die Herstellung eines schaltbaren elektrochromen Gradientenfilters basierend auf sowohl gerakelten als auch gedruckten Schichten innerhalb des BMBF-Projektes mit einem hinreichenden Kontrast und schnellen Schaltzeiten gelungen ist.

5 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Doktorarbeit wurden mit unterschiedlichen Ionen dotierte Nanokristalle untersucht. Zum einen wurden lanthanoid-dotierte LiYF_4 -Nanokristalle sowie Nanokristalle weiterer LiSEF_4 -Materialien ($\text{SE} = \text{Gd-Lu}$) und zum anderen Nanopartikel aus antimondotiertem Zinndioxid, einem n-leitenden Oxid, analysiert. Ein zentrales Ergebnis des ersten Teils war die Synthese von $\text{LiYF}_4:\text{Yb}/\text{LiYF}_4$ -Kern/Schale-Nanokristallen, die eine Zerfallszeit der Yb^{3+} -Emission aufweisen, die Czochralski-Laserkristallen von $\text{LiYF}_4:\text{Yb}$ sehr ähnlich ist. Kern/Schale-Partikel, die mit Er^{3+} co-dotiert sind, zeigen eine ähnliche Zerfallskinetik der roten und grünen Emissionsbande wie Einkristalle von LiYF_4 , die die gleichen Dotierungskonzentrationen enthalten. Diese Ergebnisse bestätigen die hohe Qualität des im Rahmen der Arbeit entwickelten, neuen Kern/Schale-Syntheseverfahrens. Die lange Lebensdauer der angeregten Dotierungsionen deutet auf eine sehr geringe Defekt-Dichte in den Kern/Schale-Partikeln und eine effiziente Abschirmung der ca. 20 nm großen Partikel-Kerne durch die inerte Schale von ca. 5 nm Dicke hin.

Die geringe Defekt-Dichte und die effiziente Abschirmung der Kern-Partikel wurde durch die Einführung zweier wichtiger Modifikationen in zuvor verwendete Synthese-Routen erreicht: Es wurde eine neue Methode zur Herstellung der LiYF_4 -Schale entwickelt, die auf einer Reaktion mit sehr geringer Tendenz, separate neue Partikel aus reinem Schalenmaterial zu bilden, basiert. Dadurch wird nicht nur sichergestellt, dass der überwiegende Teil des Schalenvorläufers mit den Kern-Partikeln reagiert, sondern auch, dass die Schale mit einer einfachen Aufheizmethode hergestellt werden kann, ohne dass eine Vorläuferlösung langsam hinzugefügt werden muss. Durch die Verwendung von wasserfreien Seltenerdacetaten und wasserfreiem Lithiumacetat sowie durch die Trocknung des Ölsäure/Octadecen-Lösungsmittelgemisches bei höheren Temperaturen, konnte die Wahrscheinlichkeit verringert werden, OH^- in das Fluoridgitter zu integrieren. Weitere Untersuchungen der Synthese zeigten, dass LiYF_4 nicht das erste Produkt war, das während dieser Reaktion gebildet wurde, sondern zunächst Seltenerdtrifluorid entstand. Dieses konnte nach einer Reaktionszeit von 2 Stunden mit LiF zu LiSEF_4 umgesetzt werden.

Die Co-Dotierung der LiYF_4 -Kern-Partikel mit Yb^{3+} und Er^{3+} führte zu einer Energieübertragung von Yb^{3+} auf Er^{3+} und einer Upconversion-Emission der Partikel. Absolute Messungen der von der Anregungsleistungsdichte abhängigen Upconversion-Quantenausbeuten (ϕ_{UC}) zeigen mit 1,25 % den bisher höchsten Wert für $\text{LiYF}_4:18\%\text{Yb},2\%\text{Er}/\text{LiYF}_4$ -Kern/Schale-Nanokristalle kleiner Größe und ohne zusätzliche Dotierungsionen.

Trotz der effizienten Oberflächenabschirmung, die durch zeitaufgelöste Lumineszenzmessungen bestätigt wird, sind die Werte im Vergleich zur Quantenausbeute des mikrokristallinen $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ -Upconversion-Phosphorpulvers etwa eine Größenordnung kleiner. Es wird davon ausgegangen, dass LiYF_4 die ungeordnete Struktur von $\beta\text{-NaYF}_4$ fehlt, die vermutlich der Hauptgrund für die hohe Upconversion-Effizienz von $\beta\text{-NaYF}_4$ ist.

Da die LiYF_4 -Partikel im TEM eine schmale Partikelgrößenverteilung zeigen, wurde versucht, diese über einen längeren Zeitraum zu Überkristallen, sogenannte kolloidale Kristalle, auskristallisieren zu lassen. Die Partikel wurden dafür in Xylol gelöst und in einem geschlossenen Gefäß in einer Ethanol-Atmosphäre für mehrere Monate aufbewahrt. Das Ergebnis war Feststoff, in dem die Nanopartikel große geordnete Domänen bilden. Anhand der REM-Aufnahmen kann bereits die Entstehung dieser Domänen erkannt werden. Die Bildung von Überkristallen wurde darüber hinaus mit der sogenannten SAXS-Methode qualitativ bestätigt. Die Auswertung der SAXS-Aufnahmen zeigt, dass die einzelnen Nanopartikel in einem fcc-Gitter ähnlich einer dichten Kugelpackung kristallisieren. Durch die Analyse des Gitters konnte eine Größe von 19,8 nm für die Einheitszelle bestimmt werden. Dies entspricht einer Flächendiagonalen von 9,8 nm des Quadrates der Bipyramide der Nanopartikel in den TEM-Aufnahmen. Die eigenständige Kristallisation der Nanopartikel und damit die Bildung von Überkristallen, bestätigt die hohe Qualität der Nanopartikel hinsichtlich ihrer schmalen Partikelgrößenverteilung und hohen Form-Homogenität.

Die Herstellung weiterer LiSEF_4 -Gitter mit den Seltenen Erden (SE) = Lu-Tb erforderte Modifikationen der bekannten Kern-Synthesemethode, die spezifisch auf die verwendeten Seltenerd-Elemente angepasst werden mussten. Alle LiSEF_4 -Nanopartikel kristallisieren im tetragonalen Kristallsystem und zeigen eine quadratisch bipyramidale Morphologie.

Die Größe innerhalb der Seltenen Erden-Reihe von LiLuF_4 bis LiHoF_4 nimmt nach 2-stündiger Synthese bei 300 °C systematisch mit steigendem Ionenradius von 11 nm auf 18 nm zu. Für SE = Dy verlief die Synthese nach der Standardmethode unter der Bildung von DyF_3 -Partikeln neben LiDyF_4 -Partikeln jedoch unvollständig.

Noch weniger erfolgreich verläuft die Standardmethode bei LiSEF_4 -Partikeln der leichteren Lanthanoide SE = Dy, Tb und Gd. Einen ersten Erfolg brachte die Erhöhung der Reaktionszeit von 2 Stunden auf 18 Stunden bei 300 °C. Dadurch konnte für SE = Dy die reine LiDyF_4 -Phase erhalten werden. Laut XRD-Auswertung haben die LiDyF_4 -Partikel überraschend große Abmessungen von ca. 70 nm.

Um die Reihe der Seltenerd-Elemente weiter zu untersuchen, wurde die Synthese analog für SE = Tb mit der angepassten Reaktionszeit von 18 Stunden durchgeführt. Trotz der langen Reaktionszeit wird beobachtet, dass mit steigendem Ionenradius der SE-Ionen die Bildung von LiSEF₄ immer schwieriger wird. Offenbar ist die Integration des kleinen Li⁺-Ions in das LiSEF₄-Gitter mit zunehmender Größe des Seltenerdions erschwert. Die LiTbF₄-Partikel zeigten zwar ein ähnliches Reaktionsverhalten wie die LiDyF₄-Partikel, jedoch entstanden noch größere Nanokristalle, die laut XRD ca. 120 nm groß waren. Es fand somit nochmals ein deutlicher Anstieg der Partikelgröße im Vergleich zum Dy statt. Kleine charakteristische Reflexe des Trifluorids, dem Zwischenprodukt der Reaktion, führten zu der Annahme, dass auch eine Reaktionszeit von 18 Stunden nicht für einen vollständigen Umsatz sorgt. Diese Annahme wird durch den Verlauf der Synthese von LiGdF₄-Partikeln weiter gestützt.

Die Ergebnisse dieser Partikel zeigten, dass es auch nach 18 Stunden nicht möglich war, LiGdF₄-Partikel zu erhalten. Stattdessen wurden ausschließlich GdF₃-Partikel erhalten. Keime aus LiGdF₄ entstehen offenbar nicht oder nur mit verschwindend geringer Keimbildungsgeschwindigkeit.

Allgemein gilt, dass Systeme mit einer hohen Keimbildungsgeschwindigkeit viele Keime bilden, die zu vielen kleinen Nanopartikeln führen. Für Systeme mit einer geringen Keimbildungsgeschwindigkeit gilt wiederum, dass nur sehr wenige Keime gebildet werden, die dann zu sehr wenigen großen Nanopartikeln wachsen. [219]

Der Anstieg der Partikelgröße in Abhängigkeit des Ionenradius zeigt, dass die Keimbildungsgeschwindigkeit von LiLuF₄ bis LiTbF₄ stark abnimmt. Bei LiGdF₄ wird die Keimbildungsgeschwindigkeit offenbar so gering, dass zu wenig Keim-Oberfläche vorhanden ist, an die sich Monomere, die vom GdF₃-Zwischenprodukt in Lösung freigesetzt werden, anlagern können. Zu vermuten ist daher, dass bei dem hier verwendeten Syntheseverfahren ab LiGdF₄ ein Nukleationsproblem vorliegt und somit die Grenze der Herstellung von LiSEF₄-Gittern mit dieser Synthesemethode bei Gd gezogen werden muss.

Diese Annahme ist auch insofern plausibel, als dass bereits aus der Literatur bekannt war, dass sich eine LiGdF₄-Schale auf vorgegebene Partikel eines isomorphen LiSEF₄-Materials aufwachsen lässt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher versucht, das eigenständig entwickelte Verfahren zur Umhüllung mit LiYF₄ auf LiGdF₄ zu übertragen. [76–78, 82, 220] Für diese Umsetzung wurden LiYF₄-Partikel als Keime vorgelegt und LiF sowie Gd-Oleat als Ausgangssubstanzen für die LiGdF₄-Schale verwendet. Tatsächlich reagieren diese Edukte innerhalb von 6 Stunden zu LiYF₄/LiGdF₄-Kern/Schale-Partikeln. Die Ergebnisse zeigten, dass ein Wachstum von LiGdF₄ auf LiYF₄-Kernen stattgefunden hat.

Die Umhüllung von LiYF_4 mit LiGdF_4 konnte mit einer 5%igen Dotierung von Europium und dessen Spektroskopie weiterhin bestätigt werden, indem sowohl über eine Anregung des Gadoliniums bei 311 nm als auch des Europiums bei 393 nm das charakteristische Emissionsspektrum von Europium erhalten wurde. Mit einer Anregungswellenlänge von 393 nm konnten die Eu^{3+} -Dotierungsionen direkt angeregt werden, sodass Emissionsbanden bei 592 nm, 615 nm und 702 nm zu erkennen waren. Mit 311 nm wurden hingegen zunächst Gd^{3+} -Ionen vom $^8\text{S}_{7/2}$ -Energieniveau in die $^6\text{P}_J$ -Energieniveaus angeregt, woraufhin die Energie auf das Europium übertragen wurde, sodass auch hier das charakteristische Emissionsspektrum von Eu^{3+} erhalten wurde.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass im Rahmen dieser Doktorarbeit ein besserer Einblick in das unterschiedliche Reaktions-, Dotierungs- und Nukleationsverhalten der verschiedenen LiSEF_4 -Nanopartikel erreicht wurde. Weiterhin gelang die Herstellung verschiedener nanokristalliner LiSEF_4 -Kern/Schalenmaterialien mit hoher Qualität.

In Zukunft besteht noch Forschungs- und Entwicklungsbedarf bei der Herstellung der weiteren LiSEF_4 -Gitter mit SE = Eu-La.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden im Rahmen des BMBF-Projektes: „Aktiv steuerbare elektrochrome Gradientenfilter für die Anwendung in optischen Bildaufnahmesystemen“ Zinndioxid-Nanopartikel hergestellt und mit Antimon (V) dotiert, um n-Leitfähigkeit des SnO_2 zu erreichen.

Für die Herstellung eines elektrochromen Gradientenfilters wurde das Prinzip der elektrochemischen Zelle und des elektrochromen Effektes genutzt. Um eine solche Zelle zu fertigen, werden leitfähige Dünnschicht-Elektroden benötigt, die eine große innere Oberfläche für die Kopplung von elektrochromen Molekülen (Elektrochromophore) aufweisen. Der elektrochrome Effekt basiert auf der Veränderung des Absorptionsverhaltens von Molekülen in Abhängigkeit eines elektro-chemischen Potentials. Diese Elektrochromophore wurden in die elektrochemische Zelle integriert, um gewünschte Bildausschnitte mit Bildaufnahmesystemen zu verdunkeln.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Sb-dotierte SnO_2 -Nanopartikel (ATO) sowohl mit Chlorid- als auch mit Hydroxo-Ausgangsverbindungen über zwei verschiedene Syntheserouten hergestellt. Über beide Synthesewege konnten jeweils farblose, klare, kolloidal stabile Lösungen mit ca. 3 nm kleinen ATO-Nanopartikeln erhalten werden. Diese weisen schmale Partikelgrößenverteilungen auf und bestätigen mit einem Zeta-Potential von ca. -40 mV eine hinreichende Stabilisierung der Partikel. Bei der Hydroxo-Synthese konnte außerdem das Gegenion in den kolloidalen SnO_2 :Sb-Lösungen variiert werden.

Eine Behandlung im Autoklaven führte zu einem Wachstum der Partikel auf ca. 5 nm und durch eine reduzierende Atmosphäre wurde n-Leitfähigkeit der Partikel erreicht, die auf Elektronen basiert, die sich frei im Leitungsband bewegen können. Licht-Absorption im IR-Bereich führt zu einer kollektiven Oszillation dieser Elektronen. Diese sogenannte Plasmonen-Absorption verursacht eine Blaufärbung der kolloidalen ATO-Lösungen.

Damit konnte eine erste Anforderung des BMBF-Projektes erfüllt werden; die Synthese von stabilisierten, nicht streuenden < 10 nm Partikeln.

Für die weitere Verwendung der ATO-Nanopartikel zur Herstellung eines elektrochromen Gradientenfilters, wurden diese in Pasten verarbeitet, um sie als Schichten auf ITO-Glassubstraten aufzubringen und nanoporöse Elektroden zu generieren.

Zunächst wurden die Pasten über den sogenannten Rakel-Prozess mit einer Schablone und einem Glasstab auf dem ITO-Substrat aufgetragen. Ziel des Projektes war jedoch auch das Drucken der Pasten. Speziell hierfür wurde von der Firma Saueressig GmbH in Vreden eine Druckmaschine entwickelt. Je nachdem welche Methode verwendet wurde, gab es besondere Anforderungen an die Viskosität der Pasten, die über die Veränderung der Partikelkonzentration erreicht werden konnte. Grundvoraussetzung war jedoch stets eine ausreichend elektrostatische Stabilisierung der Partikel in Lösung.

Der Rakel- sowie der Druckprozess führten zu transparenten, leitfähigen und nanoporösen 1-3 μm dicken ATO-Schichten. Diese zeigten eine leicht blaue Eigenfärbung und konnten zu Dünnschicht-Elektroden weiterverarbeitet werden. Für die Verwendung in Bildaufnahmesystemen ist der Einsatz von Molekülen, die ihre Farbigkeit in Abhängigkeit eines elektro-chemischen Potentials verändern können, notwendig. Das elektrochrome Molekül Tetraphenylbenzidine (TPB) erwies sich als am geeignetsten, da es durch die Einstellung eines positiven Potentials oxidiert wird und einen Farbwechsel von farblos zu gefärbt durchlaufen kann. Die TPB-Moleküle wurden über Chemisorption an die große innere Oberfläche der nanoporösen ATO-Elektrode gekoppelt.

Weiterführende Arbeiten der ProjektpartnerInnen bestanden in der Herstellung einer zweiten Dünnschicht-Elektrode auf Basis von TiO_2 -Nanopartikeln, die mit einem anderen Elektrochromophoren namens Vio gekoppelt wurden (Fraunhofer Institut CAN in Hamburg). Mit der Veränderung der Farbigkeit von farblos zu blau, durch Reduktion des Moleküls Vio, bei der Einstellung eines negativen Potentials, konnte das Farbspektrum von TPB mit der blauen Farbe des Vio's nahezu vervollständigt werden. Dies führte zu der Erzeugung eines annähernden Grauverlaufs des Filters.

Der elektrochrome Gradientenfilter wurde von der Technischen Universität Kaiserslautern gefertigt und die Bildqualität von der Firma Schneider-Kreuznach überprüft.

Schlussendlich konnte ein elektrochromer Gradientenfilter mit 6-fach gedruckten ATO- und TiO₂-Schichten mit Schichtdicken von 2 µm und 2,8 µm erfolgreich hergestellt werden.

Dieser zeigt im Vergleich zu einem Filter mit einer 2,5 µm gerakelten ATO-Schicht und einer 9 µm gerakelten TiO₂-Schicht, einen gerade hinreichenden Kontrast. In Zukunft kann der Kontrast möglicherweise durch dickere Druckschichten optimiert werden. Außerdem erscheint eine Untersuchung weiterer Elektrochromophore zur Verbesserung des Grauverlaufs des Filters als sehr spannend.

6 Anhang

6.1 Messergebnisse

A.1 Röntgenpulverdiffraktogramme der Produkte B von LiSEF_4 -Partikeln mit SE = Lu-Ho (s. 4.3.1)

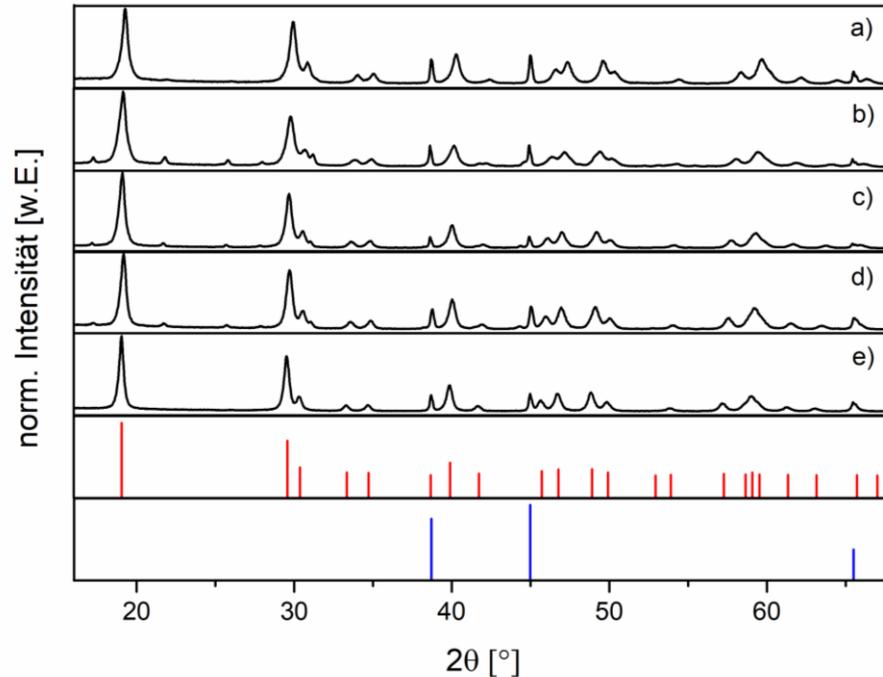


Abbildung A. 1 XRD's der LiSEF_4 -Produkte B mit SE = Lu-Ho, Y von a) 22 nm Lutetium (Lu), b) 17 nm Ytterbium (Yb), c) 22 nm Thulium (Tm), d) 22 nm Erbium (Er) und e) 30 nm Holmium (Ho). Die Partikelgrößen der Produkte B sind größer als die Partikelgrößen der Produkte A, da diese am LiF -Nebenprodukt haften und nicht mit Hexan extrahiert werden konnten. Alle XRD's zeigen eine Mischphase aus der tetragonalen LiSEF_4 -Phase und der kubischen LiF -Phase. Anhand der schmalen werdenden Reflexe wird deutlich, dass die Größe der Partikel von Lu – Ho zunimmt. Der Unterschied der einzelnen Größen ist jedoch nicht so stark wie bei den Produkten A. Die leichte Verschiebung der Reflexe in Richtung kleinerer Winkel zeigt den zunehmenden Ionenradius von Lu-Ho. Die Referenzdaten von LiYF_4 (ICSD-Nr.: 98-007-3709) sind in Rot dargestellt und die von LiF (ICSD-Nr. 98-006-2361) in Blau.

A.2 Röntgenpulverdiffraktogramme der Produkte C der Syntheseriehe von LiDyF_4 , LiTbF_4 und LiGdF_4 (s. 4.3.2)

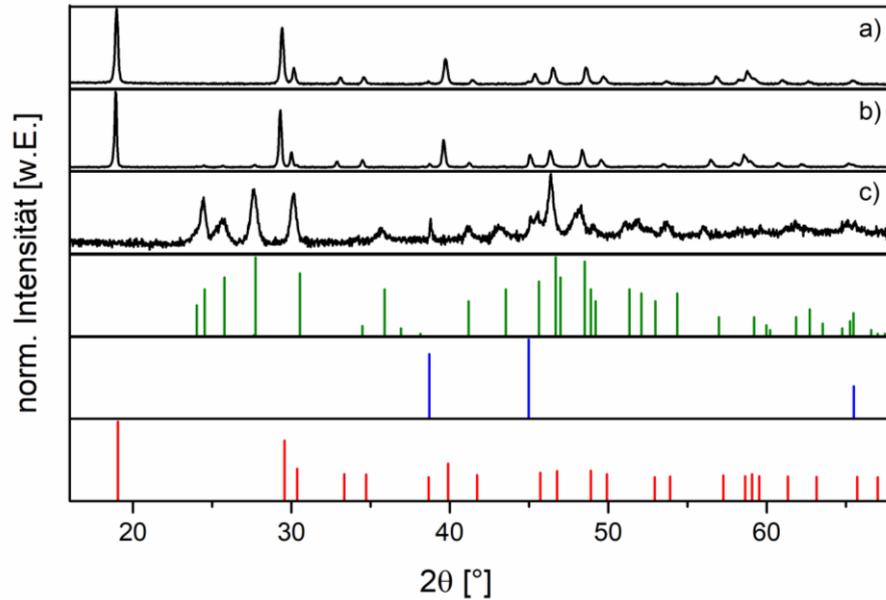


Abbildung A. 2 XRD's der Produkte C der Syntheseversuche von a) LiDyF_4 , b) LiTbF_4 und c) LiGdF_4 nach einer Reaktionszeit von 18 h bei 300 °C. Es konnten ca. 64 nm große LiDyF_4 -Partikel (a) und ca. 124 nm große LiTbF_4 -Partikel (b)), in der tetragonalen Phase kristallisierend, erhalten werden. Bei der LiTbF_4 -Synthese (b) sind kleine Reflexe von TbF_3 zu erkennen, die ein Indiz für die noch schwierigere LiTbF_4 -Synthese aufgrund des höheren Ionenradius' darstellen. Anhand der schmalen Reflexe der LiTbF_4 -Partikel im Vergleich zu den LiDyF_4 -Partikeln wird eine größere Größe der LiTbF_4 -Partikel deutlich. Das Ergebnis der LiGdF_4 -Synthese zeigt hauptsächlich den Erhalt des Zwischenproduktes GdF_3 in der orthorhombischen Phase (c), dessen anisotrope Linienverbreiterung auf stäbchen- oder plättchenförmige Partikel hinweist. Die Referenzdaten für LiSEF_4 (ICSD-Nr. von LiYF_4 : 98-007-3709), SEF_3 (ICSD-Nr. von YF_3 : 98-002-6595) und LiF (ICSD-Nr.: 98-006-2361) sind jeweils in Rot, Grün und Blau dargestellt.

Tabelle A.1 Übersicht der LiSEF₄-Kern und -Kern/Schale-Nanopartikel-Synthesen

ID	Einwaage	LM	Temperatur	Reaktionszeit	Stoffmenge gesamt	Kern	Produkte	In Abb.
FH_111	1,0647 g Y-Ac. (4 mmol) 0,3157 g Yb-Ac. (0,9 mmol) 0,6501 g Li-Ac. (10 mmol) 0,0345 g Er-Ac. (0,1 mmol) 0,09252 g NH ₄ F (25 mmol)	50 ml OA/ODE	300 °C	2 h	5 mmol Li:Y:F:Yb:Er 2:0,8:5:0,18:0,02		LiYF ₄ :18%Yb,2%Er (Produkt A) LiYF ₄ :18%Yb,2%Er + LiF (Produkt B)	4-2 – 4-5; 4-9 – 4-12
FH_112	4,6553 g Y-Ac. (17,5 mmol) 0,5270 g Kern (2,5 mmol) 2,7240 g LiF (105 mmol)	133,33 ml OA/ODE	300 °C	6 h	20 mmol K:S – 1:7	2,5 mmol FH_111_ Produkt A	LiYF ₄ :18%Yb,2%Er/LiYF ₄ (Produkt C) LiYF ₄ :18%Yb,2%Er/LiYF ₄ + LiF (Produkt B)	4-2 – 4-5; 4-9 – 4-12
FH_116	1,0906 g Y-Ac. (4,1 mmol) 0,3150 g Yb-Ac. (0,9 mmol) 0,6600 g Li-Ac. (10 mmol) 0,9253 g NH ₄ F (25 mmol)	50 ml OA/ODE	300 °C	2 h	5 mmol Li:Y:F:Yb 2:0,82:5:0,18		LiYF ₄ :18%Yb (Produkt A) LiYF ₄ :18%Yb + LiF (Produkt B)	4-2 – 4-5; 4-9 – 4-11
FH_117	4,6558 g Y-Ac. (17,5 mmol) 0,5268 g Kern (2,5 mmol) 2,7236 g LiF (105 mmol)	133,33 ml OA/ODE	300 °C	6 h	20 mmol K:S – 1:7	2,5 mmol FH_116_ Produkt A	LiYF ₄ :18%Yb/LiYF ₄ (Produkt C) + LiYF ₄ :18%Yb/LiYF ₄ + LiF (Produkt B)	4-2 – 4-5; 4-9 – 4-11
StS_020	1,0647 g Y-Ac. (4 mmol) 0,3157 g Yb-Ac. (0,9 mmol) 0,6501 g Li-Ac. (10 mmol) 0,0345 g Er-Ac. (0,1 mmol) 0,09252 g NH ₄ F (25 mmol)	50 ml OA/ODE	300 °C	0,5 h	5 mmol Li:Y:F:Yb:Er 2:0,8:5:0,18:0,02		YF ₃ (Produkt C) LiYF ₄ :18%Yb,2%Er (Produkt A) LiYF ₄ :18%Yb,2%Er + LiF (Produkt B)	4-8
LB_017_2	2,66 g Y-Ac. (10 mmol) 1,5586 g LiF (60 mmol)	83,33 ml OA/ODE	300 °C	2 h	10 mmol		LiYF ₄ + YF ₃ (Produkt C) LiYF ₄ + LiF (Produkt B)	4-7
LB_017_4	2,66 g Y-Ac.(10 mmol) 1,5565 g LiF (60 mmol)	83,33 ml OA/ODE	300 °C	4 h	10 mmol		LiYF ₄ + YF ₃ (Produkt C) LiYF ₄ + LiF (Produkt B)	4-7

Anhang

ID	Einwaage	LM	Temperatur	Reaktionszeit	Stoffmenge gesamt	Kern	Produkte	In Abb.
FH_037	1,2640 g Y-Ac. (4,75 mmol) 0,2130 g LiOH (5 mmol) 0,0865 g Er-Ac. (0,25 mmol) 0,7404 g NH ₄ F (20 mmol)	25 ml ODE 31,3 ml OA	300 °C	2 h	5 mmol Li:Y:F:Er 1:0,95:4:0,05		LiYF ₄ :5%Er (Produkt A) LiYF ₄ :5%Er + LiF (Produkt B)	4-13 – 4-19
StS_022	1,7452 g Lu-Ac. (5 mmol) 0,6590 g Li-Ac. (10 mmol) 0,9253 g NH ₄ F (25 mmol)	50 ml OA/ODE	300 °C	2 h	5 mmol Li:Lu:F 2:1:5		LiLuF ₄ (Produkt A) LiLuF ₄ + LiF (Produkt B)	4-20 – 4-22; 4- 26
StS_007	1,7357 g Yb-Ac. (5 mmol) 0,6590 g Li-Ac. (10 mmol) 0,9253 g NH ₄ F (25 mmol)	50 ml OA/ODE	300 °C	2 h	5 mmol Li:Yb:F 2:1:5		LiYbF ₄ (Produkt A) LiYbF ₄ + LiF (Produkt B)	4-20 – 4-22; 4- 26
StS_008	1,7152 g Tm-Ac. (5 mmol) 0,6590 g Li-Ac. (10 mmol) 0,9253 g NH ₄ F (25 mmol)	50 ml OA/ODE	300 °C	2 h	5 mmol Li:Tm:F 2:1:5		LiTmF ₄ (Produkt A) LiTmF ₄ + LiF (Produkt B)	4-20 – 4-22; 4- 26
StS_011	1,7068 g Er-Ac. (5 mmol) 0,6587 g Li-Ac. (10 mmol) 0,9255 g NH ₄ F (25 mmol)	50 ml OA/ODE	300 °C	2 h	5 mmol Li:Er:F 2:1:5		LiErF ₄ (Produkt A) LiErF ₄ + LiF (Produkt B)	4-20 – 4-22; 4- 26
StS_013	1,6957 g Ho-Ac. (5 mmol) 0,6588 g Li-Ac. (10 mmol) 0,9253 g NH ₄ F (25 mmol)	50 ml OA/ODE	300 °C	2 h	5 mmol Li:Ho:F 2:1:5		LiHoF ₄ (Produkt A) LiHoF ₄ + LiF (Produkt B)	4-20 – 4-22; 4- 26
StS_014	1,6833 g Dy-Ac. (5 mmol) 0,6592 g Li-Ac. (10 mmol) 0,9258 g NH ₄ F (25 mmol)	50 ml OA/ODE	300 °C	2 h	5 mmol Li:Dy:F 2:1:5		DyF ₃ (Produkt A) LiDyF ₄ + LiF (Produkt B) DyF ₃ (Produkt C)	4-23
MS_07	1,6985 g Dy-Ac. (5 mmol) 0,6603 g Li-Ac. (10 mmol) 0,9259 g NH ₄ F (25 mmol)	50 ml OA/ODE	300 °C	18 h	5 mmol Li:Dy:F 2:1:5		LiDyF ₄ (Produkt B + C)	4-24 – 4-26
MS_08	1,6802 g Tb-Ac. (5 mmol) 0,6599 g Li-Ac. (10 mmol) 0,9261 g NH ₄ F (25 mmol)	50 ml OA/ODE	300 °C	18 h	5 mmol Li:Tb:F 2:1:5		LiTbF ₄ + TbF ₃ (Produkt B + C)	4-24 – 4-26

ID	Einwaage	LM	Temperatur	Reaktionszeit	Stoffmenge gesamt	Kern	Produkte	In Abb.
MS_10	1,6723 g Gd-Ac. (5 mmol) 0,6596 g Li-Ac. (10 mmol) 0,9258 g NH ₄ F (25 mmol)	50 ml OA/ODE	300 °C	18 h	5 mmol Li:Gd:F 2:1:5		GdF ₃ + LiF	4-24 – 4-26
FH_118	1,3309 g Y-Ac. (5 mmol) 0,6596 g Li-Ac. (10 mmol) 0,9258 g NH ₄ F (25 mmol)	50 ml OA/ODE	300 °C	2 h	5 mmol Li:Y:F 2:1:5		LiYF ₄ (Produkt A) LiYF ₄ + LiF (Produkt B)	4-28 – 4-30
FH_121	5,8522 g Gd-Ac. (17,5 mmol) 0,4876 g Kern (2,5 mmol) 2,7244 g LiF (105 mmol)	133,33 ml OA/ODE	300 °C	6 h	20 mmol K:S – 1:7	FH_118_ Produkt A	LiYF ₄ /LiGdF ₄ (Produkt A) LiYF ₄ /LiGdF ₄ + LiF (Produkt B)	4-28 – 4-30
FH_136	1,3310 g Y-Ac. (5 mmol) 0,6602 g Li-Ac. (10 mmol) 0,9255 g NH ₄ F (25 mmol)	50 ml OA/ODE	300 °C	2 h	5 mmol Li:Y:F 2:1:5		LiYF ₄ (Produkt A) LiYF ₄ + LiF (Produkt B)	4-28 – 4-33
FH_137	7,5541 g Gd-Ac. (16,625 mmol) 0,3145 g Eu-Ac. (0,875 mmol) 2,7240 g LiF (105 mmol)	133,33 ml OA/ODE	300 °C	6 h	20 mmol K:S – 1:7	FH_136_ Produkt A	LiYF ₄ /LiGdF ₄ :5%Eu (Produkt A) LiYF ₄ /LiGdF ₄ :5%Eu + LiF (Produkt B)	4-28 – 4-33

Tabelle A.2 Übersicht der ATO-Nanopartikelsynthesen nach der Chlorid- und der Hydroxo-Synthesemethode

ID	Sb-Quelle	Sn-Quelle	Säure	Base	Temperatur	Peptisation	Autoklav	Produkt	In Abb.
PN_02	2,6301 g KSb(OH) ₆	56,8046 g K ₂ Sn(OH) ₆	42 ml HCl	11,1935 g KOH	95 °C	3 ml DBU	200 °C, 5 h	SnO ₂ :5%Sb	4-37; 4-54
PN_03	2,6304 g KSb(OH) ₆	56,8016 g K ₂ Sn(OH) ₆	14 ml H ₂ SO ₄	11,2252 g KOH	95 °C	3 ml DBU	200 °C, 5 h	SnO ₂ :5%Sb	4-37; 4-43
FH_072	1,28 ml SbCl ₅	22,12 ml SnCl ₄	40 ml HCl	100 ml NH ₄ OH	95 °C	30 ml DBU	200 °C, 5 h	SnO ₂ :5%Sb	4-37 – 4-42; 4-44; 4-47; 4-50; 4-53; 4-54

6.2 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1 LaMer-Diagramm, das den zeitlichen Verlauf der Monomerkonzentration während der Synthese von eng verteilten Nanopartikeln in Lösung darstellt (modifiziertes Diagramm, entnommen aus ^[176]).	13
Abbildung 2-2 Diffusionskontrolliertes (links) und kinetisch kontrolliertes (rechts) Wachstum von Partikeln bei konstanter hoher Monomerübersättigung (entnommen aus Dissertation von Jacqueline Czerny, angelehnt an Sugimoto et al. ^[175]).	18
Abbildung 2-3 Energieniveau-Diagramm eines Europium-Iones (Eu^{3+}). Die Anregung mit einer Wellenlänge von 395 nm führt zum Übergang vom ${}^7\text{F}_0$ -Energieniveau in die ${}^5\text{L}_J$ -Energieniveaus. Von dort wird strahlungslos Energie abgegeben, sodass Lumineszenz-Übergänge von ${}^5\text{D}_2$ - ${}^7\text{F}_J$ (ca. 430 nm), ${}^5\text{D}_1$ - ${}^7\text{F}_J$ (ca. 550 nm) und ${}^5\text{D}_0$ - ${}^7\text{F}_J$ (ca. 600 nm) beobachtet werden. ^[184]	21
Abbildung 2-4 Aufwärtskonversionsprozesse. (a) ESA (excited state absorption), (b) ETU (energy transfer upconversion) und (c) PA (photon avalanche). Die Aufnahme von zwei oder mehr Photonen niedrigerer Energie führt zur Emission von Strahlung höherer Energie. ^[185]	22
Abbildung 2-5 Upconversion-Prozess (ETU) von Yb^{3+} - und Er^{3+} -Ionen. Eine Anregung mehrerer Yb^{3+} -Ionen mit 980 nm (IR) führt zu einer Energieübertragung auf benachbarte Er^{3+} -Ionen, die durch die Aufnahme der Energie mehrerer angeregter Yb^{3+} -Ionen emissive Strahlung im sichtbaren Bereich zeigen können. ^[187]	23
Abbildung 2-6 Energiebandschemata von Antimon (Sb)-dotiertem SnO_2 . a) Eine niedrige Sb-Dotierungskonzentration führt zur Bildung von Donor-Energieniveaus unterhalb des Leitungsbandes (LB) von SnO_2 . Mit Energien von 10-30 meV können Elektronen in das Leitungsband angeregt werden. Das Material verhält sich wie ein n-dotierter Halbleiter. b) Hohe Konzentrationen der Sb-Dotierungionen führen zur Ausbildung eines zusätzlichen Energiebandes, das teilweise mit dem Leitungsband von SnO_2 überlappt. Dieses Material zeigt metallische Eigenschaften wie eine gering temperaturabhängige Leitfähigkeit und wird als degenerativer Halbleiter bezeichnet. ^[141]	25
Abbildung 2-7 Kollektive Oszillation der freien Elektronen in Gold-Nanopartikeln. Diese führt zu einer Verstärkung des elektrischen Feldes in der Nähe der Oberfläche der Partikel und zu einem Maximum der Plasmonen-Resonanzfrequenz im sichtbaren Spektrum (entnommen aus Szunerits et al. ^[192]).	26
Abbildung 2-8 Lycurgus Kelch, der im 4. Jahrhundert aus dichroitischem Glas hergestellt wurde. In Abhängigkeit des Lichteinfallswinkels zeigt dieser zwei verschiedene Farben – Grün und Rot, die durch integrierte Silber- und Gold-Nanopartikel verursacht werden. Die Oberflächen-Plasmonen-Absorption der Gold-Nanopartikel ist verantwortlich für die charakteristische starke Rotfärbung (entnommen aus ^[194]). ^[193]	26

Abbildung 2-9 Plasmonen-Absorption von SnO ₂ -Nanopartikeln, die mit einer hohen Sb-Ionen-Konzentration (5 %) dotiert sind (blau). Um die Plasmonen-Absorption zu veranschaulichen, wurde das Drude-Modell auf das Absorptionsspektrum angewendet. Zu erkennen ist, dass die Anpassung (rot) gut mit der Absorptionskurve übereinstimmt.	27
Abbildung 3-1 Röntgenabsorptionen für verschiedene LiSEF ₄ (SE = Y, Lu-Gd). Die graue, vertikale Linie zeigt die verwendete Cu K α Strahlung mit 8 keV an (Werte entnommen von ^[195]).	30
Abbildung 3-2 Elektrische Doppelschicht eines geladenen Partikels mit einem Teilchendurchmesser D. I und II stellen die innere und die äußere Helmholtz-Schicht dar (auch Stern-Schicht genannt). Die äußere Helmholtz-Schicht grenzt an die diffuse Schicht. Insgesamt ist die Ladung der Partikel durch das Suspensionsmedium ausgeglichen. Bewegen sich die Partikel, wird Reibung erzeugt und die locker gebundene, diffuse Schicht wird partiell abgeschert. Dadurch erhalten die Partikel wieder ein Potential, das als Zeta-Potential gemessen werden kann. ^[201]	32
Abbildung 3-3 Modifiziertes ATO-Pasten-Rezept nach Cho et al. Mit 1,5 g ATO-Nanopartikeln, 0,3 g Ethylcellulose und 6 g α -Terpineol. ^[205]	47
Abbildung 4-1 Allgemeines Fließschema zur Aufreinigung von Lithiumseleternitridfluorid (LiSEF ₄)-Nanopartikeln nach der Synthese und die dabei grundsätzlich erhaltenen Produkte. Zunächst wird die Reaktionslösung zentrifugiert. Ein weißes Präzipitat und ein klarer, gelblicher Überstand werden erhalten. Der Überstand wird durch die Zugabe von Ethanol auf das Vorhandensein von Partikeln überprüft. Gewöhnlich wird kein Präzipitat erhalten, sollte dies jedoch der Fall sein, werden die Partikel zwei Mal mit Hexan und Ethanol gereinigt und Produkt C genannt. Das zu Beginn nach der Zentrifugation der Reaktionslösung erhaltene Präzipitat wird mit Hexan versetzt, um die gewünschten LiSEF ₄ -Partikel aus dem LiF zu extrahieren. Diese Suspension wird zentrifugiert und erneut werden ein Präzipitat und ein Überstand erhalten. Die extrahierten Partikel befinden sich im Überstand. Das Präzipitat enthält restliche LiSEF ₄ -Partikel, die nicht vom LiF extrahiert werden konnten und daran haften bleiben. Dieser Feststoff wird Produkt B genannt. Aus dem Überstand werden dann die gewünschten LiSEF ₄ -Partikel erhalten, die zwei Mal mit Hexan und Ethanol gereinigt werden. Diese werden Produkt A genannt.	50
Abbildung 4-2 TEM-Aufnahmen von a) LiYF ₄ :Yb- und b) LiYF ₄ :Yb,Er-Nanopartikeln. Die Reaktionszeit bei 300 °C betrug jeweils 2 h. Die erhaltenen Nanopartikel zeigen die typische quadratisch-bipyramidale Form mit einer ähnlichen mittleren Größe von jeweils 22 nm bzw. 18 nm, die in c) für die reine Yb-Dotierung und d) die Co-Dotierung mit Er anhand der Größenhistogramme (händisches Ausmessen der langen Achsen der Partikel) dargestellt ist. Sowohl die LiYF ₄ :Yb-Partikel als auch die LiYF ₄ :Yb,Er-Partikel weisen eine enge Partikelgrößenverteilung mit einer Standardabweichung von $\sigma = \pm 6,4$ % auf.	52

- Abbildung 4-3 XRD's der Produkte A und Produkte B der $\text{LiYF}_4\text{:Yb}$ - und $\text{LiYF}_4\text{:Yb,Er}$ -Synthesen. In a) und c) sind die Produkte A der $\text{LiYF}_4\text{:Yb}$ - bzw. $\text{LiYF}_4\text{:Yb,Er}$ -Synthese dargestellt. Die reine, tetragonale LiYF_4 -Phase wird erhalten und die Partikel weisen eine Größe von 14 nm und 13 nm auf, die anhand der Debye-Scherrer-Gleichung errechnet wurde. Die Produkte B sind jeweils in b) für $\text{LiYF}_4\text{:Yb}$ und d) $\text{LiYF}_4\text{:Yb,Er}$ dargestellt. An der Verschmälerung der LiYF_4 -Reflexe ist zu erkennen, dass die Partikel mit einer Größe von 22 nm bzw. 21 nm größer sind als in den Produkten A. Zusätzlich enthält Produkt B in beiden Fällen großes kubisches LiF als Nebenprodukt, an dem die LiYF_4 -Partikel haften. Die Referenzdaten von LiYF_4 (ICSD-Nr.: 98-007-3709) sind in Rot dargestellt und die von LiF (ICSD-Nr.: 98-006-2361) in Blau. 53
- Abbildung 4-4 TEM-Aufnahmen von a) $\text{LiYF}_4\text{:Yb}$ -Kern-Partikeln, b) $\text{LiYF}_4\text{:Yb/LiYF}_4$ -Kern/Schale-Partikeln, c) $\text{LiYF}_4\text{:Yb,Er}$ -Kern- und d) $\text{LiYF}_4\text{:Yb,Er/LiYF}_4$ -Kern/Schale-Partikeln. Bei der Synthese wurde ein Molverhältnis von Kern- und Schalenmaterial von 1 zu 7 verwendet. e) Größenhistogramme der langen Achse der quadratisch bipyramidalen Partikel, die in a), b), c) und d) dargestellt sind. In Grau sind die $\text{LiYF}_4\text{:Yb,Er}$ -Kern- und -Kern/Schale-Partikel gezeigt und in Grün die $\text{LiYF}_4\text{:Yb}$ -Kern und Kern/Schale-Partikel. Dabei sind die Histogramme der Kerne jeweils mit der transparenteren Farbe dargestellt. Die Schale erhöht die mittlere Partikelgröße von 22 nm auf 43 nm bei den Yb-dotierten LiYF_4 -Partikeln und von 18 nm auf 36 nm bei den Yb,Er-dotierten LiYF_4 -Partikeln. Damit wird das vollständige Aufwachsen der Schale bestätigt, da sich die Größe der Längsachse der Partikel verdoppelt. f) In Abwesenheit von Kern-Partikeln ergibt die Schalenbildungsreaktion sehr große LiYF_4 -Partikel im Sub- μm -Größenregime, was beweist, dass nur eine sehr geringe Anzahl von Kristallkeimen nukleiert. 55
- Abbildung 4-5 XRD's von a) $\text{LiYF}_4\text{:Yb,Er}$ -Kern-Partikeln, b) $\text{LiYF}_4\text{:Yb,Er/LiYF}_4$ -Kern/Schale-Partikeln, c) $\text{LiYF}_4\text{:Yb}$ -Kern-Partikeln und d) $\text{LiYF}_4\text{:Yb/LiYF}_4$ -Kern/Schale-Partikeln. Die Kern/Schale-Partikel wurden jeweils mit einem Molverhältnis von Kern- zu Schalenmaterial von 1 zu 7 hergestellt. Die Referenzdaten von LiYF_4 (ICSD-Nr.: 98-007-3709) sind in Rot dargestellt. 56
- Abbildung 4-6 Wenn das Molverhältnis von Kern (blau) und Schalenmaterial (weiß) 1 zu 7 beträgt, erhöht die Schale das Partikelvolumen um den Faktor 8 und verdoppelt dadurch die Länge $2h$ und die Breite $2a$ (Seite des Quadrats) der quadratischen Bipyramide. Im Gegensatz zu kugelförmigen oder hexagonal-prismatischen Partikeln erhöht sich die Dicke d der Schale jedoch nur um $d = h \cdot \sin(\alpha/2)$. Für $h = 10 \text{ nm}$ und $\alpha = 60^\circ$ ist daher $d = 5 \text{ nm}$ 57
- Abbildung 4-7 Bildung von LiYF_4 in der Schalenbildungsreaktion: XRD's der Materialien, die nach unterschiedlichen Reaktionszeiten bei 300°C ohne die Anwesenheit von Kern-Partikeln erhalten werden. a) Geringe Menge von präzipitiertem Feststoff aus dem Überstand des Reaktionsgemisches nach Zugabe von Ethanol (Produkt C). b) Bereits aus großen LiYF_4 -Partikeln, die an überschüssigem LiF haften, bestehender Feststoff-Anteil des Reaktionsgemisches (Produkt B). Die Referenzdaten von LiYF_4 (ICSD-Nr.: 98-007-3709), YF_3 (ICSD-Nr.: 98-002-6595) und LiF (ICSD-Nr.: 98-006-2361) in Rot, Grün und Blau zeigen, dass zuerst kleine orthorhombische YF_3 -Nanokristalle in der Schalenbildungsreaktion entstehen. 58

- Abbildung 4-8 Produkt C, das in frühen Stadien der Kern-Partikel-Synthese gebildet wird. Die Reaktionszeit bei 300 °C wurde dann auf 30 Minuten reduziert. a) TEM-Bild von kleinen Partikeln, die nach Zugabe von Ethanol aus dem Überstand des Reaktionsgemisches präzipitierten. b) XRD der in der TEM-Aufnahme dargestellten Partikel. Die Daten deuten auf kleine Kristallite von orthorhombischem YF_3 hin. Der mit einem Stern markierte Reflex ist auf Oleat an der Partikeloberfläche zurückzuführen, was zu gut getrennten Partikeln in der TEM-Aufnahme führt. Die Referenzdaten von YF_3 (ICSD-Nr.: 98-002-6595) sind in Grün dargestellt..... 59
- Abbildung 4-9 Lumineszenzabklingkurven der Yb^{3+} -Emission von Pulvern von monodotierten $\text{LiYF}_4:\text{Yb}$ - und co-dotierten $\text{LiYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$ -Kern- und Kern/Schale-Partikeln und eines $\text{LiYF}_4:\text{Yb}$ -Laserkristalls. Die kürzere Lumineszenzlebensdauer wird für $\text{LiYF}_4:\text{Yb}$ - und $\text{LiYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$ -Kern-Partikel aufgrund starker Löschung der Lumineszenz an der Oberfläche beobachtet. Die Yb^{3+} -Lumineszenz der entsprechenden Kern/Schale-Partikel klingt deutlich langsamer ab als die Emission der Kern-Partikel. Durch die Energieübertragung von Yb^{3+} auf Er^{3+} ist die Abklingzeit der Yb,Er -dotierten Kern- und Kern/Schale-Teilchen schneller als die der entsprechenden Yb -dotierten Partikel ohne den Aktivator Er^{3+} . Die Abklingzeit der $\text{LiYF}_4:\text{Yb}$ -Kern/Schale-Partikel von 2,13 ms ist der langsamen Abklingzeit des Laserkristalls bereits sehr ähnlich (Messung von KooperationspartnerInnen des DFG-Projektes, Gruppe Resch, BAM Berlin). 61
- Abbildung 4-10 TEM-Aufnahmen (oben links) von a) $\text{LiYF}_4:\text{Yb}(18\%),\text{Er}(2\%)$ -Kern-Partikeln und b) $\text{LiYF}_4:\text{Yb}(18\%),\text{Er}(2\%)/\text{LiYF}_4$ -Kern/Schale-Partikeln. Energieniveauschema (oben rechts) von Yb^{3+} und Er^{3+} mit Kristallfeldaufspaltung der Niveaus in LiYF_4 [211, 212]. Die Pfeile zeigen die direkte Anregung von Er^{3+} bei 375 nm und die UC-Anregung bei 978 nm sowie die wichtigsten Er^{3+} -Emissionsbanden im Grünen, Roten und NIR-Spektralbereich (~ 850 nm). Normierte Lumineszenzspektren (unten) der Upconversion-Emission von a) 18 nm $\text{LiYF}_4:\text{Yb}(18\%),\text{Er}(2\%)$ -Kern-Partikeln, b) die entsprechenden $\text{LiYF}_4:\text{Yb}(18\%),\text{Er}(2\%)/\text{LiYF}_4$ -Kern/Schale-Partikeln und zum Vergleich c) ein mikrokristalliner $\text{NaYF}_4:\text{Yb}(18\%),\text{Er}(2\%)$ -Upconversion-phosphor. Letzteres zeigt eine andere Kristallfeldaufspaltung der Emissionslinien aufgrund der unterschiedlichen Punktsymmetrien der Seltenerdgitterstellen im Vergleich zu $\text{LiYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$. Alle Spektren wurden mit der gleichen Spektralaufösung aufgezeichnet (Messung der Upconversion-Emission von KooperationspartnerInnen des DFG-Projektes, Gruppe Resch, BAM Berlin). 64
- Abbildung 4-11 Lumineszenzabklingkurven der roten und grünen Emission von $\text{LiYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}/\text{LiYF}_4$ -Kern/Schale-Partikeln für Anregungen bei 375 nm bzw. 978 nm (Messung von KooperationspartnerInnen des DFG-Projektes, Gruppe Resch, BAM Berlin)..... 65

- Abbildung 4-12 Upconversion-Quantenausbeute von Pulvern von $\text{LiYF}_4:\text{Yb,Er}$ -Kern- und Kern/Schale-Teilchen als Funktion der Anregungsleistungsdichte P . Die Quantenausbeute der 18 nm $\text{LiYF}_4:\text{Yb}(18\%),\text{Er}(2\%)$ -Kern-Partikel ist ein bis zwei Größenordnungen niedriger als die Quantenausbeute der entsprechenden $\text{LiYF}_4:\text{Yb}(18\%),\text{Er}(2\%)/\text{LiYF}_4$ -Kern/Schale-Teilchen (Messung von KooperationspartnerInnen des DFG-Projektes, Gruppe Resch, BAM Berlin). 67
- Abbildung 4-13 XRD-Daten (oben) und TEM-Aufnahme von $\text{LiYF}_4:\text{Er}(5\%)$ -Partikeln (unten links) mit dem dazugehörigen Größen-Histogramm (unten rechts). Die Nanopartikel kristallisieren im tetragonalen Kristallsystem und weisen anhand der TEM-Aufnahme eine Größe von $15 \text{ nm} \pm 7,3 \%$ auf. Die Partikel zeigen eine schmale Partikelgrößenverteilung und hohe Form-Homogenität und ordnen sich bereits direkt nach der Synthese gleichmäßig auf dem TEM-Grid an..... 70
- Abbildung 4-14 REM-Aufnahmen von Festkörpern aus geordneten $\text{LiYF}_4:\text{Er}(5\%)$ -Partikeln nach einer Kristallisationszeit von 18 Monaten. Oben: Mit einer Beschleunigungsspannung von 7 kV und einer 100-fachen Vergrößerung gemessen und mit einem Größenbalken von $100 \mu\text{m}$ dargestellt. Unten: bei der Firma JEOL mit einer Beschleunigungsspannung im Vakuum von 0,8 kV und einer 500-fachen Vergrößerung gemessen und mit einem Größenbalken von 10 nm dargestellt. Oben ist zu erkennen, dass sich die Partikel zu einem Übergitter zusammenlagern, deren geordnete Strukturen Größen von bis zu $1000 \mu\text{m}$ annehmen können und durch die oktaedrische Form gekennzeichnet sind. Unten können die einheitliche Größe und die hohe Ordnung der einzelnen Partikel bestätigt werden..... 71
- Abbildung 4-15 1D-SAXS-Aufnahme der über 18 Monate auskristallisierten $\text{LiYF}_4:\text{Er}(5\%)$ -Partikel. Die schmalen Reflexe auf den Maxima der Grundkurve bei $0,75^\circ$, $1,25^\circ$ und $1,9^\circ$ deuten auf eine hohe Ordnung der einzelnen Partikel hin, die eine Bildung von Übergittern nahelegt. Zudem weisen diese Reflexe auf eine schmale Partikelgrößenverteilung hin, da diese eine Voraussetzung für das Zustandekommen einer hohen Ordnung ist. Die Probe wurde mit dem SAXS-Aufsatz des XRD-Gerätes der Universität Osnabrück gemessen. 72
- Abbildung 4-16 2D-SAXS-Aufnahme der nach 18 Monaten zu einem Übergitter im Exsikkator auskristallisierten $\text{LiYF}_4:\text{Er}(5\%)$ -Partikel. Die Texturierung der Debye-Ringe (gepunktete Struktur, in Gelb/Rot dargestellt) deutet auf eine hohe Fernordnung der Partikel hin, die über weite Strecken als Überkristalle angeordnet sind (Messung und Erstellung von Dr. Martin Dulle, FZ Jülich). 72
- Abbildung 4-17 Fcc-Gitter der Partikel mit einer oktaedrischen Form der einzelnen Partikel. Die Auswertung des Gitters ergibt eine Größe $A = 19,8 \text{ nm}$ der Einheitszelle (Messung und Erstellung von Dr. Martin Dulle, FZ Jülich). 73
- Abbildung 4-18 Dichte „Kugelpackung“ der Partikel in die Kristallrichtungen $[001]$, $[110]$ und $[111]$ (Messung und Erstellung von Dr. Martin Dulle, FZ Jülich). 74

- Abbildung 4-19 1D-SAXS-Kurve in Schwarz mit der Anpassung für ein fcc-Gitter oktaedrischer Partikel in Rot. Die Intensität $I(q)$ ist über den Betrag q des Streuvektors aufgetragen. Durch radiale Mittelung der Daten der zugehörigen 2D-SAXS-Messung wird die 1D-SAXS-Kurve erhalten. Die Kurve der Anpassung für ein fcc-Gitter oktaedrischer Nanopartikel stimmt gut mit der gemessenen Kurve der Partikel überein, sodass die Form eines Oktaeders für die Partikel sowie die Kristallisation in einem fcc-Gitter bestätigt werden kann (Messung und Erstellung von Dr. Martin Dulle, FZ Jülich)..... 74
- Abbildung 4-20 XRD's der LiSEF_4 -Produkte A mit SE = Lu-Ho, Y. Alle Produkte kristallisieren in der reinen tetragonalen LiSEF_4 -Phase. Die leichte Verschiebung der Reflexe in Richtung kleinerer Winkel zeigt den zunehmenden Ionenradius von Lu nach Ho, wo sich Y einreihet. Anhand der schmaler werdenden Reflexe wird deutlich, dass die Größe der Partikel von Lu – Ho zunimmt. Die mit der Debye-Scherrer-Gleichung berechneten Größen sind: a) 10 nm Lutetium (Lu), b) 11 nm Ytterbium (Yb), c) 12 nm Thulium (Tm), d) 13 nm Yttrium (Y), e) 15 nm Erbium (Er) und f) 18 nm Holmium (Ho). Die Referenzdaten von LiYF_4 (ICSD-Nr.: 98-007-3709) sind in Rot dargestellt. 79
- Abbildung 4-21 TEM-Aufnahmen von LiSEF_4 -Nanopartikeln mit einem Größenbalken von 100 nm und einem jeweiligen Inset einer Aufnahme mit einem 20 nm Größenbalken. a) 12 nm LiLuF_4 , b) 12 nm LiYbF_4 , c) 14 nm LiTmF_4 , d) 15 nm LiErF_4 , e) 16 nm LiYF_4 und f) 19 nm LiHoF_4 . Von LiLuF_4 bis LiHoF_4 nimmt die Partikelgröße zu. LiYF_4 reiht sich mit einer Größe von 16 nm passend zum Ionenradius von 104 pm zwischen LiErF_4 und LiHoF_4 ein. 80
- Abbildung 4-22 Partikelgrößenhistogramme der LiSEF_4 -Nanopartikel. a) 12 nm \pm 5,7 % LiLuF_4 , b) 12 nm \pm 6,1 % LiYbF_4 , c) 14 nm \pm 6,6 % LiTmF_4 , d) 15 nm \pm 7,7 % LiErF_4 , e) 16 nm \pm 6,4 % LiYF_4 und f) 19 nm \pm 5,2 % LiHoF_4 . Alle LiSEF_4 zeigen enge Partikelgrößenverteilungen von < 10 %, sodass sie als monodispers bezeichnet werden können. 81
- Abbildung 4-23 XRD's der Produkte der LiDyF_4 -Synthese, die nach einer Reaktionszeit von 2 h bei 300 °C erhalten wurden. a) Produkt A zeigt noch das Vorhandensein von dem orthorhombischen Zwischenprodukt DyF_3 (ca. 7 nm), b) Produkt B enthält 26 nm große tetragonale LiDyF_4 -Nanopartikel, die an ca. 80 nm großen kubischem LiF haften sowie an ein wenig DyF_3 und c) Produkt C enthält auch nur das als Zwischenprodukt auftretende DyF_3 . Die Referenzdaten von LiDyF_4 (ICSD-Nr. von LiYF_4 : 98-007-3709), DyF_3 (ICSD-Nr. von YF_3 : 98-002-6595) und LiF (ICSD-Nr.: 98-006-2361) in Rot, Grün und Blau zeigen durch das Auftreten von dem Zwischenprodukt DyF_3 , dass die Reaktion noch nicht abgeschlossen ist. 83

- Abbildung 4-24 XRD's der Produkte B der Syntheseveruche von a) LiDyF_4 , b) LiTbF_4 und c) LiGdF_4 nach einer Reaktionszeit von 18 h bei 300 °C. Es konnten 70 nm große LiDyF_4 -Partikel (a)) und 120 nm große LiTbF_4 -Partikel (b)), in der tetragonalen Phase kristallisierend, erhalten werden. Bei der LiTbF_4 -Synthese (b)) sind kleine Reflexe von TbF_3 zu erkennen, die ein Indiz für die unvollständig ablaufende LiTbF_4 -Synthese darstellen. Anhand der schmalen Reflexe der LiTbF_4 -Partikel im Vergleich zu den LiDyF_4 -Partikeln wird eine größere Größe der LiTbF_4 -Partikel deutlich. Auch die LiDyF_4 -Partikel sind im Vergleich zu der zweistündigen Synthese von zuvor 26 nm auf 70 nm gewachsen. Das XRD der LiGdF_4 -Synthese zeigt hauptsächlich den Erhalt des Zwischenproduktes GdF_3 in der orthorhombischen Phase (c)), dessen anisotrope Linienverbreiterung auf stäbchen- oder plättchenförmige Partikel hinweist. Die Referenzdaten für LiSEF_4 (ICSD-Nr. von LiYF_4 : 98-007-3709), SEF_3 (ICSD-Nr. von YF_3 : 98-002-6595) und LiF (ICSD-Nr.: 98-006-2361) sind jeweils in Rot, Grün und Blau dargestellt. 86
- Abbildung 4-25 TEM-Aufnahmen der Produkte B aus den LiSEF_4 -Synthesen (SE = Dy, Tb, Gd) mit 18 h Reaktionszeit bei 300 °C. a) LiDyF_4 -Partikel und b) LiTbF_4 -Partikel. Vermutlich sind die großen kontrastreichen Partikel den LiSEF_4 -Phasen zuzuordnen, eine Größenzunahme von den LiDyF_4 -Partikeln zu den LiTbF_4 -Partikeln ist zu erkennen. c) GdF_3 -Partikel, die Stäbchen- oder Plättchenstapel zu bilden scheinen. 87
- Abbildung 4-26 Vergleich der Debye-Scherrer-Größen der LiSEF_4 -Partikel (SE = Lu (gelbes Karo), Yb (grünes Dreieck, Spitze unten), Tm (violettetes Dreieck), Er (türkises Dreieck, Spitze oben), Y (dunkelblaues Quadrat), Ho (hellblauer Kreis), Dy (dunkelroter Stern), Tb (blaues Kreuz)) in Abhängigkeit vom Ionenradius. Die Größe der LiSEF_4 -Partikel nimmt von LiLuF_4 mit 10 nm bis LiTbF_4 mit 120 nm mit zunehmendem Ionenradius zu. LiYF_4 reiht sich mit einer Größe von 13 nm und einem Ionenradius von 104 pm zwischen LiTmF_4 mit 11 nm Größe und 102 pm Ionenradius sowie LiErF_4 mit 15 nm Größe und 103 pm Ionenradius ein. Die Größen sind von LiLuF_4 bis LiHoF_4 ähnlich. LiDyF_4 und LiTbF_4 weisen einen extremen Anstieg in der Größe auf, was auf eine geringere Keimbildungsgeschwindigkeit hindeutet. 88
- Abbildung 4-27 Schematischer Ablauf der Nukleation von Nanopartikeln. Ist die Nukleation schnell (oben), so entstehen viele Nukleationskeime und durch Wachstum bis zum Verbrauch der Monomere auch viele kleine Nanopartikel. Ist die Nukleation hingegen langsam (unten), so entstehen wenige Nukleationskeime und durch Wachstum bis zum Verbrauch des Monomers wenige große Nanokristalle. ^[219] 89
- Abbildung 4-28 XRD's von a) und c) LiYF_4 -Kern-Partikeln und b) $\text{LiYF}_4/\text{LiGdF}_4$ -Kern/Schale-Partikeln sowie d) $\text{LiYF}_4/\text{LiGdF}_4:5\%\text{Eu}$ -Kern/Schale-Partikeln. Anhand der schmalen Reflexe der Kern/Schale-Partikel in b) und d) ist ein Wachstum von den Kern-Partikeln zu den Kern/Schale-Partikeln erkennbar, das mit der Debye-Scherrer-Gleichung von 12 nm (a)) bzw. 13 nm (c)) auf 20 nm (b)) bzw. 19 nm (d)) quantifiziert werden kann. Die Referenzdaten von LiYF_4 (ICSD-Nr.: 98-007-3709) sind in Rot dargestellt. 91

- Abbildung 4-29 TEM-Aufnahmen von a) und c) LiYF_4 -Kern-Partikeln und b) $\text{LiYF}_4/\text{LiGdF}_4$ -Kern/Schale-Partikeln sowie d) $\text{LiYF}_4/\text{LiGdF}_4:5\%\text{Eu}$ -Kern/Schale-Partikeln. Ein Wachstum von $20 \times 13 \text{ nm}$ (a)) und $19 \times 14 \text{ nm}$ (c)) auf $26 \times 24 \text{ nm}$ (b)) und $30 \times 24 \text{ nm}$ (d)) hat von Kern- zu Kern/Schale-Partikeln stattgefunden. Die Aufnahmen deuten auf eine schmale Partikelgrößenverteilung hin. Diese ist jedoch, genauso wie der Größenzuwachs, weniger aussagekräftig, da die Ausrichtung der Partikel im Raum stark variiert, sodass die Identifizierung der Flächen der quadratischen Bipyramiden auf den TEM-Aufnahmen schwierig ist. 92
- Abbildung 4-30 Die Partikelgrößenhistogramme der Längsseiten a) und c) und der Querseiten b) und d) der quadratischen Kern- und Kern/Schale-Bipyramiden zeigen ein Wachstum von den Kern- zu den Kern/Schale-Partikeln. In Grau dargestellt sind die Kern- und in Grün die Kern/Schale-Partikel. a) Eine Zunahme der Längsseiten von $20 \text{ nm} \pm 6,6 \%$ der LiYF_4 -Kern-Partikel auf $26 \text{ nm} \pm 6,9 \%$ der $\text{LiYF}_4/\text{LiGdF}_4$ -Kern/Schale-Partikel ist zu erkennen. b) Auch eine Zunahme der Querseiten dieser Partikel kann beobachtet werden, und zwar von $13 \text{ nm} \pm 3,0 \%$ auf $24 \text{ nm} \pm 5,6 \%$. c) Die Längsseiten der $\text{LiYF}_4/\text{LiGdF}_4:5\%\text{Eu}$ -Nanopartikel zeigen eine Länge von $30 \text{ nm} \pm 6,7 \%$ und damit ein Wachstum der $19 \text{ nm} \pm 10 \%$ LiYF_4 -Kerne um 11 nm . d) Auch die Querseiten zeigen ein Wachstum von $14 \text{ nm} \pm 8,3 \%$ der LiYF_4 -Kerne auf $24 \text{ nm} \pm 6,3 \%$ der Eu-dotierten $\text{LiYF}_4/\text{LiGdF}_4$ -Partikel. Da die 3D-Ausrichtung der Partikel stark variiert, lassen die Größenhistogramme sowie die Standardabweichungen lediglich eine Abschätzung des Größenzuwachses von Kern- zu Kern/Schale-Partikeln zu..... 93
- Abbildung 4-31 Emissionsspektrum von $\text{LiYF}_4/\text{LiGdF}_4:\text{Eu}$ -Kern/Schale-Nanopartikeln, aufgenommen mit einer Anregungswellenlänge von 393 nm , und den zugeordneten Energieniveaus der Übergänge. Der Anregungsspalt wurde auf 14 nm geöffnet und der Emissionsspalt auf 1 nm . Eine Integrationszeit von 2 s wurde eingestellt und eine Schrittweite von $0,5 \text{ nm}$. Die Peaks zeigen die für Europium typischen Übergänge und bestätigen damit die Integration von Europium in das $\text{LiYF}_4/\text{LiGdF}_4$ -Gitter (die Anregung mit der Wellenlänge von 311 nm ergab ein identisches Spektrum)..... 94
- Abbildung 4-32 Emissionsspektren der $\text{LiYF}_4/\text{LiGdF}_4:5\%\text{Eu}$ -Kern/Schale-Nanopartikel (oben) im Vergleich zum Literaturspektrum der σ - bzw π -polarisierten Emission von einem LiYF_4 (YLF):Eu-Einkristall (jeweils unten, in rot und blau). Die grün gestrichelten Linien verbinden die Emissionslinien der Eu-dotierten-Partikel mit denen des Eu:YLF-Einkristalls aus der Literatur. Die Emissionsbanden der Kern/Schale-Partikel zeigen eine Superposition der σ - und π -Polarisationen des Fluoreszenzlichtes des Eu:YLF-Einkristalls. Damit kann der Einbau von Eu^{3+} -Ionen in das $\text{LiYF}_4/\text{LiGdF}_4$ -Gitter und die Integration auf S_4 -Gitterplätzen bestätigt werden. Die minimale Verschiebung der Linien beruht auf einer leichten Fehlkalibration des Monochromators. ^[222]..... 95

- Abbildung 4-33 Anregungsspektrum von $\text{LiYF}_4/\text{LiGdF}_4:\text{Eu}$ -Kern/Schale-Nanopartikeln aufgenommen bei einer Emissionswellenlänge von 615 nm mit den zugeordneten Übergängen. Die Peaks um 311 nm können dem Gadolinium zugeordnet werden und die Peaks ab 350 nm dem Europium. Die Peaks bei 311 nm und 393 nm zeigen die höchste Intensität und dienen daher jeweils als Anregungswellenlängen. Das Spektrum wurde bei einer Emissionsspaltbreite von 10 nm und einer Anregungsspaltbreite von 1 nm aufgenommen. Die Integrationszeit betrug 0,1 s und der Kanten-Filter OG 570, den alle Wellenlängen über 570 nm passieren können, wurde verwendet. 96
- Abbildung 4-34 Anregungsspektrum von $\text{LiYF}_4:\text{Eu}(35\%)$ -Nanopartikeln mit den zugeordneten Übergängen aus der Literatur, bei einer Emissionswellenlänge von 615 nm aufgenommen. Das Spektrum zeigt keine Linie bei 311 nm, da das Material kein Gd^{3+} enthält. [84] 96
- Abbildung 4-35 Dieke-Diagramm – 4f-Energieniveaus der dreiwertigen Lanthanoid-Ionen von $\text{Ce}^{3+}(4f^1)$ bis $\text{Yb}^{3+}(4f^{13})$ in LaF_3 . Die Niveaus sind mit Termsymbolen oder Großbuchstaben (für einige höhere Ebenen) beschriftet (entnommen aus [223]). 98
- Abbildung 4-36 Energieniveaudiagramme von Gadolinium (grün) und Europium (blau) mit den jeweiligen Term-Bezeichnungen nach Russel-Saunders. Gadolinium kann mit 311 nm vom $^8\text{S}_{7/2}$ -Energieniveau auf die $^6\text{P}_J$ -Energieniveaus angeregt werden und seine Energie auf das Europium übertragen, sodass Europium Emissionen bei 590 nm, 614 nm und 702 nm zeigt. Zusätzlich kann Europium direkt mit 393 nm angeregt werden und dieselben Emissionen werden erhalten (Werte entnommen aus [224]). 99
- Abbildung 4-37 Reaktionslösungen während der Chlorid-Syntheseroute. Links: Die Zugabe der Ausgangsverbindungen SnCl_4 und SbCl_5 in HCl führen zu einer klaren, gelblichen (und rauchenden) Lösung. Rechts: Durch die Zugabe von Ammoniakwasser (bzw. Säuren bei der Hydroxo-Syntheseroute) werden das Zinn und das Antimon als SnO_2 - bzw. Sb_2O_5 -Hydrate ausgefällt. 101
- Abbildung 4-38 TEM-Aufnahme von ca. 5 nm kleinen $\text{SnO}_2:\text{Sb}(5\%)$ -Nanopartikeln. Die Partikel lagern sich zusammen, da sie keine langkettigen unpolaren Liganden an der Oberfläche tragen, sondern in polaren Lösungsmitteln elektrostatisch stabilisiert werden. Dadurch liegen bei Verdunstung des Lösungsmittels die Partikel auf dem TEM-Probenträger ohne Abstand vor. 104
- Abbildung 4-39 XRD's von tetragonalem SnO_2 mit 5%iger Sb-Dotierung. a) Partikel nach Beendigung der Synthese und vor dem Autoklavieren mit einer Größe von 3 nm nach der Debye-Scherrer-Gleichung. b) Partikel nach dem Autoklavieren, das zu einem geringen Wachstum von 3 nm auf 5 nm führt (mit der Debye-Scherrer-Gleichung errechnet), anhand der schmalen Reflexe zu erkennen. Die Referenzdaten von SnO_2 (ICSD-Nr.: 98-064-7470) sind in Gelb dargestellt. 105
- Abbildung 4-40 Hydrodynamischer Durchmesser von $\text{SnO}_2:5\%\text{Sb}$ -Partikeln mittels Dynamischer Lichtstreuung (DLS) ermittelt. Partikel direkt nach der Synthese (in grau, gestreift) mit durchschnittlich 5 nm zeigen durch das Autoklavieren ein Wachstum auf durchschnittlich 6 nm (in blau). Die hydrodynamische Hülle der Partikel wird anhand der 1-3 nm größeren Größe im Vergleich zu den nach Debye-Scherrer bestimmten Größen deutlich. 106

- Abbildung 4-41 Kolloidale Lösungen von SnO₂:Sb-Nanopartikeln. Links: Eine klare, farblose Lösung direkt nach der Synthese. Rechts: Eine klare, blaue Lösung nach der Behandlung im Autoklaven. Die Plasmonen-Absorption im IR-Bereich führt zu der Blaufärbung des Kolloids. ^[141, 142]..... 107
- Abbildung 4-42 Absorptionsspektren von undotiertem SnO₂ (gelbe gestrichelte Linie) und von mit Sb dotiertem SnO₂ (blaue durchgezogene Linie). Der Anstieg der Absorption im IR-Bereich ist auf die kollektive Oszillation der freien Elektronen im Kristallgitter zurückzuführen, die die erfolgreiche n-Dotierung des SnO₂-Gitters bestätigt und die die sogenannte Plasmonen-Absorption hervorruft. ^[142] 108
- Abbildung 4-43 XRD's von ATO-Nanopartikeln, die über die Hydroxo-Synthese hergestellt wurden, jedoch mit Schwefelsäure statt Salzsäure. a) 3 nm ATO-Partikel vor der Behandlung im Autoklaven, die auf b) 4 nm nach der Behandlung im Autoklaven gewachsen sind. Die Referenzdaten von tetragonalem SnO₂ sind in Gelb dargestellt (ICSD-Nr.: 98-064-7470). 109
- Abbildung 4-44 Verschiedene Pasten mit unterschiedlichen Viskositäten, die für den jeweiligen Gebrauch als Rakel- oder Druckpaste eingestellt wurden. Links eine Paste mit geringerer Viskosität für den Druckprozess. Die Paste hat sich nach dem Schütteln des Gefäßes schnell wieder am Boden abgesetzt. Rechts eine Paste mit höherer Viskosität für den Rakelprozess, was anhand der noch am Glasgefäß haftenden Pasten-Rückstände nach vorherigem Schütteln zu erkennen ist. 110
- Abbildung 4-45 Der Rakel-Prozess. Eine Schablone wird auf einem Substrat befestigt und mittels eines über die Schablone rollenden Glasstabes kann die Paste gleichmäßig auf dem Glassubstrat verteilt werden. ^[231]..... 111
- Abbildung 4-46 Aufbau der Tiefdruck-Vorrichtung für das Drucken der Pasten auf Glassubstraten von der Saueressig GmbH in Vreden. a) Druckmaschine mit der Spannvorrichtung für den Druckzylinder und der Halterung für die Glassubstrate. Die Maschine lässt sich elektrisch bedienen und die Paste aus dem Druckzylinder wird automatisch auf dem Glassubstrat entleert. b) Druckzylinder mit Vertiefungen (sogenannten Näpfchen) (Aufnahme durch Kooperationspartner des BMBF-Projektes, Saueressig GmbH und Co. KG, Vreden). 111
- Abbildung 4-47 Schichten nach dem Ausheizen bei 450 °C für 1 Stunde mit einer Schichtdicke von ~ 1,3 µm zeigen hohe Transparenzen. Links in grau/blau dargestellt die Schicht ohne beschrifteten Hintergrund, rechts mit beschriftetem Hintergrund, wo die hohe Transparenz gut erkennbar ist. 112
- Abbildung 4-48 Schematischer Aufbau einer nanoporösen Schicht von leitfähigen ATO-Nanokristallen auf einem Glassubstrat mit der Verankerung von Elektrochromophoren. Die Schichtdicke der ATO-Nanokristalle ist variabel einstellbar, zwischen ca. 2 und 4 µm. Mit einer Lupe ist ein ATO-Nanokristall mit einer Größe von 3-6 nm vergrößert dargestellt, an den die Elektrochromophore über eine Phosphonat-Ankergruppe angebracht sind. Die Elektrochromophore können durch die Veränderung des Elektroden-Potentials einen Redox-Prozess durchlaufen und damit ihre Molekülstruktur und Farbigkeit verändern (Erstellung von Dr. Marius Ciobanu, ehem. Universität Osnabrück). 112

- Abbildung 4-49 Der elektrochrome Farbstoff TPB (Tetraphenylbenzidine), der an das ATO gekoppelt wird. Durch das Einstellen unterschiedlicher Potentiale kann das TPB reduziert und oxidiert werden. Im neutralen Zustand erscheint das TPB farblos. Gibt das TPB ein Elektron ab, indem ein positives Potential eingestellt wird, so erscheint es Rot, werden zwei Elektronen abgegeben, so nimmt es die Farbe Grün an. Der Prozess ist reversibel (Erstellung von Kooperationspartner des BMBF-Projektes, Dr. Alexander Hein, TU Kaiserslautern).^[232] 113
- Abbildung 4-50 Transmissionsspektren der mit TPB-Elektrochromophoren gekoppelten ATO-Elektrode in Abhängigkeit des eingestellten Potentials. In schwarz dargestellt ist die Transmission der reinen ATO-Schicht, in blau dargestellt die Transmission der ATO-Schicht mit aufgebrachtem Farbstoff im reduzierten Zustand bei einem Potential von 0 V. Beide zeigen eine hohe Transmission. In Magenta dargestellt ist die deutlich geringere Transmission der ATO-Schicht mit dem Farbstoff im oxidierten Zustand bei einem Potential von 1,3 V. Dementsprechend konnte ein hoher Kontrast erreicht werden (Messung und Erstellung von Kooperationspartner des BMBF-Projektes, Jonas Klein, Universität Osnabrück). 114
- Abbildung 4-51 Strukturformel und Redox-Prozess des Elektrochromophoren Vio, das an TiO_2 gekoppelt wird. Das Vio liegt im zweifach positiv geladenen Zustand transparent vor und kann bei der Einstellung eines negativen Potentials durch die Aufnahme eines Elektrons (Reduktion) die blaue Farbe zeigen. Dieser Prozess ist reversibel. Durch unterschiedliche Potential-Einstellungen lassen sich die beiden Farbzustände beliebig variieren (Erstellung von Kooperationspartner des BMBF-Projektes, Dr. Alexander Hein, TU Kaiserslautern). 116
- Abbildung 4-52 Schematischer Aufbau des elektrochromen Graufilter-Bauelements. Sowohl an der Arbeits- als auch an der Gegenelektrode befinden sich Chrom/Gold-Strukturen für den elektrischen Kontakt. Die Gegenelektrode besteht aus ATO-Nanopartikeln, die auf einem ITO-Glassubstrat aufgebracht sind. Die Arbeitselektrode besteht aus TiO_2 -Nanopartikeln, die ebenfalls auf einem ITO-Glassubstrat aufgebracht sind. Zwischen den beiden Elektroden befindet sich eine sogenannte Ordyl-Schicht, die Kavitäten für den Elektrolyten und den Klebstoff bietet. Als Elektrolyt wird eine 1 M Lösung aus LiClO_4 in Propylencarbonat verwendet. Mit dem Klebstoff wird das Bauelement versiegelt (Erstellung von Kooperationspartner des BMBF-Projektes, Dr. Alexander Hein, TU Kaiserslautern). 117
- Abbildung 4-53 Elektrochromer Filter mit ATO/TPB als Rückelektrode und TiO_2 /Vio als Frontelektrode, der durch die Veränderung der von außen angelegten Spannung zwischen farblos, gelblich, grün und grün/blau geschaltet werden kann (Messung und Erstellung von Kooperationspartner des BMBF-Projektes, Dr. Alexander Hein, TU Kaiserslautern). 117

Abbildung 4-54 Elektrochromer Gradientenfilter basierend auf gerakelten und gedruckten Schichten in zwei Dimensionen, beim Ansteuern mehrerer Elektroden im Vergleich. Links: der Filter mit gerakelten Schichten zeigt eine grüne und dunklere Färbung. Rechts: der Filter mit gedruckten Schichten zeigt im Vergleich eine blaue und hellere Färbung. Beide Filter zeigen ähnliche Homogenitäten und Transparenz, jedoch ist der Kontrast des Filters mit gerakelten Schichten etwas höher, was auf die dickeren Schichten zurückzuführen ist (Messung und Erstellung von Kooperationspartner des BMBF-Projektes, Dr. Alexander Hein, TU Kaiserslautern).^[234, 235] 118

6.3 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Vergleich bi-exponentieller Anpassungen der Abklingkurven der grünen und roten Er^{3+} -Emission der LiYF_4 :18%Yb,2%Er/ LiYF_4 -Kern/Schale-Partikel und eines Einkristalls aus LiYF_4 :18%Yb,2%Er ^[213] . λ_{ex} ist die anregende Wellenlänge, λ_{em} die emittierte Wellenlänge, T_1 und T_2 die kurze und lange Abklingzeit-Komponente der bi-exponentiellen Anpassung (Durchführung von KooperationspartnerInnen des DFG-Projektes, Gruppe Resch, BAM Berlin).....	66
Tabelle 2 Eigenschaften wie Ordnungszahl, Ionenladung, Koordinationszahl und Ionenradius der Seltenen Erden von Yttrium über Lutetium bis Samarium. ^[218]	77
Tabelle 3 Vergleich der Partikelgrößen der LiSEF_4 -Nanopartikel nach XRD- und TEM-Auswertung sowie die Standardabweichung von der mittleren Größe laut TEM-Aufnahmen. Die Größe der LiSEF_4 -Nanopartikel nimmt von Lu–Ho entsprechend der zunehmenden Ionenradien zu. Y reiht sich mit einem Ionenradius von 104 pm laut dem aussagekräftigeren TEM-Ergebnis passend zwischen Er und Ho ein. ^[218]	82

6.4 Abkürzungsverzeichnis

HOA	Ölsäure
OA	Oleat (deprotonierte Ölsäure)
ODE	1-Octadecen
HOAc	Essigsäure
OAc	Acetat (deprotonierte Essigsäure)
EtOH	Ethanol
SE	Seltene Erden
TAA	Triarylamin
TPB	Tetraphenylbenzidine
Vio	Viologen
ITO	Zinn-dotiertes Indiumoxid
FTO	Fluor-dotiertes Zinndioxid
ATO	Antimon-dotiertes Zinndioxid
YLF	Lithiumyttriumfluorid-Einkristall
N ₂	Stickstoff

XRD	Röntgenpulverdiffraktometrie (<i>x-ray diffraction</i>)
DLS	Dynamische Lichtstreuung
TEM	Transmissionselektronen-mikroskopie
UV/Vis	Absorptionsspektroskopie (UV- und Vis-Bereich)
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SAXS	Kleinwinkelröntgenstreuung (<i>small angle x-ray scattering</i>)

Anhang

°C	Grad Celsius
g	Gramm
L	Liter
ml	Milliliter
mmol	Millimol
mol	Mol
nm	Nanometer
µm	Mikrometer
ms	Millisekunden
Gew.-%	Gewichtsprozent
rpm	rounds per minute
kV	Kilovolt
kDa	Kilodalton
MeV	Megaelektronenvolt
Φ_{UC}	Upconversion-Quantenausbeute

P	Anregungsleistungsdichte
IR	Infrarot
NIR	nahes Infrarot
LB	Leitungsband
VB	Valenzband
UCL	Upconversion-Lumineszenz
ETU	Energie-Transfer-Upconversion
ESU	<i>excited state absorption</i>
PA	<i>photon avalanche</i>

Anhang

konz.	konzentriert
dest.	destilliert
w.E.	Willkürliche Einheit
s.	siehe
z.B.	Zum Beispiel
bzw.	Beziehungsweise
d. h.	das heißt
Abb.	Abbildung
h	Stunden (<i>hours</i>)

BAM	Bundesanstalt Materialforschung Berlin
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft

7 Literaturverzeichnis

- [1] H. Goesmann, C. Feldmann, *Angewandte Chemie* **122**, 1402 (2010).
- [2] K.J. Choi, H.W. Jang, *Sensors (Basel, Switzerland)* **10**, 4083 (2010).
- [3] H. Dai, *Accounts of chemical research* **35**, 1035 (2002).
- [4] S.w. Lee, Y.-W. Kim, H. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 350 (2001).
- [5] S.R. Dhage, V. Ravi, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 4539 (2003).
- [6] M. Batzill, U. Diebold, *Progress in Surface Science* **79**, 47 (2005).
- [7] S. Gai, C. Li, P. Yang, J. Lin, *Chemical reviews* **114**, 2343 (2014).
- [8] C. Renero-Lecuna, R. Martín-Rodríguez, R. Valiente, J. González, F. Rodríguez, K.W. Krämer, H.U. Güdel, *Chem. Mater.* **23**, 3442 (2011).
- [9] M.M. Lage, R.L. Moreira, F.M. Matinaga, J.-Y. Gesland, *Chem. Mater.* **17**, 4523 (2005).
- [10] S.A. Miller, H.E. Rast, H.H. Caspers, *The Journal of Chemical Physics* **52**, 4172 (1970).
- [11] S. Salaün, M.T. Feroni, A. Bulou, M. Rousseau, Simon, P. and Gesland, J. Y., *Journal of Physics: Condensed Matter* **9**, 6941 (1997).
- [12] E. Schultheiss, A. Scharmann, D. Schwabe, *phys. stat. sol. (b)* **138**, 465 (1986).
- [13] E. Sarantopoulou, Y.S. Raptis, E. Zouboulis, C. Raptis, *Phys. Rev. B* **59**, 4154 (1999).
- [14] X.X. Zhang, A. Schulte, B.H.T. Chai, *Solid State Communications* **89**, 181 (1994).
- [15] S. Salaün, A. Bulou, M. Rousseau, Hennion, B. and Gesland, J. Y., *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 6957 (1997).
- [16] B. Minisini, Q.A. Wang, F. Tsobnang, *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, 4953 (2005).
- [17] A.A. Kaminskii, *Laser Crystals*, Springer, Berlin 1990.
- [18] R.E. Thoma, G.M. Hebert, Insley, H. and Weaver, C. F., *Inorg. Chem.* **2**, 1005 (1963).
- [19] R.E. Thoma, H. Insley, G.M. Hebert, *Inorg. Chem.* **5**, 1222 (1966).
- [20] P.W. Metz, F. Reichert, F. Moglia, S. Müller, D.-T. Marzahl, C. Kränkel, G. Huber, *Optics letters* **39**, 3193 (2014).
- [21] T. Sandrock, T. Danger, E. Heumann, Huber, G. and Chai, B. H. T., *Applied Physics B* **58**, 149 (1994).
- [22] B. Qu, B. Xu, Y. Cheng, S. Luo, H. Xu, Y. Bu, P. Camy, J.-L. Doualan, R. Moncorge, Z. Cai, *IEEE Photonics J.* **6**, 1 (2014).
- [23] Z.P. Cai, B. Qu, Y.J. Cheng, S.Y. Luo, B. Xu, H.Y. Xu, Z.Q. Luo, P. Camy, J.L. Doualan, R. Moncorge, *Optics express* **22**, 31722 (2014).

- [24] B. Qu, R. Moncorgé, Z. Cai, J.-L. Doualan, B. Xu, H. Xu, A. Braud, P. Camy, *Optics letters* **40**, 3053 (2015).
- [25] S. Luo, Z. Cai, H. Xu, X. Liu, H. Chen, Y. Cao, L. Li, *Optics express* **26**, 24695 (2018).
- [26] S. Luo, B. Xu, H. Xu, Z. Cai, *Applied optics* **56**, 9552 (2017).
- [27] H. Tanaka, S. Fujita, F. Kannari, *Applied optics* **57**, 5923 (2018).
- [28] Y.J. Huang, Y.S. Tzeng, C.Y. Tang, Y.P. Huang, Y.F. Chen, *Optics express* **20**, 18230 (2012).
- [29] P.J. Hardman, W.A. Clarkson, G.J. Friel, M. Pollnau, D.C. Hanna, *IEEE J. Quantum Electron.* **35**, 647 (1999).
- [30] H.C. Liang, C.S. Wu, *Optics express* **25**, 13697 (2017).
- [31] K.J. Weingarten, D.C. Shannon, R.W. Wallace, U. Keller, *Optics letters* **15**, 962 (1990).
- [32] G.P. Malcolm, P.F. Curley, A.I. Ferguson, *Optics letters* **15**, 1303 (1990).
- [33] T. Juhasz, S.T. Lai, M.A. Pessot, *Optics letters* **15**, 1458 (1990).
- [34] K.J. Weingarten, U. Keller, T.H. Chiu, J.F. Ferguson, *Optics letters* **18**, 640 (1993).
- [35] M.B. Danailov, G. Cerullo, V. Magni, D. Segala, S. de Silvestri, *Optics letters* **19**, 792 (1994).
- [36] Y.J. Huang, C.Y. Tang, W.L. Lee, Y.P. Huang, S.C. Huang, Y.F. Chen, *Appl. Phys. B* **108**, 313 (2012).
- [37] J. Kawanaka, K. Yamakawa, H. Nishioka, K.-I. Ueda, *Optics express* **10**, 455 (2002).
- [38] L.E. Zapata, D.J. Ripin, T.Y. Fan, *Optics letters* **35**, 1854 (2010).
- [39] D.E. Miller, J.R. Ochoa, T.Y. Fan, *Optics letters* **38**, 4260 (2013).
- [40] J. Kawanaka, H. Nishioka, N. Inoue, K. Ueda, *Applied optics* **40**, 3542 (2001).
- [41] T.Y. Fan, D.J. Ripin, R.L. Aggarwal, J.R. Ochoa, B. Chann, M. Tilleman, J. Spitzberg, *IEEE J. Select. Topics Quantum Electron.* **13**, 448 (2007).
- [42] N. Ter-Gabrielan, V. Fromzel, T. Sanamyan, M. Dubinskii, *Opt. Mater. Express* **7**, 2396 (2017).
- [43] G.J. Kintz, R. Allen, L. Esterowitz, *Appl. Phys. Lett.* **50**, 1553 (1987).
- [44] G.J. Kintz, L. Esterowitz, G. Rosenblatt, R. Stoneman, in *Conference Proceedings LEOS Lasers and Electro-Optics Society*, IEEE 1988, p. 327.
- [45] F. Auzel, S. Hubert, D. Meichenin, *Appl. Phys. Lett.* **54**, 681 (1989).
- [46] M. Messner, A. Heinrich, K. Unterrainer, *Applied optics* **57**, 1497 (2018).
- [47] N.U. Wetter, A.M. Deana, I.M. Ranieri, L. Gomes, S.L. Baldochi, *IEEE J. Quantum Electron.* **46**, 99 (2010).

- [48] A. Dergachev, P.F. Moulton, in *Advanced solid-state photonics: Proceedings volume*, Ed. J.J. Zayhowski, Optical Society of America, Washington, D.C. 2003.
- [49] T. Jensen, A. Diening, G. Huber, B.H. Chai, *Optics letters* **21**, 585 (1996).
- [50] J. Hong, L. Zhang, M. Xu, Y. Hang, *Infrared Physics & Technology* **80**, 38 (2017).
- [51] R.L. Aggarwal, D.J. Ripin, J.R. Ochoa, T.Y. Fan, *Journal of Applied Physics* **98**, 103514 (2005).
- [52] H. Fonnum, E. Lippert, M.W. Haakestad, *Optics letters* **38**, 1884 (2013).
- [53] M. Schellhorn, in *Appl. Phys.*, 777-788.
- [54] W. Koen, C. Bollig, H. Strauss, M. Schellhorn, C. Jacobs, M.J.D. Esser, *Appl. Phys. B* **99**, 101 (2010).
- [55] J. Kwiatkowski, J.K. Jabczynski, W. Zendzian, *Optics & Laser Technology* **67**, 93 (2015).
- [56] J. Kwiatkowski, *Opto-Electronics Review* **23**, 165 (2015).
- [57] N. Coluccelli, A. Lagatsky, A. Di Lieto, M. Tonelli, G. Galzerano, W. Sibbett, P. Laporta, *Optics letters* **36**, 3209 (2011).
- [58] Y. Ding, D.X. Zhang, W. Wang, B.Q. Yao, X.M. Duan, Y.L. Ju, Y.Z. Wang, *Optik* **126**, 855 (2015).
- [59] B. Zhang, L. Li, C.J. He, F.J. Tian, X.T. Yang, J.H. Cui, J.Z. Zhang, W.M. Sun, *Optics & Laser Technology* **100**, 103 (2018).
- [60] Ł. Gorajek, J. K. Jabczyński, W. Żendzian, J. Kwiatkowski, M. Nemeč, *Opto-Electronics Review* **17**, 309 (2009).
- [61] L.A. Pomeranz, P.A. Budni, M.L. Lemons, C.A. Miller, J.R. Mosto, Pollak, T. M. and Chicklis, E. P., *OSA Trends in Optics and Photonics: Advanced Solid-State Lasers*, Optical Society of America, Washington DC 1999.
- [62] A. Dergachev, K. Wall, P.F. Moulton, in *Advanced solid-state lasers: [articles from the oral and poster presentations at the 2002 OSA Topical Meeting on Advanced Solid-State Lasers, held in Québec City, Febuary 3-6, 2002] ; proceedings volume*, Ed. M.E. Fermann, OSA, Optical Society of America, Washington, DC 2002, WA1.
- [63] S. So, J.I. Mackenzie, D.P. Shepherd, W.A. Clarkson, J.G. Betterton, E.K. Gorton, *Appl. Phys. B* **84**, 389 (2006).
- [64] I.M. Ranieri, S.L. Baldochi, A.M.E. Santo, L. Gomes, L.C. Courrol, L.V.G. Tarelho, W. de Rossi, J.R. Berretta, F.E. Costa, G.E.C. Nogueira, N.U. Wetter, D.M. Zezell, N.D. Vieira, S.P. Morato, *Journal of Crystal Growth* **166**, 423 (1996).
- [65] I.M. Ranieri, L.C. Courrol, A.F. Carvalho, L. Gomes, S.L. Baldochi, *J Mater Sci* **42**, 2309 (2007).
- [66] C. Wyss, W. Lüthy, H.P. Weber, P. Rogin, J. Hulliger, *Optics Communications* **144**, 31 (1997).

- [67] E. Heumann, P. Möbert, G. Huber, B.H.T. Chai, in *OSA trends in optics and photonics on advanced solid state lasers: From the topical meeting January 31-February 2, 1996, San Francisco, California*, Eds. S.A. Payne, C.R. Pollock, Optical Society of America, Washington, DC 1996, IL1.
- [68] F. Heine, V. Ostroumov, E. Heumann, T. Jensen, Huber, G. and Chai, B. H. T., in *Advanced Solid State Lasers*, p. 77.
- [69] M. Haase, H. Schäfer, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **50**, 5808 (2011).
- [70] J. Wang, F. Wang, J. Xu, Y. Wang, Y. Liu, X. Chen, H. Chen, X. Liu, *C. R. Chimie* **13**, 731 (2010).
- [71] V. Mahalingam, F. Vetrone, R. Naccache, A. Speghini, J.A. Capobianco, *Adv. Mater.* **21**, 4025 (2009).
- [72] G. Chen, T.Y. Ohulchanskyy, A. Kachynski, H. Agren, P.N. Prasad, *ACS nano* **5**, 4981 (2011).
- [73] A.-R. Hong, S.Y. Kim, S.-H. Cho, K. Lee, H.S. Jang, *Dyes and Pigments* **139**, 831 (2017).
- [74] M.S. Meijer, P.A. Rojas-Gutierrez, D. Busko, I.A. Howard, F. Frenzel, C. Würth, U. Resch-Genger, B.S. Richards, A. Turshatov, J.A. Capobianco, S. Bonnet, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **35**, 22556 (2018).
- [75] B. Meesaragandla, D. Sarkar, V.N.K.B. Adusumalli, V. Mahalingam, *New J. Chem.* **40**, 3080 (2016).
- [76] H. Na, J.S. Jeong, H.J. Chang, H.Y. Kim, K. Woo, K. Lim, K.A. Mkhoyan, H.S. Jang, *Nanoscale* **6**, 7461 (2014).
- [77] J. Shin, J.-H. Kyhm, A.-R. Hong, J.D. Song, K. Lee, H. Ko, H.S. Jang, *Chem. Mater.* **30**, 8457 (2018).
- [78] B.J. Park, A.-R. Hong, S. Park, K.-U. Kyung, K. Lee, H. Seong Jang, *Scientific reports* **7**, 45659 (2017).
- [79] Q. Zhang, B. Yan, *Inorganic chemistry* **15**, 6834 (2010).
- [80] X. Xue, S. Uechi, R.N. Tiwari, Z. Duan, M. Liao, M. Yoshimura, T. Suzuki, Y. Ohishi, *Opt. Mater. Express* **3**, 989 (2013).
- [81] J. Dong, J. Zhang, Q. Han, X. Zhao, X. Yan, J. Liu, H. Ge, W. Gao, *Journal of Luminescence* **207**, 361 (2019).
- [82] S.Y. Kim, J.S. Jeong, K.A. Mkhoyan, H.S. Jang, *Nanoscale* **8**, 10049 (2016).
- [83] S. Liu, X. Guo, X. Zhai, D. Zhao, K. Zheng, G. Qin, W. Qin, *j. nanosci. nanotechnol. (Journal of Nanoscience and Nanotechnology)* **14**, 3718 (2014).
- [84] S.Y. Kim, Y.-H. Won, H.S. Jang, *Scientific reports* **5**, 7866 (2015).

- [85] J. Liu, H. Rijckaert, M. Zeng, K. Haustraete, B. Laforce, L. Vincze, I. van Driessche, A.M. Kaczmarek, R. van Deun, *Adv. Funct. Mater.* **28**, 1707365 (2018).
- [86] Y. Zhu, S. Zhao, B. Zhou, H. Zhu, Y. Wang, *J. Phys. Chem. C* **121**, 18909 (2017).
- [87] T. Cheng, R.F. Ortiz, K. Vedantham, R. Naccache, F. Vetrone, R.S. Marks, T.W.J. Steele, *Biomacromolecules* **16**, 364 (2015).
- [88] G. Jalani, R. Naccache, D.H. Rosenzweig, S. Lerouge, L. Haglund, F. Vetrone, M. Cerruti, *Nanoscale* **7**, 11255 (2015).
- [89] T. Cheng, R. Marin, A. Skripka, F. Vetrone, *Journal of the American Chemical Society* **140**, 12890 (2018).
- [90] P.A. Rojas-Gutierrez, C. DeWolf, J.A. Capobianco, *Part. Part. Syst. Charact.* **33**, 865 (2016).
- [91] Q. Yu, E.M. Rodriguez, R. Naccache, P. Forgione, G. Lamoureux, F. Sanz-Rodriguez, D. Scheglmann, J.A. Capobianco, *Chem. Commun.* **50**, 12150 (2014).
- [92] V. Mahalingam, R. Naccache, F. Vetrone, J.A. Capobianco, *Chem. Eur. J.* **15**, 9660 (2009).
- [93] V. Mahalingam, R. Naccache, F. Vetrone, J.A. Capobianco, *Chemical communications (Cambridge, England)* **47**, 3481 (2011).
- [94] H.-W. Chien, C.-H. Wu, C.-H. Yang, T.-L. Wang, *Journal of Alloys and Compounds* **806**, 272 (2019).
- [95] Y.-C. Chung, C.-H. Yang, R.-H. Lee, T.-L. Wang, *ACS Omega* **4**, 3322 (2019).
- [96] R. Marin, L. Labrador-Paéz, A. Skripka, P. Haro-González, A. Benayas, P. Canton, D. Jaque, F. Vetrone, *ACS Photonics* **5**, 2261 (2018).
- [97] N. Möller, T. Hellwig, L. Stricker, S. Engel, C. Fallnich, B.J. Ravoo, *Chemical communications (Cambridge, England)* **53**, 240 (2016).
- [98] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, De Gruyter, Berlin 2011.
- [99] X. Chen, J. Schröder, S. Hauschild, S. Rosenfeldt, M. Dulle, S. Förster, *Langmuir the ACS journal of surfaces and colloids* **31**, 11678 (2015).
- [100] C. Kuttner, M. Mayer, M. Dulle, A. Moscoso, J.M. López-Romero, S. Förster, A. Fery, J. Pérez-Juste, R. Contreras-Cáceres, *ACS applied materials & interfaces* **10**, 11152 (2018).
- [101] C.B. Murray, C.R. Kagan, M.G. Bawendi, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **30**, 545 (2000).
- [102] V. Saranathan, C.O. Osuji, S.G.J. Mochrie, H. Noh, S. Narayanan, A. Sandy, E.R. Dufresne, R.O. Prum, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **107**, 11676 (2010).
- [103] H.-X. Mai, Y.-W. Zhang, R. Si, Z.-G. Yan, L.-D. Sun, L.-P. You, C.-H. Yan, *Journal of the American Chemical Society* **128**, 6426 (2006).

- [104] W. Feng, L.-D. Sun, C.-H. Yan, *Langmuir the ACS journal of surfaces and colloids* **27**, 3343 (2011).
- [105] A. Guinier, G. Fournet (1995).
- [106] O. Glatter, O. Kratky, *Acta Polym.* **36**, 515 (1982).
- [107] L.A. Feigin, D.I. Svergun, *Structure Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering*, Springer US, Boston, MA, s.l. 1987.
- [108] P. Lindner, T. Zemb (Eds.), *Neutrons, X-rays and light: Scattering methods applied to soft condensed matter ; [completely revised 'Bombannes' lectures*, North-Holland Elsevier, Amsterdam 2002.
- [109] W.H. de JEU, *Basic X-ray scattering for soft matter*, Oxford University Press, Oxford 2016.
- [110] O. Glatter, *Scattering methods and their application in colloid and interface science*, Elsevier, Amsterdam, Netherland 2018.
- [111] S. Förster, S. Fischer, K. Zielske, C. Schellbach, M. Sztucki, P. Lindner, J. Perlich, *Advances in Colloid and Interface Science* **163**, 53 (2011).
- [112] S. Förster, T. Plantenberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 688 (2002).
- [113] M. Ossorio, T. Stawski, J. Rodríguez-Blanco, M. Sleutel, J. García-Ruiz, L. Benning, A. van Driessche, *Minerals* **7**, 140 (2017).
- [114] B.R. Pauw, *J. Phys.: Condens. Matter* **25**, 383201 (2013).
- [115] B. Smarsly, A. Gibaud, W. Ruland, D. Sturmayr, C.J. Brinker, *Langmuir* **21**, 3858 (2005).
- [116] D.I. Svergun, M.H.J. Koch, P.A. Timmins, R.P. May, *Small Angle X-Ray and Neutron Scattering from Solutions of Biological Macromolecules*, Oxford University Press, Oxford 2013.
- [117] D. Tchoubar, N. Cohaut, *Handbook of Clay Science*, Elsevier Science, Burlington 2011.
- [118] M. Nagel, S.G. Hickey, A. Frömsdorf, A. Kornowski, H. Weller, *nano Online*, De Gruyter 2016.
- [119] V.V. Golubkov, A.I. Ekimov, A.A. Onushchenko, V.A. Tsekhomskii, *Fiz. Khim. Stekla* **7**, 397 (1981).
- [120] H. Mattoussi, A.W. Cumming, C.B. Murray, M.G. Bawendi, R. Ober, *The Journal of Chemical Physics* **105**, 9890 (1996).
- [121] H. Mattoussi, A.W. Cumming, C.B. Murray, M.G. Bawendi, R. Ober, *Physical review. B, Condensed matter* **58**, 7850 (1998).
- [122] T. Vossmeier, L. Katsikas, M. Giersig, I.G. Popovic, K. Diesner, A. Chemseddine, A. Eychemueller, H. Weller, *J. Phys. Chem.* **98**, 7665 (1994).

- [123] B. Abécassis, C. Bouet, C. Garnero, D. Constantin, N. Lequeux, S. Ithurria, B. Dubertret, B.R. Pauw, D. Pontoni, *Nano letters*, 2620 (2015).
- [124] J. Maes, N. Castro, K. de Nolf, W. Walravens, B. Abécassis, Z. Hens, *Chem. Mater.* **30**, 3952 (2018).
- [125] M.C. Weidman, K.G. Yager, W.A. Tisdale, *Chem. Mater.* **27**, 474 (2015).
- [126] D.D.W. Grinolds, P.R. Brown, D.K. Harris, V. Bulovic, M.G. Bawendi, *Nano letters*, 21 (2015).
- [127] S. Förster, A. Timmann, C. Schellbach, A. Frömsdorf, A. Kornowski, H. Weller, S.V. Roth, P. Lindner, *Nature materials* **6**, 888 (2007).
- [128] N. Dingenouts, J. Bolze, D. Pötschke, M. Ballauff, in *Polymer Latexes - Epoxide Resins - Polyampholytes*, Eds. A. Abe, A.-C. Albertsson, H.-J. Cantow, K. Dušek, S. Edwards, H. Höcker, J.-F. Joanny, H.-H. Kausch, T. Kobayashi, K.-S. Lee, J.E. McGrath, L. Monnerie, S.I. Stupp, U.W. Suter, E.L. Thomas, G. Wegner, R.J. Young, Springer, Berlin, Heidelberg 1999, p. 1.
- [129] J. Hesse, D.T. Klier, M. Sgarzi, A. Nsubuga, C. Bauer, J. Grenzer, R. Hübner, M. Wislicenus, T. Joshi, M.U. Kumke, H. Stephan, *ChemistryOpen*, 159 (2018).
- [130] H. Landolt, R. Börnstein, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, Springer.
- [131] Y. Wang, T. Brezesinski, M. Antonietti, B. Smarsly, *ACS nano* **3**, 1373 (2009).
- [132] J.-M.J. Herrmann, J.-L. Portefaix, M. Forissier, F. Figueras, P. Pichat, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **75**, 1346 (1979).
- [133] H. Koch, *phys. stat. sol. (b)* **3**, 1059 (1963).
- [134] E. Shanthi, V. Dutta, A. Banerjee, K.L. Chopra, *Journal of Applied Physics* **51**, 6243 (1980).
- [135] G. Frank, E. Kauer, H. Köstlin, *Thin Solid Films* **77**, 107 (1981).
- [136] I. Hamberg, C.G. Granqvist, *Journal of Applied Physics* **60**, R123-R160 (1986).
- [137] P. Grosse, *Freie Elektronen in Festkörpern*, Springer Berlin Heidelberg 2013.
- [138] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons Inc, USA 1986.
- [139] A. Henglein, *J. Phys. Chem.* **97**, 5457 (1993).
- [140] S. Link, M.A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **103**, 8410 (1999).
- [141] T. Nütz, U. zum Felde, M. Haase, *The Journal of Chemical Physics* **110**, 12142 (1999).
- [142] J.M. Xu, L. Li, S. Wang, H.L. Ding, Y.X. Zhang, G.H. Li, *CrystEngComm* **15**, 3296 (2013).
- [143] T.T. Emons, J. Li, L.F. Nazar, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 8516 (2002).
- [144] C. Goebbert, R. Nonninger, M.A. Aegerter, H. Schmidt, *Thin Solid Films* **351**, 79 (1999).

- [145] K.Y. Rajpure, M.N. Kusumade, M.N. Neumann-Spallart, C.H. Bhosale, *Materials Chemistry and Physics* **64**, 184 (2000).
- [146] C.M. Lampert, *Solar & Wind Technology* **4**, 347 (1987).
- [147] C.M. Lampert, *Solar Energy Materials* **6**, 1 (1981).
- [148] J.R. Bellingham, W.A. Phillips, C.J. Adkins, *Journal of Material Science Letters* **11**, 263 (1992).
- [149] C. Terrier, J.P. Chatelon, R. Berjoan, J.A. Roger, *Thin Solid Films* **263**, 37 (1995).
- [150] J.P. Chatelon, C. Terrier, E. Bernstein, R. Berjoan, J.A. Roger, *Thin Solid Films* **247**, 162 (1994).
- [151] J. Rockenberger, U. zum Felde, M. Tischer, L. Tröger, M. Haase, H. Weller, *The Journal of Chemical Physics* **112**, 4296 (2000).
- [152] H.S. Varol, A. Hinsch, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **40**, 273 (1996).
- [153] F. Bai, Y. He, P. He, Y. Tang, Z. Jia, *Materials Letters* **60**, 3126 (2006).
- [154] J.M. Xu, L. Li, S. Wang, H.L. Ding, Y.X. Zhang, G.H. Li, *CrystEngComm* **15**, 3296 (2013).
- [155] H. Watanabe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **9**, 1551 (1970).
- [156] H.W. Lehmann, R. Widmer, *Thin Solid Films* **27**, 359 (1975).
- [157] J. Kane, H.P. Schweizer, W. Kern, *J. Electrochem. Soc.* **123**, 270 (1976).
- [158] T.D. Senguttuvan, L.K. Malhotra, *Thin Solid Films* **289**, 22 (1996).
- [159] C. Terrier, J.P. Chatelon, J.A. Roger, *Thin Solid Films* **295**, 95 (1997).
- [160] I. Yagi, K. Kakizawa, Murakami, K. and Kaneko, S., *J. Ceram. Soc. Jpn.* **102**, 294 (1993).
- [161] I. Yagi, E. Ikeda, Y. Kuniya, *Journal of Materials Research* **9**, 663 (1994).
- [162] Y. Takahashi, Y. Wada, *J. Electrochem. Soc.* **137**, 267 (1990).
- [163] V. Dusastre, D.E. Williams, *J. Phys. Chem. B* **102**, 6732 (1998).
- [164] J.P. Coleman, J.J. Freeman, P. Madhukar, J.H. Wagenknecht, *Displays* **20**, 145 (1999).
- [165] R. Koivula, R. Harjula, J. Lehto, *Microporous and Mesoporous Materials* **55**, 231 (2002).
- [166] K. Peters, P. Zeller, G. Stefanic, V. Skoromets, H. Němec, P. Kužel, D. Fattakhova-Rohlfing, *Chem. Mater.* **27**, 1090 (2015).
- [167] T. Nütz, M. Haase, *J. Phys. Chem. B* **104**, 8430 (2000).
- [168] P. Yang, D. Zhao, D.I. Margolese, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Nature* **396**, 152 (1998).
- [169] P. Bonhôte, E. Gogniat, F. Campus, L. Walder, M. Grätzel, *Displays* **20**, 137 (1999).

- [170] F. Campus, P. Bonhôte, M. Grätzel, S. Heinen, L. Walder, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **56**, 281 (1999).
- [171] H.J. Kim, J.K. Seo, Y.J. Kim, H.K. Jeong, G.I. Lim, Y.S. Choi, W. in Lee, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **93**, 2108 (2009).
- [172] M. Möller, S. Asaftei, D. Corr, M. Ryan, L. Walder, *Adv. Mater.* **16**, 1558 (2004).
- [173] C. Homann, L. Krukewitt, F. Frenzel, B. Grauel, C. Würth, U. Resch-Genger, M. Haase, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **57**, 8765 (2018).
- [174] V.K. LaMer, R.H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 4847 (1950).
- [175] T. Sugimoto, *Advances in Colloid and Interface Science* **28**, 65 (1987).
- [176] H. Goesmann, C. Feldmann, *Angewandte Chemie International Edition* **49**, 1362 (2010).
- [177] J. Park, J. Joo, S.G. Kwon, Y. Jang, T. Hyeon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 4630 (2007).
- [178] T. Sugimoto, *Journal of Colloid and Interface Science* **150**, 208 (1992).
- [179] S.G. Kwon, T. Hyeon, *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **7**, 2685 (2011).
- [180] Carl Wagner, *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **65**, 581 (1961).
- [181] X. Peng, J. Wickham, A.P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 5343 (1998).
- [182] P. Hänninen, H. Härmä, T. Ala-Kleme, *Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg 2011.
- [183] M.H.V. Werts, *Science progress* **88**, 101 (2005).
- [184] C. Qian, T. Zeng, H. Liu, *Advances in Condensed Matter Physics* **2013**, 1 (2013).
- [185] D. Andrews, T. Nann, R.H. Lipson, *Comprehensive Nanoscience and Nanotechnology*, Elsevier Science & Technology, San Diego 2019.
- [186] H. Dong, L.-D. Sun, C.-H. Yan, *Nanoscale* **5**, 5703 (2013).
- [187] H.-X. Mai, Y.-W. Zhang, L.-D. Sun, C.-H. Yan, *J. Phys. Chem. C* **111**, 13721 (2007).
- [188] S. Zhao, A.E. Wangstrom, Y. Liu, W.A. Rigdon, W.E. Mustain, *Electrochimica Acta* **157**, 175 (2015).
- [189] J.C. Cruz, S. Rivas, D. Beltran, Y. Meas, R. Ornelas, G. Osorio-Monreal, L. Ortiz-Frade, J. Ledesma-García, L.G. Arriaga, *International Journal of Hydrogen Energy* **37**, 13522 (2012).
- [190] H. Chen, Z. Sun, X. Liu, A. Han, P. Du, *J. Phys. Chem. C* **119**, 8998 (2015).

- [191] *Dotieren: n- und p-Halbleiter - Grundlagen - Halbleitertechnologie von A bis Z - Halbleiter.org*, 2021, <https://www.halbleiter.org/grundlagen/dotieren/> (18 January 2021).
- [192] S. Szunerits, J. Spadavecchia, R. Boukherroub, *Reviews in Analytical Chemistry* **33** (2014).
- [193] V. Amendola, R. Pilot, M. Frasconi, O.M. Maragò, M.A. Iati, *J. Phys.: Condens. Matter* **29**, 203002 (2017).
- [194] Wikipedia, *Lycurgus Cup*, 2020, https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Lycurgus_Cup&oldid=979154126 (19 January 2021).
- [195] S. Seltzer, *Tables of X-Ray Mass Attenuation Coefficients and Mass Energy-Absorption Coefficients, NIST Standard Reference Database 126*, National Institute of Standards and Technology 1995.
- [196] S. Mondini, A.M. Ferretti, A. Puglisi, A. Ponti, *Nanoscale* **4**, 5356 (2012).
- [197] B.J. Kirby, *Micro- and nanoscale fluid mechanics: Transport in microfluidic devices*, Cambridge Univ. Press, Cambridge 2010.
- [198] R. Greenwood, K. Kendall, *Journal of the European Ceramic Society* **19**, 479 (1999).
- [199] H.-D. Dörfler, *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme: Physik und Chemie ; mit 579, zum Teil farbigen Abb. und 88 Tabellen*, Springer, Berlin 2002.
- [200] *CMP - Zetasizer (Universität Paderborn)*, 2021, <https://chemie.uni-paderborn.de/arbeitskreise/technische-chemie/cmp/ausstattung/zetasizer/> (14 January 2021).
- [201] G.J. Lauth, J. Kowalczyk, in *Einführung in die Physik und Chemie der Grenzflächen und Kolloide*, Eds. G.J. Lauth, J. Kowalczyk, Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg 2016, p. 285.
- [202] Martin Kaiser, Christian Würth, Marco Kraft, Iko Hyppänen, Tero Soukka, Ute Resch-Genger, *Nanoscale* **9**, 10051 (2017).
- [203] B. Orel, U. Lavrenčič-Štankgar, Z. Crnjak-Orel, P. Bukovec, M. Kosec, *Journal of Non-Crystalline Solids* **167**, 272 (1994).
- [204] M.G. Beier, C. Ziegler, K. Wegner, A. Benad, F. Simon, S. Kaskel, A. Eychmüller, *Mater. Chem. Front.* **2**, 710 (2018).
- [205] S.M. Cho, C.S. Ah, T.-Y. Kim, J. Song, H. Ryu, S.H. Cheon, J.Y. Kim, Y.H. Kim, C.-S. Hwang, *ETRI J* **38**, 469 (2016).
- [206] T. Rinkel, A.N. Raj, S. Dühnen, M. Haase, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **55**, 1164 (2016).

- [207] R. Arppe, I. Hyppänen, N. Perälä, R. Peltomaa, M. Kaiser, C. Würth, S. Christ, U. Resch-Genger, M. Schäferling, T. Soukka, *Nanoscale* **7**, 11746 (2015).
- [208] C. Würth, S. Fischer, B. Grauel, A.P. Alivisatos, U. Resch-Genger, *Journal of the American Chemical Society* **140**, 4922 (2018).
- [209] E. Garcia, R.R. Ryan, *Acta Crystallogr C Cryst Struct Commun* **49**, 2053 (1993).
- [210] R.E. Thoma, C.F. Weaver, H.A. Friedman, H. Insley, Harris, L. A. and Yakel, H. A., *J. Phys. Chem.* **65**, 1096 (1961).
- [211] M.A. Des Couto Santos, E. Antic-Fidancev, J.Y. Gesland, J.C. Krupa, M. Lemaitre-Blaise, P. Porcher, *Journal of Alloys and Compounds* **275-277**, 435 (1998).
- [212] A. Bensalah, Y. Guyot, M. Ito, A. Brenier, H. Sato, T. Fukuda, G. Boulon, *Optical Materials* **26**, 375 (2004).
- [213] B. Spinger, V.P. Danilov, A.M. Prokhorov, L.O. Schwan, D. Schmid, in *XI Feofilov Symposium on Spectroscopy of Crystals Activated by Rare-Earth and Transition Metal Ions*, Eds. A.A. Kaplyanskii, B.Z. Malkin, S.I. Nikitin, SPIE 2001, p. 191.
- [214] D. Saleta Reig, B. Grauel, V.A. Konyushkin, A.N. Nakladov, P.P. Fedorov, D. Busko, I.A. Howard, B.S. Richards, U. Resch-Genger, S.V. Kuznetsov, A. Turshatov, C. Würth, *J. Mater. Chem. C* **8**, 4093 (2020).
- [215] C. Homann, J. Bolze, M. Haase, *Part. Part. Syst. Charact.* **36**, 1800391 (2019).
- [216] Wikipedia, *Lanthanoidenkontraktion*, 2018, <https://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Lanthanoidenkontraktion&oldid=183613766> (8 December 2020).
- [217] Wikipedia, *Metalle der Seltenen Erden*, 2020, https://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Metalle_der_Seltenen_Erden&oldid=206316378 (8 December 2020).
- [218] J.E. Huheey, E.A. Keiter, R.L. Keiter, *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, De Gruyter, Berlin, Boston 2014.
- [219] E.V. Shevchenko, D.V. Talapin, H. Schnablegger, A. Kornowski, O. Festin, P. Svedlindh, M. Haase, H. Weller, *Journal of the American Chemical Society* **125**, 9090 (2003).
- [220] X. Zhai, P. Lei, P. Zhang, Z. Wang, S. Song, X. Xu, X. Liu, J. Feng, H. Zhang, *Biomaterials* **65**, 115 (2015).
- [221] O. Lehmann, K. Kömpe, M. Haase, *Journal of the American Chemical Society* **126**, 14935 (2004).
- [222] M. Demesh, A. Yasukevich, V. Kisel, E. Dunina, A. Kornienko, V. Dashkevich, V. Orlovich, E. Castellano-Hernández, C. Kränkel, N. Kuleshov, *Optics letters* **43**, 2364 (2018).

- [223] B.M. van der Ende, L. Aarts, A. Meijerink, *Physical chemistry chemical physics PCCP* **11**, 11081 (2009).
- [224] C. Görller-Walrand, K. Binnemans, L. and Fluyt, *J. Phys.: Condens. Matter* **5**, 8359 (1993).
- [225] C.A. Vincent, D.G.C. Weston, *J. Electrochem. Soc.* **119**, 518 (1972).
- [226] Z. Crnjak Orel, B. Orel, M. Hodošček, V. Kaučič, *J Mater Sci* **27**, 313 (1992).
- [227] W. Wu, S. Zhang, J. Zhou, X. Xiao, F. Ren, C. Jiang, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **17**, 9708 (2011).
- [228] A.F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, G. Fischer, *Anorganische Chemie*, De Gruyter, Berlin, Boston 2017.
- [229] A. Gutbier, G.F. Hüttig, H. Döbling, *Ber. chem. Ges.* **59**, 1232 (1926).
- [230] W. Mecklenburg, *Anorg. Allgem. Chem.* **74**, 207 (1912).
- [231] ResearchGate, *Figure 10. Schematic of the doctor blading technique. nbsp;*, 2020, https://www.researchgate.net/figure/Schematic-of-the-doctor-blading-technique_fig10_282154554 (9 December 2020).
- [232] M. Ciobanu, J. Klein, M. Middendorf, S.M. Beladi Mousavi, F. Carl, M. Haase, L. Walder, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **203**, 110186 (2019).
- [233] A. Hein, C. Kortz, E. Oesterschulze, *Scientific reports* **9**, 15822 (2019).
- [234] A. Hein, N. Longen, C. Kortz, F. Carl, J. Klein, M. Haase, E. Oesterschulze, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **215**, 110549 (2020).
- [235] A. Hein, N. Longen, F. Carl, J. Klein, M. Haase, R. Stoll, R. Warmers, G. Jenke, C. Gimmler, T. Schotten, M. Haag-Pichl, E. Oesterschulze, *Optics express* **28**, 17047 (2020).

Danksagung

Die vorliegende Dissertation entstand an der Universität Osnabrück im Arbeitskreis der Anorganischen Chemie I von Prof. Dr. Markus Haase vom 1. November 2016 bis Ende Januar 2021.

Bei allen, die mich sowohl seelisch als auch fachlich unterstützt haben, möchte ich mich herzlich bedanken.

Mein besonderer Dank gilt:

- ▽ Prof. Dr. Markus Haase dafür, dass er mich als Doktorvater zu jeder Zeit lösungsorientiert und fachlich unterstützt hat und mir immer mit Wohlwollen und einem offenen Ohr begegnet ist.
- ▽ Prof. Dr. Uwe Beginn für die Zeit und Mühen als mein Zweitgutachter.
- ▽ Kerstin Rücker und Sara Espinoza für die schönen Gespräche und Treffen, die mir während der gesamten Promotionszeit immer wieder den Tag versüßt haben und mir Halt gaben.
- ▽ Jannis Wehmeier, Jacqueline Czerny, Christian Homann, Dennis Schöpfer und Philipp Rissiek für die Unterstützung bei fachlichen Fragen, die angenehme Atmosphäre im Büro und die immer wieder sehr erfrischenden Kickerspiele in der Mensa.
- ▽ Jonas Klein für die großartige Hilfsbereitschaft und den sympathischen Austausch.
- ▽ Henning Eickmeier, Marianne Gather, Ulrich Wahlbrink, Simona Webersinn und Karsten Kömpe für die Durchführung von Messungen (TEM, XRF und XRD), die Unterstützung bei Synthesen sowie PC-Problemen und eine angenehme, humorvolle Gesellschaft.
- ▽ Anna Hodge für die immer freundliche und zuvorkommende Art und für die Unterstützung bei administrativen Fragen.
- ▽ Den ProjektpartnerInnen des BMBF-Projektes für die großartige Zusammenarbeit und Hilfsbereitschaft bei fachlichen Fragen, die bereichernden Projekttreffen und gemütlich ausklingenden Abende danach.
- ▽ Den ProjektpartnerInnen des DFG-Projektes aus Berlin für die gute Zusammenarbeit und die erfolgreiche Publikation.
- ▽ Dem Kooperationspartner Dr. Martin Dulle vom Forschungszentrum in Jülich für die SAXS-Messung meiner Partikel sowie die Auswertung der Ergebnisse, den spannenden Austausch und die große Hilfsbereitschaft.

- ▽ Den Bachelorstudierenden Leonie Birk, Paula Niemeyer und Manuel Struck sowie dem Masterstudierenden Stefan Seelhorst für die produktive, lehrreiche und gemeinsame Zeit.
- ▽ Der Organischen Chemie mit Eugen Leinweber, Nadine Diek und Martin Frosinn für die Unterstützung im Labor sowie den fachlichen Austausch.
- ▽ Dem gesamten Institut für Chemie neuer Materialien für die Hilfsbereitschaft und die gute Zusammenarbeit.
- ▽ Meiner Partnerin Sina, die unglaubliche Powerfrau an meiner Seite, die immer für mich da ist, mir in schweren Zeiten Mut zugesprochen hat und ein Fels in der Doktor-Brandung war. Sie bringt mich mit ihrer humorvollen, leichten Art immer wieder zum Lachen und hat mir beigebracht, Fünfe auch mal gerade sein zu lassen. Danke auch für die riesige Unterstützung bei den Korrekturen meiner Arbeit.
- ▽ Meiner Familie dafür, dass sie durchgehend an mich glauben, mir immer mit Rat und Tat zur Seite standen und die aufmunternden sowie unterstützenden Telefonate.
- ▽ Meinen Freunden für die wunderschönen, ablenkenden Abende und Spaziergänge, die guten und bereichernden Gespräche und die seelische Unterstützung sowie die Hilfe bei den Korrekturen meiner Arbeit.

Erklärung

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne unzulässige Hilfe Dritter verfasst sowie keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt zu haben. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Osnabrück, den 15. Februar 2021

Frederike Carl