

Synthese, Charakterisierung und Untersuchung der spektroskopischen Eigenschaften von Nanopartikeln mit Gagarinit- und Apatitstruktur

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften im Fachbereich
Biologie/Chemie der Universität Osnabrück

vorgelegt von

Jannis Wehmeier

12. November 2021

Die hier vorliegende Arbeit wurde von März 2017 bis Oktober 2021 am Institut für Chemie neuer Materialien der Universität Osnabrück in der Arbeitsgruppe Anorganische Chemie 1 - Funktionale Nanomaterialien unter der Leitung von Prof. Dr. Markus Haase durchgeführt.

Teile der hier gezeigten Ergebnisse sind vorab bereits publiziert worden:

J. Wehmeier und M. Haase: β -Na_{1,5-x}Sr_xGd_{1,5-x}F₆ nanocrystals ($0 < x < 1$): growth, size control and shell formation on β -NaCeF₄:Tb core particles. *CrystEngComm*, **2020**, **22**, 8036 - 8044.

L. Schneider, J. Wehmeier, U. Wiedwald, J. Rodewald, V. R. Galakhov, M. S. Udintseva, V. Mesilov, F. Radu, C. Luo, J. P. Klare, H.-J. Steinhoff, M. Haase und K. Kuepper: Magnetic and Electronic Properties of Highly Mn-Doped β -NaGdF₄ and β -NaEuF₄ Nanoparticles with a Narrow Size Distribution. *J. Phys. Chem. C*, **2020**, **124**, 33, 18194–18202.

Gutachter der Dissertationsschrift:

1. Gutachter: Prof. Dr. Markus Haase
Anorganische Chemie I - Funktionale Nanomaterialien

2. Gutachter: Prof. Dr. Uwe Beginn
Organische Chemie I - Organische Materialchemie

Universität Osnabrück
Fachbereich Biologie/Chemie
Institut für Chemie neuer Materialien

Kurzzusammenfassung

Hexagonales β -NaREF₄ und Strontiumchlorapatit (Sr₅(PO₄)₃Cl) haben sich als Wirtsgitter für Ionen der Lanthanoide bewährt und bilden die Basis für eine Reihe von (Nano-)Materialien mit hervorragenden Lumineszenzeigenschaften. Die Struktur der β -Natriumseltenerdtetrafluoride leitet sich von der des natürlich vorkommenden Minerals Gagarinit (NaCaYF₆) ab. In der hier vorliegenden Arbeit wurde die Synthese von Nanopartikeln mit Gagarinitstruktur und der Zusammensetzung β -Na_{1,5- $\frac{x}{2}$} ME_xRE_{1,5- $\frac{x}{2}$} F₆ (ME = Ca²⁺, Sr²⁺) untersucht, sowie deren Dotierung mit dreiwertigen Lanthanoiden. Es wird gezeigt, dass die Nukleations- und Wachstumsmechanismen von Nanopartikeln mit Gagarinitstruktur grundsätzlich den bekannten Mechanismen bei β -NaREF₄-Nanopartikeln entsprechen. Es wird ferner gezeigt, dass beim Übergang von β -NaREF₄ zu β -Na_{1,5- $\frac{x}{2}$} ME_xRE_{1,5- $\frac{x}{2}$} F₆ (ME = Ca oder Sr) eine Stabilisierung der kubischen α -Phase von NaREF₄ und eine Verringerung der Anzahl an Keimen der β -Phase auftritt. Zusätzlich werden durch den Einbau von Sr²⁺ die Gitterparameter vergrößert, wodurch sich β -NaSrGdF₆ ideal als Schalenmaterial zur Umhüllung von β -NaREF₄-Kernen der leichten Lanthanoide eignet. Die Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse und die spektroskopische Untersuchung von β -Na_{1,5- $\frac{x}{2}$} Sr_xEu_{1,5- $\frac{x}{2}$} F₆-Nanopartikeln legen nahe, dass das Erdalkaliion die Natrium- und Seltenerdionen auf der 1f-Position im Kristallgitter von β -NaREF₄ ersetzt. Die Ergebnisse der Fluoreszenzspektroskopie des Eu³⁺-dotierten Materials zeigen insbesondere, dass der Einbau von Sr²⁺-Ionen die lokale Symmetrie der optisch aktiven Eu³⁺-Ionen erhöht.

Weiterhin wird gezeigt, dass sich Sr₅(PO₄)₃Cl-Nanopartikel mithilfe von Phosphatsalzen organischer Basen auch in dem von der NaREF₄-Nanopartikelsynthese bekannten Lösungsmittelgemisch Ölsäure/Octadecen herstellen lassen. Durch Variation der Anionenkonzentrationen, Einbau von verschiedenen Dotierungionen und Anwendung von Kern-Schale-Synthesemethoden lassen sich Nanopartikel mit Apatitstruktur in unterschiedlichen Größen und Morphologien herstellen. Neben kleinen sphärischen Partikeln können durch geeignete Wahl der genannten Parameter sowohl entlang der c-Achse elongierte Stäbchen gewonnen werden, als auch in c-Richtung gestauchte, plättchenförmige Partikel, die sich entlang dieser Achse in langen Ketten anordnen.

Abstract

Hexagonal β -NaREF₄ and strontium chlorapatite (Sr₅(PO₄)₃Cl) have proven to be excellent host lattices for ions of lanthanides and form the basis for numerous (nano)materials with great luminescence properties. The structure of β -sodium rare earth tetrafluorides is derived from that of the naturally occurring mineral gagarinite (NaCaYF₆). In the present work, the synthesis of nanoparticles with gagarinite structure and a composition of β -Na_{1.5- $\frac{x}{2}$} ME_xRE_{1.5- $\frac{x}{2}$} F₆ (ME = Ca²⁺, Sr²⁺) are studied, as well as their doping with trivalent lanthanide ions. It is shown that the nucleation and growth mechanisms of nanoparticles with gagarinite structure are essentially the same as the known mechanisms in β -NaREF₄ nanoparticles. It is further shown that the transition from β -NaREF₄ to β -Na_{1.5- $\frac{x}{2}$} ME_xRE_{1.5- $\frac{x}{2}$} F₆ (ME = Ca or Sr) is resulting in the stabilization of the cubic α -phase of NaREF₄ and a reduction in the number of nuclei of the β -phase occurs. In addition, the incorporation of Sr²⁺ will increase the lattice parameters, making β -NaSrGdF₆ an ideal shell material for β -NaREF₄ cores of the lighter lanthanides. The results of X-ray fluorescence analysis and the spectroscopic study of β -Na_{1.5- $\frac{x}{2}$} Sr_xEu_{1.5- $\frac{x}{2}$} F₆ nanoparticles suggest that the alkaline earth ion replaces the sodium and rare earth ions at the 1f site in the crystal lattice of β -NaREF₄. The fluorescence spectroscopy results of the Eu³⁺-doped material show that the incorporation of Sr²⁺ ions in particular increases the local symmetry of the optically active Eu³⁺ ions.

Furthermore, it is shown that Sr₅(PO₄)₃Cl nanoparticles can also be prepared in a solvent mixture of oleic acid and octadecene, which is known from the NaREF₄ nanoparticle synthesis, with the help of phosphate salts of organic bases. By varying the anion concentrations, incorporating different doping ions, and applying core-shell synthesis methods, nanoparticles with apatite structure can be prepared in different sizes and morphologies. In addition to small spherical particles, an appropriate choice of the above parameters can also lead to the production of rods elongated along the c-axis, as well as platelet-shaped particles, which are compressed in the c-direction and arranged in long chains along this axis.

Inhaltsverzeichnis

Kurzzusammenfassung	3
Abstract	4
1 Einleitung	7
1.1 Nanomaterialien	7
1.2 Wachstumsmechanismen von Nanopartikeln	10
1.3 Optische Eigenschaften von Eu^{3+} -dotierten Nanomaterialien	16
1.4 Übersicht über die untersuchten Kristallstrukturen	18
1.4.1 $\alpha\text{-NaREF}_4$, SrF_2 und CaF_2	18
1.4.2 $\beta\text{-NaREF}_4$	18
1.4.3 $\beta\text{-NaCaYF}_6$ <i>Gagarinit</i>	19
1.4.4 $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ <i>Apatit</i>	20
1.5 Ziele dieser Arbeit	22
2 Synthese- und Charakterisierungsmethoden	23
2.1 Synthesemethoden	23
2.1.1 Synthese von wasserfreien Seltenerdacetaten	23
2.1.2 Synthese von Oleylamino- und Diazabicycloundeceniumphosphat	24
2.1.3 Synthese von Natriumseltenerdfluorid-Nanopartikeln mit Gagarinit-Struktur	25
2.1.4 Synthese von Strontiumchlorapatit-Nanopartikeln	26
2.2 Charakterisierungsmethoden	27
2.2.1 Röntgenpulverdiffraktometrie	27
2.2.2 Röntgenfluoreszenzspektroskopie	27
2.2.3 Transmissionselektronenmikroskopie	28
2.2.4 Fluoreszenzspektroskopie	29
3 Ergebnisse und Diskussion	30
3.1 Strontiumchlorapatite	30

3.2	Natriumseltenerdfluorid-Nanopartikel mit Gagarinit-Struktur	38
3.2.1	Nukleation und Wachstum von Gagarinit-Nanopartikeln der Zusammensetzung $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Gd}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$	38
3.2.2	Nukleation und Wachstum von Gagarinit-Nanopartikeln der Zusammensetzung $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Eu}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$	50
3.2.3	Nukleation und Wachstum von Gagarinit-Nanopartikeln der Zusammensetzung $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Ca}_x\text{Gd}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$	55
3.2.4	Nukleation und Wachstum von Gagarinit-Nanopartikeln der Zusammensetzung $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{RE}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ ($x = 0,5$; RE=La-Ho)	61
3.2.5	Einbau von zweiwertigen Übergangsmetallionen; $\text{NaREF}_4:\text{Mn}^{2+}$	68
3.3	Spektroskopische Untersuchungen an Eu^{3+} -haltigen Nanopartikeln . .	70
3.3.1	Einfluss des Strontiumgehalts x auf die Lumineszenzeigenschaften von $\beta\text{-Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Eu}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikeln	70
3.3.2	$\text{NaEuF}_4:\text{Mn}^{2+}$	79
3.3.3	$\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{3+}$	81
4	Zusammenfassung und Ausblick	83
	Literaturverzeichnis	91
	Abbildungsverzeichnis	101
	Anhang	102
	Danksagung	142

1 Einleitung

1.1 Nanomaterialien

Neben der Informationstechnologie wird die Nanotechnologie als eine der Schlüsseltechnologien des 21. Jahrhunderts genannt. Die dabei zum Einsatz kommenden Nanomaterialien sind Materialien, die in mindestens einer Raumdimension Abmessungen im Nanometerbereich, d.h. zwischen 1 nm und 100 nm aufweisen. Ein Nanomaterial kann entweder aus makroskopischen Objekten bestehen, welche aber eine nanostrukturierte Oberfläche besitzen, oder aber es handelt sich um voneinander getrennte, freie Nanoobjekte. Bei letzteren unterscheidet man zwischen Objekten, deren Abmessungen entlang einer Raumrichtung (Nanoplättchen) oder entlang zweier Raumrichtungen (Nanodrähte, Nanoröhren, Nanostäbchen) auf den Nanometerbereich beschränkt sind und Nanopartikeln, deren Größe in allen drei Raumrichtungen im Nanometerbereich liegt. [1]

Nanomaterialien sind deshalb von besonderem Interesse, weil sich ihre Eigenschaften signifikant von den Eigenschaften der entsprechenden makroskopischen Materialien unterscheiden können. Ursache hierfür ist zum einen das mit sinkender Größe stark ansteigende Verhältnis von der Oberfläche eines Objektes zu seinem Volumen. Bei Materialeigenschaften, die durch freie Ladungsträger im Material bestimmt werden, kommt bei sehr kleinen Größen der Einfluss von Quanteneffekten hinzu, die durch die räumliche Beschränkung der Bewegung der Ladungsträger auf das kleine Partikelvolumen hervorgerufen werden. Das bekannteste Beispiel für diesen Effekt sind die sogenannten Quantenpunkte (Quantendots), also Halbleiternanopartikel, deren optische Eigenschaften (Absorptions- und Emissionsverhalten, z.B. makroskopisch beobachtet als Farbe) durch ihre Größe bestimmt werden. [1] Diese finden beispielsweise bei modernsten Displays als lumineszierende Materialien Anwendung, die durch das blaue Licht einer LED zu roter bzw. grüner Emission angeregt werden können (QLEDs). [2]

Die meisten anderen industriell eingesetzten Leuchtstoffe basieren dagegen auf der Dotierung makroskopischer Pulvermaterialien mit Elementen des d-Blocks oder des f-Blocks (Lanthanoide). [3] So basieren viele rot emittierende Leuchtstoffe auf einer Dotierung mit dem Element Europium. Eine rote Emission ist charakteristisch

für das Eu^{3+} -Ion, aber auch für Eu^{2+} -Ionen in Wirtsgittern mit schwachem Kristallfeld. [4] Bereits in den mittlerweile veralteten Kathodenstrahlröhrenbildschirmen wurde mit Eu^{3+} -Ionen dotiertes $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ zur Erzeugung der roten Farbkomponente verwendet, aber auch in vielen anderen roten Leuchtstoffen, die heute z.B. in LEDs oder Leuchtstofflampen verwendet werden, sind Eu^{3+} -Ionen das optisch aktive Zentrum. [5]

Eine andere Klasse von Wirtsgittern, die sich für die Dotierung mit Lanthanoiden eignet und in den Nanowissenschaften intensiv untersucht wird, sind die Natriumseltenerdtetrafluoride und hier vor allem NaYF_4 , NaGdF_4 und NaLuF_4 . Während makrokristalline Natriumseltenerdtetrafluoride beispielsweise als Lasermaterial, in Solarzellen [6–9] oder in Farben für Sicherheitsmerkmale [10–12] genutzt werden können, lassen sich Nanopartikel dieses Materials als Marker zur Aufklärung biologischer Strukturen und Prozesse einsetzen [13–26] oder werden in der Medizin für die durch geeignete Anregung lokal begrenzte Freisetzung von Wirkstoffen [27–30] oder Strahlung [18, 31] vorgeschlagen. Ein großer Vorteil der Natriumseltenerdtetrafluoride ist, dass aufgrund des sehr ähnlichen chemischen Verhaltens der Seltenerdelemente problemlos Ionen verschiedener Lanthanoide in das Wirtsgitter eingebracht werden können, um Materialien mit vorteilhaften, neuen Eigenschaften herstellen zu können. Wie bei anderen Wirtsgittern mit großer Bandlücke, werden die optischen Eigenschaften des Materials fast vollständig durch die Dotierung bestimmt. Dabei können auch Kombinationen von zwei unterschiedlichen Elementen zur Dotierung eingesetzt werden. So ermöglichen beispielsweise die Kombinationen von Cer und Terbium [32] oder Ytterbium und Erbium Energietransferprozesse zwischen den Dotierungsionen, die die Lumineszenzeigenschaften verglichen mit der Einzeldotierung deutlich verbessern oder Phänomene wie die Energietransferaufwärtskonversion (energy transfer upconversion; ETU) ermöglichen. [33] Für die Aufwärtskonversion und viele weitere Anwendungen ist die hexagonale β -Phase der Natriumseltenerdtetrafluoride das effizienteste Wirtsgitter. [34] Diese Struktur basiert auf jener des natürlich vorkommenden und erst in den 1960er-Jahren genauer untersuchten Minerals Gagarinit (NaCaYF_6). Trotz dieser engen strukturellen Beziehung wird in aktuellen Forschungsarbeiten selbst bei calciumdotierten [35–40] oder anderen erdalkalidotierten [41–45] Natriumseltenerdtetrafluoriden meist keinerlei Verbindung zur Gagarinitstruktur hergestellt, sodass über Gagarinit-Nanopartikel nur sehr wenig bekannt ist. Die Synthese solcher Nanopartikel mit Gagarinitstruktur wird deshalb in der hier vorliegenden Arbeit eingehend untersucht.

Eine andere Mineralklasse mit breitem Anwendungsbereich sind die Apatite. Das am weitesten verbreitete Apatit dürfte das Calciumhydroxylapatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) sein, das unter anderem ein Hauptbestandteil des menschlichen Knochenmaterials ist. Calciumhydroxylapatit-Nanopartikel werden aus diesem Grund für verschiedene

medizinische Anwendungen in Betracht gezogen. [46–48] Andere Apatite, das dotierte Calcium- und vor allem das Strontiumchlorapatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ und $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$) hingegen sind seit vielen Jahren bewährte und effiziente Wirtsgitter für verschiedene Leuchtstoffe, z.B. in Leuchtstofflampen. [49–51] Das als Leuchtstoff verwendete Material ist makrokristallin. Aufgrund der hervorragenden optischen Eigenschaften des makrokristallinen Materials sollten dotierte Chlorapatit-Nanopartikel ebenfalls interessante Lumineszenzeigenschaften haben. Es gibt relativ wenige Arbeiten über Apatit-Nanopartikel, häufig handelt es sich um Nanostäbchen, deren Länge in den Mikrometerbereich reicht. Teil dieser Arbeit sind deshalb auch Synthesemethoden für Apatit-Nanopartikel, deren Dimensionen in jeder Raumrichtung im Nanometerbereich liegen.

1.2 Wachstumsmechanismen von Nanopartikeln

Die Größe von Nanopartikeln hat sowohl einen entscheidenden Einfluss auf deren Eigenschaften, als auch auf deren mögliche Anwendungen. Die Herstellung von Partikeln möglichst enger Größenverteilung ist daher ein Ziel jeder Nanopartikelsynthese. Um dieses Ziel zu erreichen ist das Verständnis der Nukleations- und Wachstumsmechanismen von Nanopartikeln zwingend notwendig. Das grundlegende Modell zur Bildung von Feststoffpartikeln aus sogenannten Monomeren (d.h. den Bausteinen, aus denen das Kristallgitter des Feststoffs gebildet wird, i.d.R. Atome, Ionen oder auch Polyionen etc.) wurde von LaMer und Dinegar bereits 1950 am Beispiel der Bildung von kolloidalen Schwefelpartikeln in sauren Thiosulfatlösungen entwickelt. In diesem Modell werden die dabei ablaufenden Prozesse in drei Phasen gegliedert (vgl. Abbildung 1.1). [52]

In Phase I werden Monomere in der Lösung freigesetzt, die Monomerkonzentration c nimmt somit kontinuierlich zu. Dies kann etwa durch Zersetzung eines oder mehrerer Ausgangsstoffe, das Auflösen von thermodynamisch instabilen Vorläuferpartikeln oder Vereinigung zweier Lösungen mit Edukten erfolgen, die zur Bildung der Monomere führt. In Abwesenheit von Kristallisationskeimen kann die Monomerkonzentration die Sättigungskonzentration c_S des Feststoffes übersteigen, ohne dass dieser auszufallen beginnt, da die Ausbildung einer neuen Phasengrenze energetisch ungünstig ist (vergleichbar dem Phänomen der unterkühlten Schmelze).

Erst wenn die Monomerkonzentration den kritischen Wert c_{min} erreicht, kann die Nukleation von Kristallisationskeimen stattfinden, entweder homogen in Lösung oder heterogen z.B. an der Gefäßwand. Dieser Punkt markiert den Beginn von Phase II, der Keimbildungsphase. Der Lösung werden nun auf zwei Wegen Monomere entzogen, zum einen durch die Nukleation neuer Keime, zum anderen durch die Anlagerung von Monomeren an die soeben gebildeten Keime. Dadurch sinkt die Monomerkonzentration nun wieder und unterschreitet nach einer gewissen Zeit die für die homogene Nukleation notwendige Konzentration c_{min} .

In der nun folgenden Wachstumsphase (Phase III) werden also keine neuen Kristallisationskeime mehr gebildet. Die vorhandenen Partikel wachsen durch die Anlagerung von Monomeren solange weiter, bis die Monomerkonzentration auf die Sättigungskonzentration c_S fällt, bei der die Anlagerung und die Abspaltung von Monomeren im Gleichgewicht stehen.

Die mittlere Größe der gebildeten Partikel ist durch die Anzahl der während Phase II gebildeten Kristallisationskeime und die umgesetzte Stoffmenge an Monomeren vorbestimmt. Die Breite der Partikelgrößenverteilung hingegen hängt entscheidend davon ab, wie groß das Wachstum während des Zeitraums von Phase II eines zu

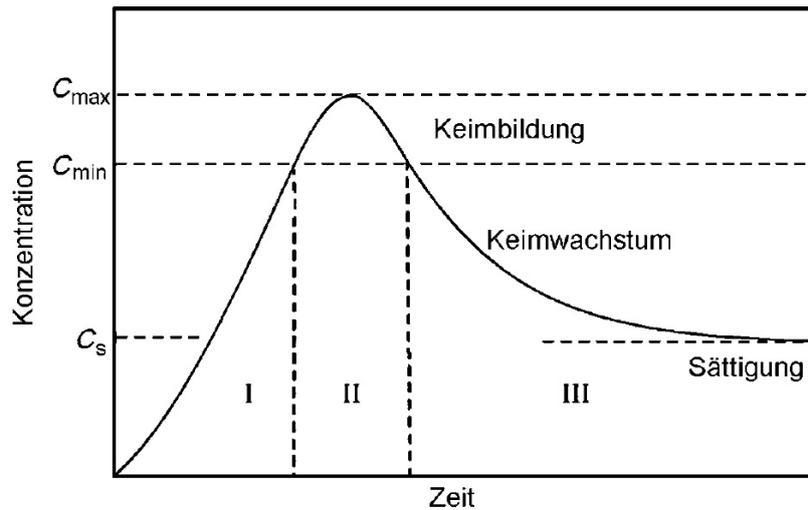


Abbildung 1.1: Zeitlicher Verlauf der Monomerkonzentration nach dem Modell von Nukleation und Wachstum von LaMer und Dinegar. Entnommen aus [1]

Beginn dieser Phase nukleierten Keims verglichen mit jenem eines am Ende von Phase II gebildeten Keims ist. Nur wenn dieser Unterschied vernachlässigt werden kann, weil die Wachstumsgeschwindigkeit sehr langsam im Vergleich zur Dauer der Keimbildungsphase (bzw. diese Phase sehr kurz relativ zur Wachstumsgeschwindigkeit) ist, können monodisperse Partikel entstehen. Ziel muss es also sein, die Nukleation und das Wachstum der Partikel möglichst getrennt voneinander ablaufen zu lassen.

Im folgenden soll nun der Prozess der Nukleation genauer betrachtet werden. Der theoretische Unterbau wurde in älteren Arbeiten u.a. von Wagner publiziert [53] und z.B. von Park zusammengefasst. [54] Wie bereits erwähnt, steht der Bildung von Keimen in einer homogenen Lösung der energetische Aufwand zur Ausbildung einer Oberfläche bzw. Phasengrenze entgegen. Die Gibb'sche freie Enthalpie zur Bildung der Oberfläche ΔG_O beträgt für sphärische Partikel

$$\Delta G_O = 4\pi\gamma r^2 \quad (1.1)$$

mit r als Partikelradius und γ als spezifischer freier Oberflächenenergie.

Demgegenüber steht (vorausgesetzt die Monomerkonzentration liegt oberhalb der Sättigungskonzentration) der Enthalpiegewinn für die Bildung der sphärischen Feststoffpartikel aus gelösten Monomeren ΔG_V mit:

$$\Delta G_V = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_{spez} \quad (1.2)$$

Die spezifische freie Enthalpie der Feststoffbildung ΔG_{spez} beträgt:

$$\Delta G_{spez} = \frac{-RT \ln S}{V_m} \quad (1.3)$$

Sie ist also neben der idealen Gaskonstante R und dem Molvolumen des Bulk-Feststoffes V_m vor allem von der Temperatur T und dem Grad der Übersättigung S , definiert als die Monomerkonzentration c in Lösung, geteilt durch die Satigungskonzentration an Monomer c_S , also $S = \frac{c}{c_S}$, abhängig. Insgesamt gilt also für die Gibb'sche freie Enthalpie für die Nukleation in homogener Lösung ΔG :

$$\Delta G = \Delta G_O + \Delta G_V = 4\pi\gamma r^2 + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_{spez} \quad (1.4)$$

Damit eine Reaktion spontan ablaufen kann muss die freie Reaktionsenthalpie negativ sein. Das bedeutet für die spontane Nukleation in homogener Lösung, dass $\Delta G_V < 0$ und $|\Delta G_V| \geq |\Delta G_O|$ gelten muss, da γ und damit ΔG_O stets positiv ist.

Trägt man ΔG gegen den Partikelradius r auf, so weist die freie Enthalpie ein Maximum bei einem bestimmten Radius, dem sogenannten kritischen Radius r_c , auf. Nur Keime die größer als dieser kritische Radius sind, wachsen weiter und können nicht wieder in Monomere zerfallen. Ausgehend von Gleichung 1.4 ergibt sich für den kritischen Radius am Maximum des Graphen von ΔG :

$$r_c = \frac{2\gamma V_m}{RT \ln S} \quad (1.5)$$

Durch Einsetzen dieses Radius in Gleichung 1.4 kann nun die dazugehörige freie Enthalpie berechnet werden. Diese kann als Aktivierungsenergie für die Bildung eines stabilen Keims aufgefasst werden. Sie beträgt:

$$\Delta G_c = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_V^2)} = -\frac{16\pi\gamma^3 V_m^2}{3(RT \ln S)^2} \quad (1.6)$$

Aus dieser Aktivierungsenergie kann nach Arrhenius die Geschwindigkeit, mit der stabile Keime gebildet werden, berechnet werden:

$$\frac{dN}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G(r_c)}{k_B T}\right) \quad (1.7)$$

mit k_B als Boltzmann-Konstante

Setzt man nun Aktivierungsenergie für die Keimbildung aus Gleichung 1.6 in die Arrhenius-Gleichung 1.7 ein, so erhält man (unter Berücksichtigung dass die ideale

Gaskonstante R in Gleichung 1.6 auch durch das Produkt aus Boltzmannkonstante k_B und Avogadro-Zahl N_A ausgedrückt werden kann) folgende Beziehung für die Keimbildungsgeschwindigkeit:

$$\frac{dN}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{16\pi\gamma^3 V_m^2}{3k_B^3 T^3 N_A^2 (\ln S)^2}\right) \quad (1.8)$$

Wie bereits anhand des Modells von LaMer gezeigt muss für die Synthese monodisperser Partikel die Trennung von Nukleation und Wachstum erreicht werden. Dazu ist eine möglichst große Keimbildungsgeschwindigkeit notwendig. Betrachtet man Gleichung 1.8 unter diesem Gesichtspunkt, ergeben sich bereits zwei Anforderungen an die Synthesebedingungen, nämlich zum einen eine möglichst hohe Übersättigung S und zum anderen eine möglichst hohe Temperatur. [54]

Nachdem die Nukleationsphase nun umfassend betrachtet worden ist, soll im folgenden auf die Wachstumsphase eingegangen werden. In dieser Phase bilden sich keine neuen Keime mehr, vorhandene Keime können entweder Monomere abspalten oder Monomere können sich an diese Keime anlagern. Da c noch größer als c_S ist und damit $S > 1$, findet ein Netto-Wachstum der Keime statt, die nun als Partikel bezeichnet werden. Ein Partikel wächst, wenn sich in Summe mehr Monomere anlagern als wieder an die Lösung abgegeben werden. Die Geschwindigkeit, mit der ein Partikel wächst, beträgt nach Wagner: [53]

$$\frac{dr}{dt} = \frac{2\gamma c_S V_M^2}{rRT} \frac{kD}{kr + D} \left(\frac{r}{r_c} - 1\right) = \frac{K}{r} \frac{kD}{kr + D} \left(\frac{r}{r_c} - 1\right) \quad (1.9)$$

mit D als Diffusionskoeffizient der Monomere im Lösungsmittel
und k als Geschwindigkeitskonstante der Anlagerung von
Monomeren an die Partikeloberfläche.

Wichtig ist vor allem die Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit von dem Verhältnis des Radius eines Partikels zum kritischen Radius. Grundsätzlich lassen sich zwei Wachstumsmechanismen unterscheiden: Falls die Reaktion der Monomere mit der Partikeloberfläche deutlich schneller abläuft als die Diffusion der Monomere durch das Lösungsmittel spricht man von diffusionskontrolliertem Wachstum. Dies ist der Fall wenn $kr \gg D$ gilt, sodass Gleichung 1.9 wie folgt vereinfacht werden kann:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{K \cdot D}{r^2} \left(\frac{r}{r_c} - 1\right) \quad (1.10)$$

Die zweite Möglichkeit ist das kinetisch kontrollierte Wachstum für den Fall, dass die Beweglichkeit der Monomere in Lösung hoch ist im Vergleich zur Geschwindigkeit der Anlagerung der Monomere an die Partikeloberfläche. Es gilt $D \gg kr$ und aus

Gleichung 1.9 ergibt sich:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{K \cdot k}{r} \left(\frac{r}{r_c} - 1 \right) \quad (1.11)$$

Die Wachstumsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Partikelradius für beide Fälle ist in Abbildung 1.2 gezeigt, [53, 55] sie unterscheidet sich bei den beiden Mechanismen deutlich voneinander. Beiden gemein ist jedoch, dass für Partikelradien kleiner als dem kritischen Radius r_c die Wachstumsgeschwindigkeit negativ ist. Zu kleine Partikel lösen sich folglich auf, wie im Kapitel zur Nukleation erwähnt. Beim kinetisch kontrollierten Wachstum steigt die Wachstumsgeschwindigkeit mit zunehmender Partikelgröße monoton an. Große Partikel wachsen also schneller als kleinere Partikel. Die Konsequenz ist eine Verbreiterung einer anfangs schmalen Partikelgrößenverteilung im Verlauf des Wachstumsprozesses. Im Gegensatz dazu zeigt die Wachstumsgeschwindigkeit im Fall des diffusionskontrollierten Wachstums ein Maximum an der Stelle $r = 2r_c$. Sofern die Partikelgrößen des Teilchenensembles größer sind als der doppelte kritische Radius, wachsen kleinere Partikel mit einer höheren Geschwindigkeit als größere Partikel. Die Polydispersität der Teilchen nimmt im Verlauf des Wachstums ab, man spricht von einer *Fokussierung* auf den Mittelwert der Teilchengrößenverteilung. [56] Ideal für die

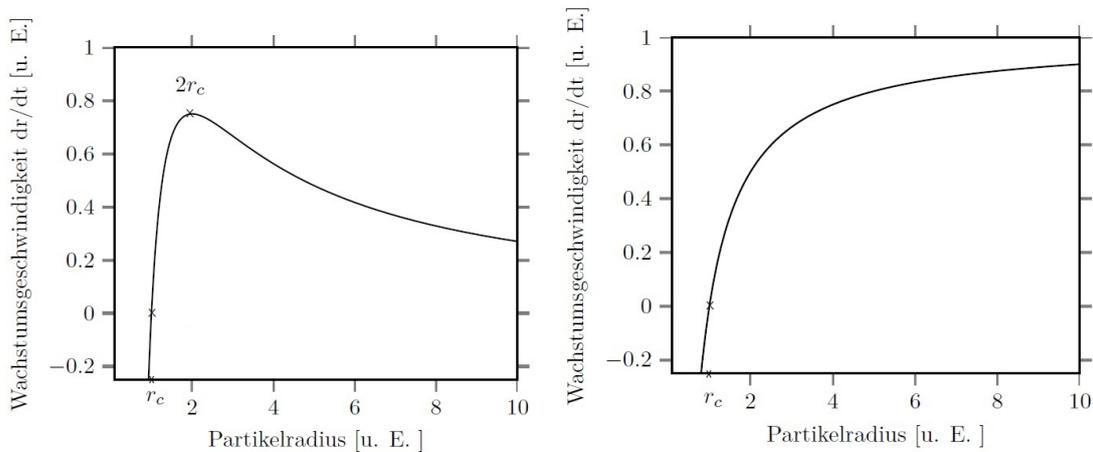


Abbildung 1.2: Wachstumsgeschwindigkeit von Nanopartikeln in Abhängigkeit von ihrer Größe bei diffusions- (links) und kinetisch (rechts) kontrolliertem Wachstum.

Synthese monodisperser Nanopartikel ist also ein Wachstum unter diffusionskontrollierten Bedingungen, bei dem die Ausgangsgröße der wachsenden Keime größer als der zweifache kritische Radius ist. Aber auch beim kinetisch kontrollierten Wachstums können enge Teilchengrößenverteilungen erreicht werden, wenn der kritische Radius klein genug ist, dass die Größen des Teilchenensembles sich im flach ansteigenden Bereich der Wachstumsgeschwindigkeit befinden. In diesem Fall nimmt der Radius von größeren Partikel absolut betrachtet schneller zu als jener von kleineren Partikeln, der Unterschied ist aber derart gering, dass der relative Größenunterschied zwischen beiden

Partikeln abnimmt. Bei beiden Wachstumsmechanismen ist ein ausreichend kleiner kritischer Radius Voraussetzung für den Erhalt von Partikeln mit enger Teilchengrößenverteilung. Da dieser umgekehrt proportional von der Übersättigung abhängt, ist es notwendig eine hohe Monomerkonzentration aufrecht zu erhalten.

Im fortgeschrittenen Verlauf einer Synthese nimmt die Monomerkonzentration jedoch immer weiter ab, daraus folgt auch eine Zunahme des kritischen Radius. Ab einem gewissen Zeitpunkt ist die Übersättigung so weit abgefallen, dass die Größe des kritischen Radius innerhalb der Teilchengrößenverteilung des dann vorliegenden Partikelensembles liegt. Ist dies der Fall, dann wird die Wachstumsgeschwindigkeit für Partikel mit $r > r_c$ negativ, sie beginnen sich aufzulösen. Gleichzeitig ist die Wachstumsgeschwindigkeit für Partikel mit $r < r_c$ weiterhin positiv. Es findet also ein Fluss von Monomeren von den kleinen zu den größeren Partikeln statt. Die Folge ist eine zunehmend breiter werdende Partikelgrößenverteilung, die zu kleinen Partikelgrößen einen Ausläufer bis $r = 0$ aufweist. Dieser Prozess wird auch als *Ostwald-Reifung* bezeichnet.

Der für die Synthese monodisperser Partikel ausschlaggebende Parameter ist also eine ausreichend hohe und ausreichend lange aufrecht erhaltene Übersättigung. Im Falle der Synthese von Natriumseltenerdtetrafluoriden wird dazu die neben der erwünschten β -Phase auftretende metastabile α -Phase genutzt. Diese besitzt eine höhere Löslichkeit als die stabilere β -Phase. Wenn in einer Lösung neben Partikeln der α -Phase auch Keime der β -Phase vorliegen, so werden sich bevorzugt die Partikel der α -Phase auflösen und die Monomere auf die Keime der weniger löslichen β -Phase aufwachsen. Das Wachstum der Partikel der β -Phase kann so unter Übersättigungsbedingungen stattfinden, während gleichzeitig die Partikel der α -Phase ein Reservoir an Monomeren darstellen, durch welches eine hohe Übersättigung lange aufrecht erhalten werden kann. Eine Synthese von monodispersen Natriumseltenerdtetrafluorid-Nanopartikeln ist also typischerweise dann abgeschlossen, wenn sich die Partikel der α -Phase gerade vollständig aufgelöst haben und ihre Monomere auf die Keime der β -Phase aufgewachsen sind. Wird dieser Zeitpunkt erheblich überschritten, besteht die Gefahr, dass die Teilchengrößenverteilung aufgrund der dann eintretenden Ostwald-Reifung der β -Partikel breiter wird.

1.3 Optische Eigenschaften von Eu^{3+} -dotierten Nanomaterialien

Die optischen Eigenschaften der Seltenerdionen sind durch ihre elektronische Struktur geprägt. Sie kommen (bis auf wenige Ausnahmen) stets als trivalente Ionen vor. Die Elektronenkonfiguration ist $[\text{Xe}]f^n$, wobei die Anzahl n der f -Elektronen von 0 bei Lanthan zu 14 bei Lutetium steigt. Das Eu^{3+} -Ion besitzt die Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}]f^6$. Sein Lumineszenzverhalten wird durch Übergänge innerhalb der f -Schale bestimmt. Dies hat zum einen zur Folge, dass die Absorption schwach ist, da optische Übergänge innerhalb einer Konfiguration Laporte-verboden sind, und zum anderen, dass das Absorptions- und Emissionsverhalten nur in geringem Maße von der Umgebung der Eu^{3+} -Ionen abhängt, da die kernnahen $4f$ -Elektronen von den äußeren $5s$ - und $5p$ -Schalen abgeschirmt werden. Die Spin-Bahn-Wechselwirkung hingegen ist für Europium als relativ schweres Element der 6. Periode groß. Die Aufspaltung der Energiezustände durch die Coulomb- und die Austauschwechselwirkung der $4f$ -Elektronen untereinander, die Spin-Bahn-Wechselwirkung und die Kristallfeldaufspaltung sind in Abbildung 1.3 schematisch dargestellt. Der Grundzustand ist ${}^7\text{F}_0$. Für Anwendungen

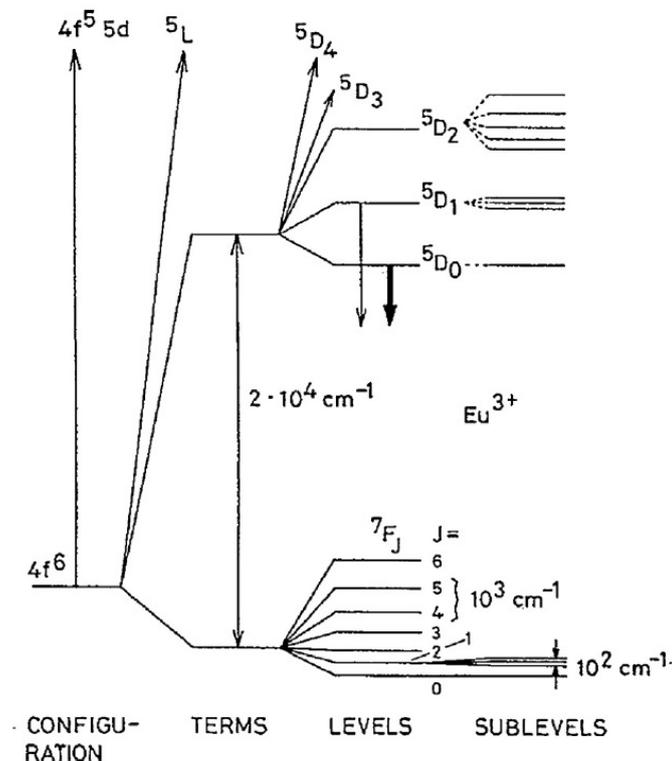


Abbildung 1.3: Ausschnitt aus dem Energieniveauschema des Eu^{3+} -Ions. [57]

und auch für diese Arbeit relevant sind die Übergänge zwischen den ${}^7\text{F}_J$ -Zuständen

und den $^5\text{D}_J$ -Niveaus. Diese Übergänge liegen im UV-vis-NIR-Bereich, d.h. im Bereich der nahen UV-, sichtbaren und nahen Infrarotstrahlung.

Die Anregung des Eu^{3+} -Ions findet in der Regel mit UV-Strahlung statt. Dabei wird das System aus dem Grundzustand $^7\text{F}_0$ in ein höheres $^5\text{D}_J$ - oder $^5\text{L}_J$ -Niveau angeregt. Die stärkste Absorption wird in der Regel für den Übergang $^5\text{L}_6 \leftarrow ^7\text{F}_0$ beobachtet, die Anregungswellenlänge beträgt um 394 nm.

Vom $^5\text{L}_6$ -Niveau folgt eine strahlungslose Relaxation auf das $^5\text{D}_0$ -Niveau. Von diesem können Übergänge auf die $^7\text{F}_J$ -Zustände erfolgen, die wiederum strahlungslos in den Grundzustand $^7\text{F}_0$ relaxieren. Die Übergänge $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0..4}$ liegen im gelben bis roten Bereich des sichtbaren Spektrums zwischen etwa 580 nm und 750 nm, wobei die Übergänge im Roten die höchste Intensität aufweisen. Die Übergänge in das $^7\text{F}_5$ - und $^7\text{F}_6$ -Niveau befinden sich im infraroten Bereich.

Auch wenn die Kristallfeldaufspaltung für Übergänge innerhalb der f-f-Konfiguration gering ist, so ist sie bei gut aufgelösten Spektren doch gut sichtbar. Ein Energieterm der Art $^{2S+1}\text{L}_J$ kann in bis zu $2J+1$ Unterniveaus aufgespalten werden, wobei die genaue Anzahl von der Symmetrie der kristallographischen Position des lumineszierenden Eu^{3+} -Ions abhängt. Die Aufspaltung ist bei hoher Symmetrie gering, während für orthorhombische und niedrigsymmetrischere Punktgruppen das Maximum von $2J+1$ Unterniveaus erreicht wird.

Zwei Übergänge sind für die Europiumspektroskopie von besonderer Bedeutung. So ist der Übergang $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (um 590 nm) ein sogenannter magnetischer Dipolübergang. Als solcher wird seine Übergangswahrscheinlichkeit relativ wenig durch die lokale Symmetrie des Europiumions beeinflusst. Aus diesem Grund wird die Intensität des zu diesem Übergang gehörenden Peaks häufig zur Normierung für den Vergleich von Europiumspektren untereinander genutzt.

Im Gegensatz dazu ist der Übergang $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (um 615 nm) ein elektrischer Dipolübergang und dazu auch ein sogenannter hypersensitiver Übergang. Seine integrierte Intensität ist in besonderem Maße von der lokalen Symmetrie des Eu^{3+} -Ions abhängig. Sie ist umso höher, je geringer diese Symmetrie ist. [58]

1.4 Übersicht über die untersuchten Kristallstrukturen

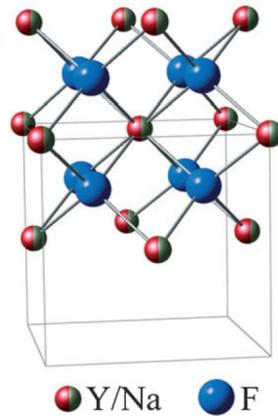
Bereits Untersuchungen von Hund [59] an dem System NaF-YF₃ zeigen, dass die Natriumseltenerdtetrafluoride, abhängig von den Synthesebedingungen, in zwei verschiedenen Phasen auftreten können: Der hexagonalen Niedrigtemperaturphase (β -Phase), die in der Regel die erwünschte Phase ist, und der kubischen Hochtemperaturphase (α -Phase), die oft als kinetisch bevorzugtes (Zwischen-)produkt erhalten wird und bei Raumtemperatur metastabil ist. [60, 61] Das Zusammenspiel dieser beiden Phasen ist die Grundlage für die Synthese von Natriumseltenerdfluorid-Nanopartikeln mit definierter Größe, enger Teilchengrößenverteilung oder auch Kern-Schale-Systemen. Darüber hinaus ist die Kristallstruktur entscheidend für die Lumineszenzeigenschaften eines dotierten Materials, da die lokale Symmetrie eines Lumineszenzzentrums Anzahl, Lage und Wahrscheinlichkeit seiner optischen Übergänge beeinflusst. Daher sollen im Folgenden die Kristallstrukturen der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Nanopartikel kurz vorgestellt werden.

1.4.1 α -NaREF₄, SrF₂ und CaF₂

Nach dem Mineral Fluorit (Calciumfluorid, CaF₂) wird der Strukturtyp einer Vielzahl von Verbindungen benannt, zu denen neben CaF₂ auch SrF₂ und die α -Phase der Natriumseltenerdtetrafluoride gehören. Die Raumgruppe ist $Fm\bar{3}m$. Die Calciumionen bilden dabei ein kubisch flächenzentriertes Gitter, dessen Tetraederlücken von den Fluoridionen besetzt werden. Die Calciumionen sind achtfach in Form eines Würfels durch Fluoridionen koordiniert, die Symmetrie dieser kristallographischen Lage ist O_h⁵. SrF₂ kristallisiert im gleichen Typ, die Struktur kann durch Austausch von Ca²⁺ gegen Sr²⁺ erhalten werden. Für die α -Phase der Natriumseltenerdtetrafluoride wird Ca²⁺ jeweils zur Hälfte durch Na⁺ und RE³⁺ ersetzt. Die Kationen sind dabei zufällig verteilt. [62] Außerdem sind auch Mischkristalle der Zusammensetzung Na_{0,5-y}Ca_yGd_{0,5-y/2}F₂ über den gesamten Bereich $0 \leq y \leq 1$ möglich, wenn nur ein Teil der Ca²⁺-Ionen durch Na⁺- und RE³⁺-Ionen ersetzt werden..

1.4.2 β -NaREF₄

Die Struktur der hexagonalen β -Phase der Natriumseltenerdtetrafluoride leitet sich von der des Minerals Gagarinit (NaCaYF₆) ab, indem die Ca²⁺-Ionen jeweils hälftig durch Na⁺ und RE³⁺ ersetzt werden. Deshalb wird manchmal auch die Summenformel Na_{1,5}RE_{1,5}F₆ verwendet. Die exakte Bestimmung der Kristallstruktur, insbesondere die korrekte Raumgruppe ($P\bar{6}$ oder $P6_3/m$) war Gegenstand einer umfangreichen wissenschaftlichen Diskussion, wobei sich die Zuordnung zur Raumgruppe $P\bar{6}$ inzwi-

Abbildung 1.4: Einheitszelle des kubischen NaYF_4 (Fluorit-Struktur) [62]

schen durchgesetzt hat. [34, 63, 64] Die in Abbildung 1.5 als 1a bezeichnete Position wird von dem Yttriumion besetzt. Die 1f-Lage enthält entweder ein Na^+ -Ion oder ein Y^{3+} -Ionen. Beide Lagen werden durch neun Fluoridionen in Form eines dreifach gekappten trigonalen Prismas koordiniert. Dadurch ergibt sich jeweils eine formale Symmetrie von C_{3h} . Die Struktur zeigt eine starke Fehlordnung bezüglich der Kationen. Spektroskopische Untersuchungen zeigen nämlich, dass zwei Positionen mit unterschiedlicher lokaler Symmetrie existieren. Dies ist eine Folge der Besetzungsfehlordnung. Wenn die 1f-Lage von einem Yttriumion besetzt ist werden die Abstände zu den koordinierenden 3j-Fluoridionen aufgrund der höheren Ladung und geringeren Größe geringer, wenn sich dort ein Natriumion befindet verlängern sie sich. Da diese Verschiebung von der Position 1f aus betrachtet symmetrisch ist, ergibt sich für diese Lage keine Änderung der Symmetrie. Für die 1a-Lage bedeutet diese Verschiebung jedoch eine Verringerung der Symmetrie. Da benachbarte Kationensäulen der 1f-Lage bevorzugt alternierend mit Na^+ und Y^{3+} besetzt sind, werden zwei Fluoridionen der 3j-Position entgegengesetzt zum Dritten entlang der c-Achse verschoben. Die Symmetrie der 1a-Position verringert sich dadurch auf C_1 . Die Position 2h ist zur Hälfte von Na^+ belegt, die andere Hälfte ist leer. Sie ist verzerrt oktaedrisch durch die sechs sie umgebenden Fluoridionen koordiniert.

1.4.3 β - NaCaYF_6 *Gagarinit*

Obwohl sich die Struktur der Natriumseltenerdtetrafluoride vom Mineral Gagarinit ableitet ist diese deutlich weniger intensiv untersucht worden. Aus den wenigen, ausschließlich röntgenographischen Messungen, konnte die Raumgruppe $P6_3/m$ bestimmt werden. Wie beim β - NaYF_4 sind die Kationen in drei Säulen angeordnet. Zwei Säulen enthalten statistisch verteilt die Y^{3+} - und Ca^{2+} -Ionen. Diese sind analog zur β -Phase

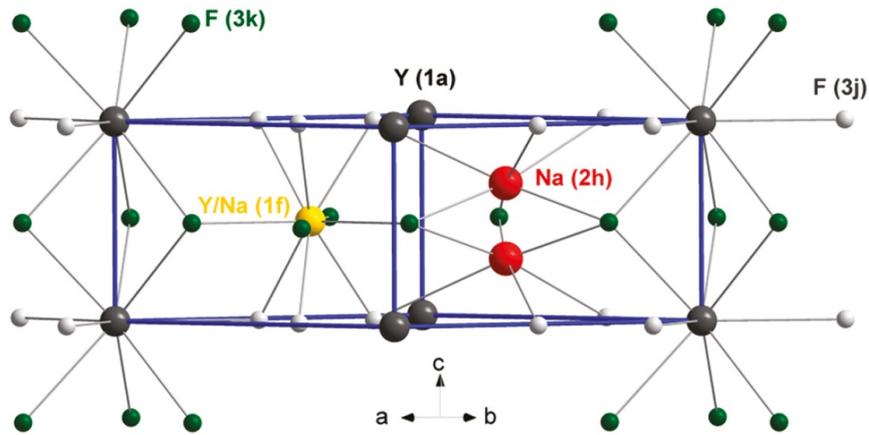


Abbildung 1.5: Einheitszelle des hexagonalen NaYF_4 [34]

von jeweils neun Fluoridionen in Form eines dreifach gekappten trigonalen Prismas koordiniert. Eine weitere Kationensäule wird ebenfalls wie bei der β -Phase von den Na^+ -Ionen gebildet. Von den zwei möglichen Positionen muss aufgrund des geringen Abstandes zwischen ihnen jeweils eine unbesetzt bleiben. [65–69]

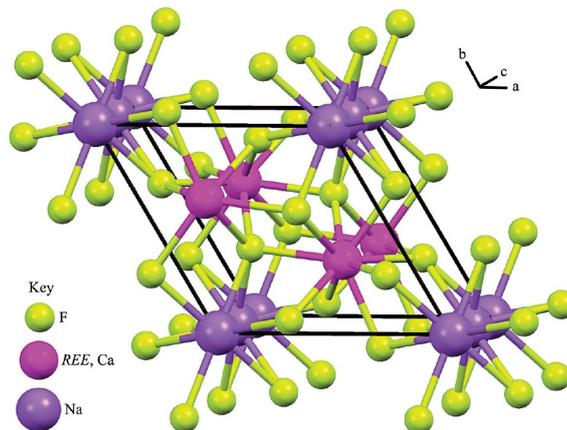


Abbildung 1.6: Einheitszelle des Gagarinit, wie sie von Scriberras vorgeschlagen wurde. [67]

1.4.4 $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ Apatit

Die Mineralklasse der Apatite umfasst zahlreiche Verbindungen des Typs $\text{M}_5^{+\text{II}}(\text{Z}^{+\text{V}}\text{O}_4)_3\text{X}^{-1}$ und zeigt eine große Variabilität bezüglich ihrer Zusammensetzung. Bekanntester Vertreter ist das Calciumhydroxylapatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$), welches Hauptbestandteil des Knochen- und Zahnmaterials ist. Das Ca^{2+} -Ion kann teilweise oder vollständig nicht nur durch Sr^{2+} , sondern auch durch viele weitere di- und zum Teil auch heterovalente Kationen ersetzt werden. Ebenso kann das Hydroxidion vor allem mit Halogenidionen (besonders F^- oder Cl^-) ausgetauscht werden. Des Weiteren können

an die Stelle des Phosphats auch Vanadat oder Arsenat treten. In der Regel versteht man unter der Apatitstruktur eine hexagonale Kristallstruktur mit der Raumgruppe $P6_3/m$ und zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Vier von Zehn divalenten Kationen befinden sich in zwei Säulen entlang der c-Achse und werden neunfach durch die Sauerstoffatome der umliegenden Phosphattetraeder koordiniert. Die beiden Säulen sind über die Phosphatgruppen der koordinierenden Sauerstoffatome verbunden. Diese mit I bezeichnete Position besitzt die Symmetrie C_3 . Die verbleibenden divalenten Kationen liegen trigonal-planar angeordnet in Spiegelebenen auf der Höhe $z=0,25$ bzw. $z=0,75$. Sie werden siebenfach durch sechs Sauerstoffatome und das Hydroxid- oder Halogenidion koordiniert. Diese mit II bezeichnete Position weist eine Symmetrie von C_S auf.

Alternativ kann die Struktur als eine hexagonal dichteste Packung der Phosphatgruppen betrachtet werden. Die Lücken zwischen diesen Gruppen bilden Säulen parallel zur $[111]$ -Richtung. Zwei Drittel dieser Säulen werden durch die Kationen der Lage I belegt, das übrige Drittel durch die Hydroxid- oder Halogenidanionen, die ihrerseits von den Kationen der Lage II umgeben sind. Die Möglichkeit, Substitutionen innerhalb dieser Säulen durchzuführen, ohne die zugrunde liegende Packung der Phosphatgruppen zu stören, wird als Ursache für die große Flexibilität der Apatitstruktur bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung angesehen. [70–72]

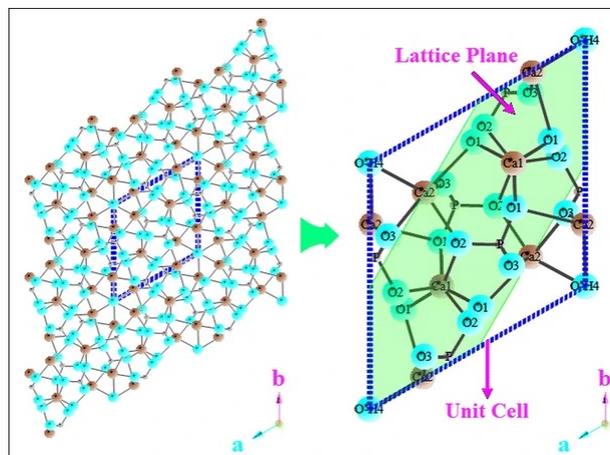


Abbildung 1.7: Einheitszelle des Calciumhydroxylapatits als Beispiel für die Apatitstruktur. Strontiumchlorapatit wird erhalten, indem die Calciumionen durch Strontiumionen ersetzt werden und Chloridionen die Positionen der Hydroxidionen einnehmen. [72]

1.5 Ziele dieser Arbeit

Sowohl die Apatit-, als auch die Gagarinitstruktur stellen eine gute Grundlage für die Synthese neuartiger dotierter Nanomaterialien dar. Für die Eigenschaften von Nanopartikeln dieser Materialien, wie auch für mögliche Anwendungen, spielen deren Größe, Form und Monodispersität eine wichtige Rolle. Diese Merkmale hängen allerdings entscheidend von dem Nukleations- und Wachstumsverhalten der Nanopartikel ab. In der hier vorliegenden Arbeit sollen daher die drei folgenden Thematiken behandelt werden: Der erste Teil dieser Arbeit befasst sich mit der Synthese von Nanomaterialien mit Apatitstruktur. Es soll die Frage beantwortet werden, ob sich die bei der Herstellung von monodispersen Natriumseltenerdfluoridnanopartikeln bewährten Synthesemethoden auch zur Synthese von Nanopartikeln aus Strontiumchlorapatit eignen. An Stelle der bei Apatiten üblicherweise angewendeten Feststoff- oder Hydrothermalsynthese soll die Synthese in Ölsäure/Octadecen stattfinden. Durch die Verwendung dieses koordinierenden Lösungsmittels soll die kolloidale Stabilität der Nanopartikel durch Ölsäureliganden an der Partikeloberfläche gesteigert und durch den Ausschluss von Wasser der Einbau von Hydroxidionen verhindert und damit die optischen Eigenschaften verbessert werden. Des Weiteren sollen verschiedene Möglichkeiten untersucht werden, um Einfluss auf die Größe, Form und Größenverteilung dieser Partikel zu nehmen. Durch Dotierung mit Lanthanoidionen wie Eu^{3+} soll ein lumineszierendes Material mit interessanten optischen Eigenschaften entstehen.

Der zweite Teil dieser Arbeit behandelt die Gagarinitstruktur. Die bei den Natriumseltenerdtetrafluoriden umfangreich untersuchten Nukleations- und Wachstumsmechanismen sollen auf das Wachstum von Nanopartikeln mit Gagarinitstruktur übertragen werden. Die Gemeinsamkeiten und Unterschiede im Nukleations- und Wachstumsverhalten, die sich beim Übergang von den Natriumseltenerdtetrafluoriden zu den Gagariniten ergeben, sollen systematisch beleuchtet werden. Es soll überprüft werden, welchen Einfluss hierauf die Wahl sowohl der divalenten (z.B. Sr^{2+} , Ca^{2+} , Übergangsmetallionen), als auch der trivalenten Komponente (RE^{3+}) des Gagarinites ausübt. Durch die Kombination einer divalenten Komponente und Europium als Lanthanoid soll ein weiteres Nanomaterial mit potentiell interessanten optischen Eigenschaften entstehen.

Im abschließenden dritten Teil dieser Arbeit sollen mithilfe der Fluoreszenzspektroskopie die optischen Eigenschaften der Eu^{3+} -Ionen enthaltenden Nanomaterialien mit Apatit- und Gagarinitstruktur untersucht werden. Dadurch soll nicht nur überprüft werden, ob die Materialien als Emitter für eine Anwendung potentiell geeignet sind: Die Informationen, die in den Spektren enthalten sind, lassen zusätzlich wichtige Rückschlüsse auf Aufbau und Kristallstruktur der Nanopartikel zu.

2 Synthese- und Charakterisierungsmethoden

2.1 Synthesemethoden

Aus den in Kapitel 1.2 ausgeführten Gründen hat sich für die Synthese monodisperser Nanopartikel die thermische Zersetzung von monomerliefernden Edukten bei hoher Temperatur in hochsiedenden organischen Lösungsmitteln etabliert. Dieses Lösungsmittel war für alle in dieser Arbeit vorgestellten Synthesen eine Mischung aus gleichen Volumenanteilen von Ölsäure und Octadecen. Als Edukte dienten Acetate oder Oleate der verwendeten Alkali-, Erdalkali- oder Seltenerdmetalle. Aufgrund der hohen Temperaturen muss die Reaktion in einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden. Zudem muss vorhandener Luftsauerstoff und Wasser entfernt werden. Die verwendete Apparatur ist in Abbildung 2.1 dargestellt.

Ein 100-ml-Dreihalskolben auf einem Magnetrührer wird über einen Rückflusskühler und einen Aufsatz nach Stutz mit einer Schlenk-Linie verbunden. Über diese kann entweder ein Vakuum angelegt oder die Apparatur mit Schutzgas (N_2 bzw. Ar) befüllt werden. Ein Rückschlagventil gleicht gegebenenfalls auftretende Überdrücke aus. Mit einem Heizmantel, einem elektronischen Temperaturregler und ein in die Reaktionslösung ragendem, durch eine Glashülse geschütztem Thermoelement kann deren Temperatur eingestellt werden. Das Septum ermöglicht die Entnahme von Proben während der laufenden Reaktion.

2.1.1 Synthese von wasserfreien Seltenerdacetaten

Die in den Synthesen verwendeten Seltenerdacetate wurden nach dem von Homann et al. [73] beschriebenen Verfahren hergestellt. Für einen typischen Ansatz von 300 mmol Seltenerdacetat wurden zunächst 150 mmol des entsprechenden Seltenerdoxids (RE_2O_3) in 300 ml Essigsäure und 300 ml Wasser in einem 1-L-Dreihalskolben mit Rückflusskühler bei 80 °C und beständigem Rühren über Nacht gelöst. Die nun klare Lösung wird in einen 1-L-Rundkolben überführt und am Rotationsverdampfer bei 60 °C eingeeengt, bis ein feuchter, noch Lösungsmittel enthaltender Rückstand erhalten

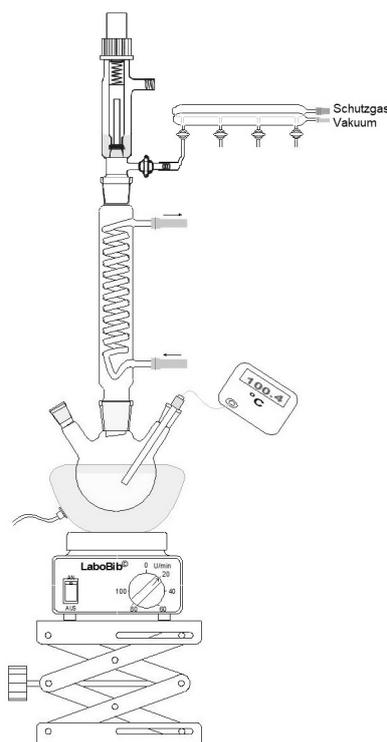


Abbildung 2.1: Aufbau der Syntheseapparatur.

wird. Dieser wird nun mit 200 ml Eisessig in einen neuen, trockenen Dreihalskolben überführt, der mit Rückflusskühler und Tropftrichter mit Druckausgleichsrohr ausgestattet ist. Die Suspension wird auf zunächst 80 °C erwärmt und 100 ml Essigsäureanhydrid werden über den Tropftrichter hinzugegeben. Anschließend wird bis zum Rückfluss erhitzt. Solange der Siedepunkt der Lösung unter 118 °C liegt wird portionsweise weiteres Essigsäureanhydrid hinzugefügt. Ein Ansteigen der Siedetemperatur über den Siedepunkt von Eisessig von 118 °C indiziert die vollständige Umsetzung des Wassers. Ab diesem Punkt wird die Lösung noch für 2 Stunden bei ca. 120 °C belassen. Nach Abkühlen auf maximal 60 °C wird die Suspension in einen 1-L-Rundkolben überführt und Essigsäure und überschüssiges Essigsäureanhydrid am Rotationsverdampfer entfernt. Nach dem vollständigen Trocknen am Rotationsverdampfer wird ein feines, weißes Pulver erhalten, welches bis zur weiteren Verwendung in einem gut verschlossenen Glasgefäß aufbewahrt wird.

2.1.2 Synthese von Oleylamino- und Diazabicycloundeceniumphosphat

Im Gegensatz zum bei der Gagarinitsynthese verwendeten Ammoniumfluorid sind Ammoniumphosphate aufgrund ihrer sehr schlechten Löslichkeit in Ölsäure/Octadecen nicht zur Herstellung von Apatit-Nanopartikeln geeignet. Stattdessen können

Phosphatsalze organischer Basen verwendet werden. Dazu werden in einem 250-ml-Rundkolben 110 mmol (16,764 g) 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) und 50 mmol (6,603 g) Diammoniumhydrogenphosphat in 100 ml Ethanol suspendiert und unter Rückfluss für eine Stunde erhitzt. Die Reaktion ist abgeschlossen, wenn keine Gasentwicklung mehr auftritt und sich eine klare Lösung gebildet hat. Im Anschluss wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bei 60 °C entfernt. Es entsteht ein feuchter, farbloser Feststoff. Das Produkt wird mit 50 ml Aceton aufgeschlämmt und der Niederschlag per Zentrifuge abgetrennt. Der Überstand aus Aceton und überschüssigem DBU wird verworfen, der Niederschlag in einen Rundkolben überführt und bei 60 °C am Rotationsverdampfer getrocknet. Es entsteht ein farbloser, kristalliner Feststoff.

Auf analoge Weise können anstelle von DBU auch 110 mmol (29,425 g) Oleylamin als Base verwendet werden. Das entstehende Dioleylaminohydrogenphosphat ist farblos bis leicht gelblich und von wachsartiger Konsistenz.

2.1.3 Synthese von Natriumseltenerdfluorid-Nanopartikeln mit Gagarinit-Struktur

Die Herstellung von Natriumseltenerdfluorid-Nanopartikeln mit Gagarinit-Struktur erfolgt durch die Reaktion von Natriumoleat, Erdalkaliacetat und Seltenerdacetat mit Ammoniumfluorid in Ölsäure/Octadecen. Eine Übersicht der in der Synthese verwendeten Mengen ist im Anhang in den Tabellen 4.1 bis 4.4 zu finden. Zunächst werden die benötigten Mengen an Natriumoleat, Erdalkaliacetat und Seltenerdacetat eingewogen und in 20 ml Ölsäure und 20 ml Octadecen suspendiert. Es wird ein Vakuum (Ölpumpe) angelegt und die Reaktionslösung auf 100 °C erwärmt. Nach etwa 45 min bzw. nachdem keine Gasentwicklung mehr zu erkennen ist wird die Apparatur mit Schutzgas befüllt und die Temperatur für 60 min auf 300 °C erhöht. Während diesem Schritt erfolgt die Zersetzung der Erdalkali- und Seltenerdacetate unter Bildung der entsprechenden Oleate. Die dabei freigesetzte Essigsäure wird nach Abkühlen auf 100 °C und Anlegen von Vakuum für 30 min entfernt. Falls Kern-Schale-Partikel synthetisiert werden sollen werden an dieser Stelle die Kernpartikel zugegeben und bei 100 °C unter Vakuum gelöst. Anschließend werden 1,185 g (32 mmol) NH_4F hinzugefügt. Möglicherweise eingedrungene Luft wird entfernt, indem dreimal im Wechsel für 5-10 s Vakuum angelegt und mit Schutzgas befüllt wird. Im Anschluss wird unter Schutzgasatmosphäre erst für 45 min auf 200 °C erwärmt, dann die Temperatur auf 320 °C gesteigert. Die Dauer, für die die Reaktionslösung bei 320 °C belassen wird variiert zwischen einer Minute und 12 Stunden. Falls eine Probe mit einer Spritze entnommen wird, wird diese in ein mit 10 ml Ethanol und 5 ml

Hexan gefülltes und mit flüssigem Stickstoff gekühltes Zentrifugengefäß überführt. Ansonsten wird die Reaktionslösung nach Ende der Reaktionszeit auf Raumtemperatur abgekühlt und mit der doppelten Menge an Ethanol versetzt. In beiden Fällen wird der Niederschlag mit einer Zentrifuge (1-3 min; 3260 g) abgetrennt; das Zentrifugat wird verworfen. In einem zweiten Schritt wird nun der Niederschlag mit 15 ml Hexan aufgeschlämmt und erneut per Zentrifuge abgetrennt. Der Niederschlag enthält nur dann eine signifikante Menge an Produktpartikeln, wenn diese sehr groß sind. Die im Zentrifugat gelösten Produktpartikel können durch Zugabe von 30 ml Ethanol gefällt und mittels Zentrifuge isoliert werden. Das Produkt wird an der Raumluft getrocknet.

2.1.4 Synthese von Strontiumchlorapatit-Nanopartikeln

Die Synthese der Strontiumchlorapatit-Nanopartikel erfolgt ähnlich zu jener der Gagarinit-Nanopartikel. Die benötigte Menge an Strontiumacetat und gegebenenfalls Salzen der Dotierungionen (siehe Tabelle 4.5 im Anhang) werden in 20 ml Ölsäure und 20 ml Octadecen suspendiert und unter Vakuum für 45 min auf 100 °C erwärmt. Anschließend wird mit Schutzgas befüllt und die Temperatur für 5 min auf 300 °C erhöht. Nach Abkühlen auf 100 °C wird für etwa 30 min Vakuum angelegt. Falls eine Kern-Schale-Synthese durchgeführt werden soll, können nun Kernpartikel zugegeben und bei 100 °C unter Vakuum gelöst werden. Unter Schutzgas werden nun Triethylammoniumchlorid und DBU- oder Oleylaminophosphat hinzugefügt. Es wird dreimal im Wechsel für jeweils etwa 10 s Vakuum und Schutzgas angelegt, bevor die Reaktionslösung für 5 bis 90 min auf 270 °C erhitzt wird. Nach Ablauf dieser Zeit wird auf Raumtemperatur abgekühlt und die Lösung mit der doppelten Menge Ethanol versetzt. Der Niederschlag wird durch Zentrifugieren abgetrennt und das Zentrifugat verworfen. Der Feststoff wird anschließend in 15 ml Hexan suspendiert. Zur Vorbereitung der Proben für die Transmissionselektronenmikroskopie werden 0,2-0,5 ml dieser Suspension in ein Reagenzglas mit Schraubverschluss überführt und mit 15 ml Hexan aufgefüllt. Zur Gewinnung des festen Produkts wird erneut mit 30 ml Ethanol gefällt, abzentrifugiert und an der Luft getrocknet.

2.2 Charakterisierungsmethoden

2.2.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die wichtigste Methode zur Identifizierung der Kristallstruktur der synthetisierten, pulverförmigen Proben war die Röntgenpulverdiffraktometrie (**X-Ray powder Diffraction**; XRD). Grundlage dieser Methode ist die Messung der winkelabhängigen Intensität der an den Netzebenen des untersuchten Kristalls gebeugten Röntgenstrahlung. Durch den Abgleich dieses Intensitätsprofils mit in den Strukturdatenbanken PDF (**Powder Diffraction File**) und ICSD (**Inorganic Crystal Structure Database**) hinterlegten Diffraktogrammen kann die Kristallstruktur der Probe bestimmt werden. In einem zweiten Schritt wurde dann die Rietveld-Methode angewandt, d.h. auf der Basis der Strukturdaten des zuvor bestimmten Materials wurde ein Diffraktogramm berechnet und mit dem gemessenen Diffraktogramm verglichen. Durch die Variation verschiedener Parameter wurde versucht, die Differenzen zwischen dem berechneten und dem gemessenen Diffraktogramm zu minimieren. Anhand dieser Parameter können unter anderem Aussagen über die Gitterkonstanten, die Kristallitgröße und die Form der Kristallite getroffen werden. [74, 75]

Die Messungen wurden an einem *Empyrean-2*-Diffraktometer mit Bragg-Brentano-Geometrie der Firma PANalytical vorgenommen. Das Gerät verwendet $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung der Wellenlänge 154 pm. Die Röntgenröhre wurde mit einer Spannung von 40 kV und einer Stromstärke von 30 mA betrieben. Das Gerät war auf Seite des Primärstrahls mit einer 4 mm Blende, einem $1/8^\circ$ Divergenzspalt, einem $0,04^\circ$ Sollerspalt und einem $1/2^\circ$ Antistreuspalat ausgestattet. Dem *PIXcel 1D*-Detektor war ein $1/4^\circ$ Antistreuspalat und ein $0,04^\circ$ Sollerspalt vorgelagert. Der Messbereich lag zwischen $5^\circ 2\theta$ und $80^\circ 2\theta$ mit einer Schrittweite von $0,0224^\circ 2\theta$. Die Messdauer betrug 40 Minuten. Die pulverförmigen Proben befanden sich auf einem rotierenden Stahlträger mit Vertiefung und wurden so präpariert, dass die Probenoberfläche möglichst glatt mit der Oberfläche des Trägers abschloss. Der Vergleich des gemessenen Diffraktogramms mit den Referenzdaten erfolgte über das Programm *X'Pert HighScore Plus* der Firma PANalytical. Die Anpassung der Diffraktogramme nach der Rietveld-Methode wurde mithilfe der Software *FullProf* durchgeführt. [76] Weitere Informationen zu der Rietveld-Methode können der Literatur entnommen werden. [74, 75]

2.2.2 Röntgenfluoreszenzspektroskopie

Die Röntgenfluoreszenzspektroskopie (**X-Ray Fluorescence**; XRF) ermöglicht es, die Elementzusammensetzung einer Probe zu bestimmen. Dazu wird die Probe mit polychromatischer Röntgenstrahlung bestrahlt und so Elektronen aus den inneren Schalen

der Probenatome entfernt. Wenn nun Elektronen aus höheren Energieniveaus in diese Vakanzen übergehen, emittieren sie Photonen, deren Energie bzw. Wellenlänge charakteristisch für ein spezifisches Element ist. Aus den Intensitätsverhältnissen der bei verschiedenen Wellenlängen emittierten Röntgenstrahlung kann die Zusammensetzung der Probe auch quantitativ bestimmt werden. [77]

Die Röntgenfluoreszenzspektroskopie ist besonders zur Messung schwererer Elemente geeignet, da diese aufgrund ihrer deutlich höheren Absorption von Röntgenstrahlung auch Fluoreszenzstrahlung mit ausreichender hoher Intensität emittieren können. [77] Deshalb wurde die Methode im Rahmen dieser Arbeit vor allem für die Ermittlung des Verhältnisses $ME^{2+}:RE^{3+}$ ($ME = Ca^{2+}, Sr^{2+}$ oder Mn^{2+}) und $Na^+:RE^{3+}$ bei gagarinitartigen Materialien eingesetzt.

Das verwendete Röntgenfluoreszenzspektrometer war ein *Axios* der Firma PANalytical mit einer Leistung von 1 kW. Die Spektren wurden mithilfe der Software *SuperQ* ausgewertet, als Referenz dienten die Standards des Typs *Omnia*, beides ebenfalls von der Firma PANalytical.

Die Proben wurden in der Form von Schmelztabletten vermessen. Dazu wurden 200 mg der Analysesubstanz mit 5,8 g einer 2:1-Mischung aus Lithiumtetraborat und Lithiummetaborat sowie 0,5 g Ammoniumnitrat bei 1150 °C aufgeschmolzen. Die Schmelze wurde in eine Form gegossen, wo sie in Form einer scheibenförmigen Tablette erstarrt.

2.2.3 Transmissionselektronenmikroskopie

Um die hergestellten Nanopartikel abbilden zu können, ist ein Bildgebungsverfahren mit einer sehr hohen Auflösung notwendig. Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) nutzt die sehr kleine (de Broglie-) Wellenlänge von auf hohe Geschwindigkeit beschleunigte Elektronen aus, um dieses Auflösungsvermögen erreichen zu können. Die hier verwendeten Geräte des Typs *JEM 2100* und *JEM2100plus* der Firma Jeol wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV betrieben und erreichten so eine Auflösung im Subnanometerbereich. Beide Geräte waren mit einer Lanthanhexaboridkathode ausgerüstet. Das *JEM 2100* war mit einer CCD-Kamera ausgestattet, das *JEM 2100plus* mit einer CMOS-Kamera.

Zur Vorbereitung wurden die Proben in Hexan gelöst bzw. suspendiert (maximal 0,5 Massenprozent) und ein Tropfen dieser Lösung auf ein mit Kohlenstoff bedampftes Kupfernetz aufgetragen.

Die Abbildung einer großen Anzahl von Partikeln ermöglicht neben der Bestimmung ihrer Größe und Morphologie auch die Ermittlung der Teilchengrößenverteilung. Dazu wurden die Größe von üblicherweise mehreren hundert Partikeln einer Probe mithilfe

der Software *Pebbles* über eine Kontrasterkennung gemessen. Bei sphärischen Partikeln wurde deren Durchmesser bestimmt, bei elongierten oder würfelförmigen Partikeln deren kurze und lange Achse gemessen sowie zur besseren Vergleichbarkeit der Proben untereinander der Durchmesser einer volumengleichen Kugel berechnet.

2.2.4 Fluoreszenzspektroskopie

Die Lumineszenzeigenschaften der hergestellten Nanopartikel sind zum einen wichtig für mögliche Anwendungsmöglichkeiten, zum anderen können sie Informationen über deren Aufbau und Struktur liefern. In der hier vorliegenden Arbeit wurden zum einen Anregungsspektren gemessen, d.h. die Anregungswellenlänge wurde über einen bestimmten Bereich (z.B. 250 nm - 450 nm) variiert und die Emissionsintensität bei einer festgelegten Wellenlänge gemessen. Zum anderen wurden Emissionsspektren aufgenommen, d.h. die Probe wurde mit einer festgelegten Wellenlänge angeregt, während die Emissionswellenlänge über einen bestimmten Bereich (z.B. 450 nm - 750 nm) variiert und die Emissionsintensität für jede Wellenlänge gemessen wurde.

Bei dem verwendeten Spektrometer handelte es sich um ein Fluorolog-3 von Jobin Yvon (Horiba). Das Anregungslicht stammte von einer Xenon-Lichtbogenlampe mit einer Leistung von 450 W. Sowohl die Anregungs- als auch die Emissionsseite waren mit einem Doppelmonochromator ausgestattet. Als Detektor wurde ein Photomultiplier des Typs R298W von Hamamatsu verwendet. Die Spektren wurden hinsichtlich der Wellenlängenabhängigkeit der Lampenintensität, der Transmission der Monochromatoren und der Detektorempfindlichkeit korrigiert.

Alle Messungen wurden am Feststoff vorgenommen. Dazu wurde eine ausreichende Menge an Probenmaterial in einen Objektträger mit Vertiefung gefüllt, mit einem Deckglas bedeckt, wobei bei Anregung mit kurzen Wellenlängen (UV-Licht < 320 nm) Gläser aus Quarz verwendet wurden. Die Probe wurde in einem Winkel von 45° zum Anregungslicht platziert und die Emission in einem Winkel von 90° zu selben gemessen. Weiterhin konnten bei Bedarf vor die Emissionsmonochromatoren Langpassfilter (Schott) platziert werden, die verhindern, dass die zweite Beugungsordnung des Anregungslicht auf den Detektor treffen konnte.

Zudem konnten Messungen bei tiefen Temperaturen durchgeführt werden. Dazu wurde die Probe in ein gläsernes Röhrchen präpariert und dieses in einem transparenten und mit flüssigem Stickstoff gefüllten Dewargefäß platziert.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Strontiumchlorapatite

Im ersten Teil dieser Arbeit sollte untersucht werden, ob sich $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ -Nanopartikel mithilfe des in der NaREF_4 -Nanopartikelsynthese bewährten Lösungsmittel Ölsäure/Octadecen herstellen lassen. Es zeigt sich, dass Diazabicycloundeceniumphosphat $((\text{HDBU})_2\text{HPO}_4)$ und Triethylammoniumchlorid geeignete Ausgangsstoffe für Phosphat und Chlorid in diesem Lösungsmittel sind. Anhand der in Abbildung 3.1 gezeigten Pulverdiffraktogramme kann bestätigt werden, dass tatsächlich die Strontiumchlorapatitstruktur entstanden ist. Die deutlich zu erkennende Verbreiterung der Reflexe lässt darauf schließen, dass es sich bei dem Reaktionsprodukt um Nanopartikel handelt. Die Halbwertsbreite der Röntgenreflexe ist bei den unter hohem Chloridüberschuss entstandenen Partikeln geringer als bei jenen, bei denen Chlorid in stöchiometrischer Menge hinzugegeben wurde. Eine größere Menge an Chlorid führt also zu einer größeren Partikelgröße.

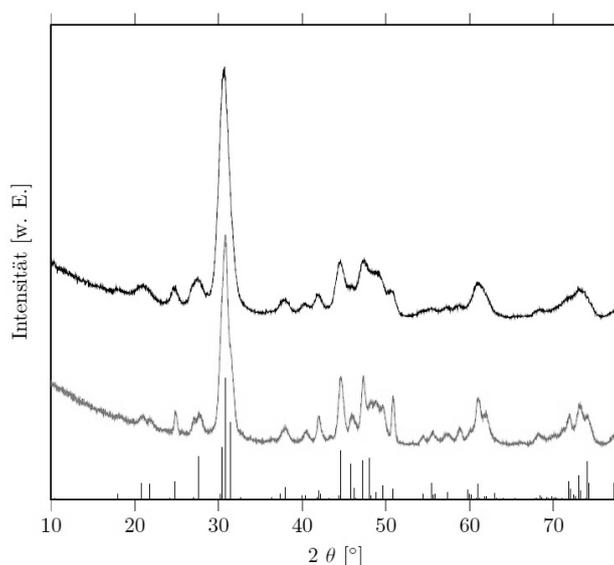


Abbildung 3.1: Röntgenpulverdiffraktogramm von Strontiumchlorapatit-Nanopartikeln, die mit der stöchiometrischen Menge Chlorid (oben) bzw. zehnfachem Chloridüberschuss (unten) hergestellt wurden. Die vertikalen Linien beziehen sich auf die Referenzkarten von $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ (ICSD-Nummer 80085).

Auch fällt auf, dass innerhalb des Diffraktogramms der Probe mit Chloridüberschuss einige Reflexe sehr viel schärfer sind als die übrigen. Dies deutet auf ein anisotropes Wachstum hin. Durch den Vergleich mit den in den Referenzkarten hinterlegten Daten wird klar, dass die besonders schmalen Reflexe bei etwa $25^\circ 2\theta$ und $51^\circ 2\theta$ zu den Netzebenen 002 bzw. 004 gehören. Die Partikel sind also entlang der kristallografischen c -Achse größer als in die übrigen Richtungen, was für eine Stäbchenform spricht.

Die vermutete Stäbchenform der bei Chloridüberschuss gebildeten Partikel kann durch die Aufnahmen mit dem Transmissionselektronenmikroskop bestätigt werden (siehe Abbildung 3.2). Dort ist gut zu erkennen, dass bei einem stöchiometrischen Anteil von Chlorid sphärische Nanopartikel mit einem Durchmesser von etwa 8 nm und relativ enger Teilchengrößenverteilung entstanden sind, bei zehnfachem Chloridüberschuss jedoch besagte Nanostäbchen von etwa 10 nm Durchmesser und stark schwankender Länge (in etwa 15 nm - 75 nm). Als mögliche Ursachen für die größere Partikelgröße und breitere Partikelgrößenverteilung können eine Verringerung der Keimanzahl bei schlechter Trennung von Nukleation und Wachstum oder eine starke Ostwaldreifung in Frage kommen.

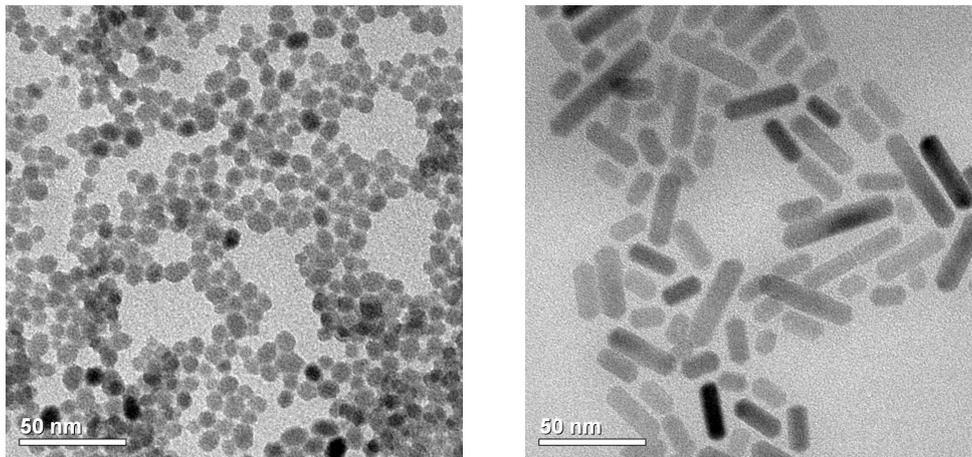


Abbildung 3.2: TEM-Bilder von Strontiumchlorapatit-Nanopartikeln, die mit der stöchiometrischen Menge Chlorid (links) bzw. zehnfachem Chloridüberschuss (rechts) hergestellt wurden.

Um dieses Phänomen genauer zu betrachten, wurden zunächst Partikel mit einem Anionenunterschuss (Phosphat und Chlorid) von 10 % hergestellt. Aufgrund der breiten Reflexe im Diffraktogramm (Abbildung 3.6) ist hierbei davon auszugehen, dass sehr kleine Nanopartikel entstanden sind. Wie in dem TEM-Bild dieser Probe zu erkennen, sind diese Nanopartikel deutlich kleiner als jene, die mit einer stöchiometrischen Menge an Phosphat und Chlorid hergestellt wurden. Dies zeigt, dass eine Verringerung der Konzentration an Phosphat und Chlorid tatsächlich die Keimbildung begünstigt. Um

den Einfluss der Anionenkonzentration auf die Ostwaldreifung zu untersuchen, wurde die Partikelgröße in Gegenwart eines Phosphat- und Chloridüberschusses zu einem frühen Zeitpunkt der Reaktion untersucht.

Dazu wurde bei der einen Phosphat- und Chloridüberschuss enthaltenden Synthese sowohl nach bereits einer Minute Synthesedauer als auch nach 45 min eine Probe entnommen. Die mit der Synthesedauer schmaler werdenden Reflexe weisen darauf hin, dass in diesem Zeitraum bereits Wachstum stattfinden muss. Die TEM-Aufnahmen zeigen außerdem, dass bereits zu einem sehr frühen Zeitpunkt des Wachstumsprozesses elongierte Partikel vorliegen. Diese Nanostäbchen sind allerdings mit nur etwa 3 nm Durchmesser sehr dünn. Im Verlauf der Synthese wächst der Durchmesser auf 8 nm - 10 nm an, während die Länge der Nanostäbchen auf bis zu 75 nm zunimmt. Da die Polydispersität zunimmt, ist die Ostwaldreifung als Wachstumsmechanismus wahrscheinlich.

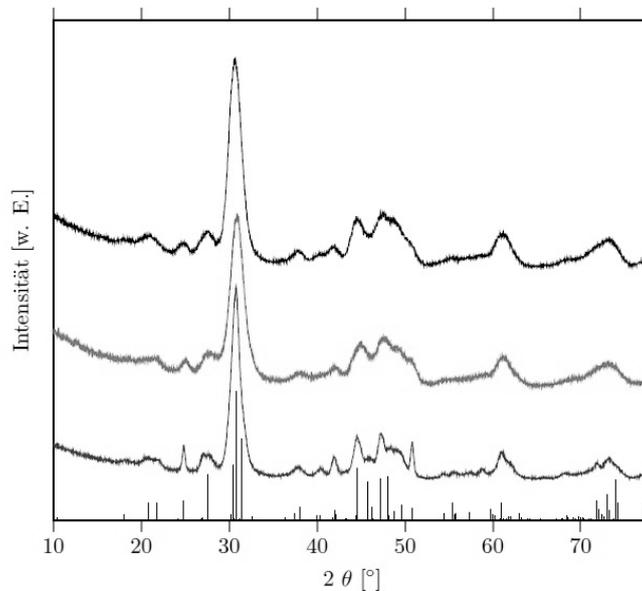


Abbildung 3.3: Oben: Röntgenpulverdiffraktogramm von Strontiumchlorapatit-Nanopartikeln, die mit einem zehnprozentigen Chlorid- und Phosphatüberschuss hergestellt wurden. Darunter Röntgenpulverdiffraktogramme von Strontiumchlorapatit-Nanopartikeln, die mit einem doppelten Chlorid- und zehnprozentigem Phosphatüberschuss hergestellt wurden nach 1 min (Mitte) bzw. 45 min (unten) bei 270 °C. Die vertikalen Linien beziehen sich auf die Referenzkarten von Sr₅(PO₄)₃Cl (ICSD-Nummer 80085).

Um größere Partikel zu erhalten, ohne eine breitere Teilchengrößenverteilung durch die Ostwaldreifung in Kauf nehmen zu müssen, wurden in der Folge einige Kern-Schale-Systeme untersucht. Die Idee ist, dass durch eine Synthese mit Anionenüberschuss sehr kleine, relativ monodisperse Partikel gewonnen werden können, die sich als Kernpartikel eignen sollten. Auf diese sollte im Anschluss durch Zugabe der molekularen Edukte

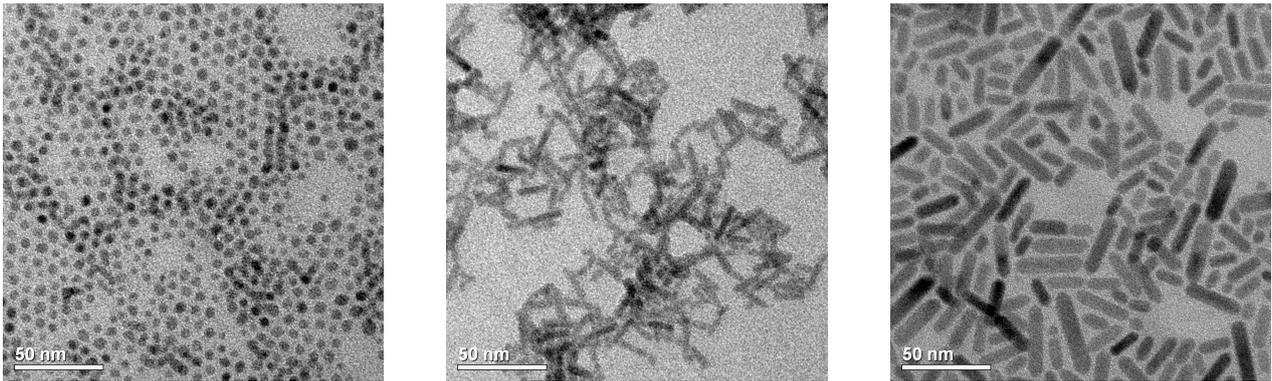


Abbildung 3.4: TEM-Bilder von Strontiumchlorapatit-Nanopartikeln, die mit einem zehnprozentigen Chlorid- und Phosphatunterschuss (links) bzw. doppelten Chlorid- und zehnprozentigem Phosphatüberschuss in einer Minute bei 270 °C (Mitte) und 45 min bei 270 °C (rechts) hergestellt wurden.

bei einem geringen Anionenüberschuss eine Schale aufwachsen. Abbildung 3.5 Bild a) zeigt, dass bei dem Versuch, undotiertes $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ auf kleine $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ -Kernpartikel (zu sehen in Abbildung 3.4 links) aufwachsen zu lassen, tatsächlich größere, sphärische Partikel entstehen. Es ist allerdings auch zu erkennen, dass die Partikelgrößenverteilung weiterhin recht breit ist, insbesondere sind einige kleinere Partikel zu erkennen, bei denen es sich um übriggebliebene Kernpartikel oder vom Schalenmaterial selbst gebildete Keime handeln könnte.

Ein sehr interessanter Effekt ist zu beobachten, wenn auf einen undotierten $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ -Kern eine mit 5 % Mn^{2+} , Co^{2+} oder Mg^{2+} dotierte Schale aufgebracht wurde. In diesen Fällen bilden sich quaderförmige, leicht elongierte Nanopartikel, die sich in langen Ketten seitlich aneinander reihen. Im Gegensatz dazu bilden sich bei mit Na^+ und Gd^{3+} bzw. Zn^{2+} dotierten Schalen sehr polydisperse Proben mit sphärischen bzw. elongierten Partikeln.

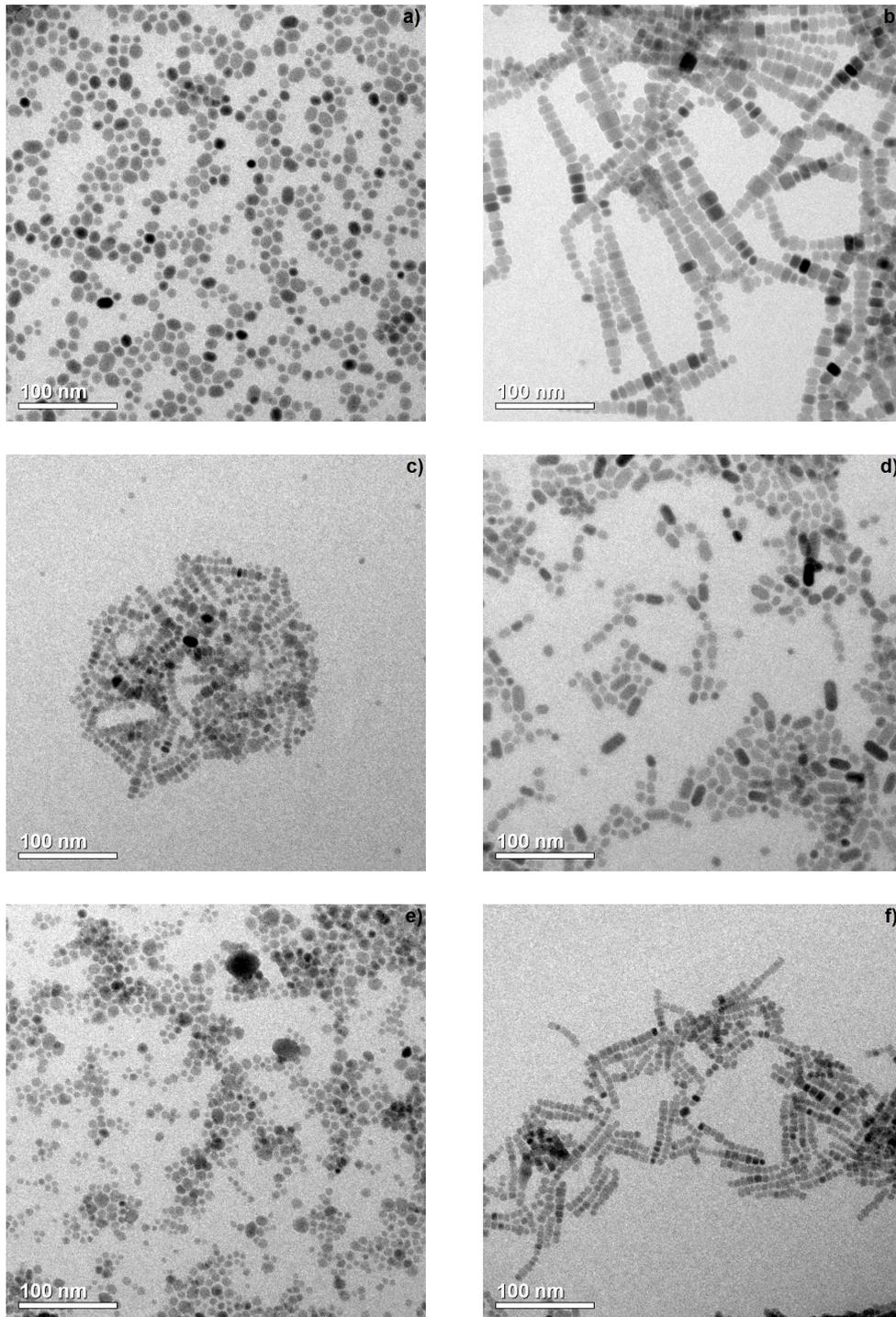


Abbildung 3.5: TEM-Bilder von Strontiumchlorapatit-Kern-Schale-Nanopartikeln. Auf undotierten, sphärischen Kernpartikeln wurde eine (a) undotierte (b) mit 5% Co^{2+} dotierte, (c) mit 5% Mn^{2+} dotierte, (d) mit 5% Zn^{2+} dotierte, (e) mit 5% Na^+ und Gd^{3+} dotierte und (f) mit 5% Mg^{2+} dotierte Schale aufgewachsen.

In Abbildung 3.6 ist noch einmal das Diffraktogramm der stäbchenförmigen, mit Anionenüberschuss hergestellten, $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ -Nanopartikel abgebildet. Darunter ist das Diffraktogramm der ebenfalls elongierten, in Ketten anordnenden $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}@\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Co}^{2+}$ -Kern-Schale-Nanopartikel zu sehen. Zwischen beiden Diffraktogrammen gibt es einen entscheidenden Unterschied: Die gepunkteten Linien geben die Reflexpositionen von vier Netzebenen wieder, von denen zwei (120 und 310) Informationen über die Ausdehnung des Kristalls in die *ab*-Richtung und zwei (002 und 004) in die *c*-Richtung liefern. Wie zuvor bereits dargelegt, tritt bei den unter Anionenüberschuss gewachsenen Nanostäbchen eine Verringerung der Reflexbreite der 002- und 004-Netzebenen ein. Diese Nanostäbchen sind also entlang der *c*-Richtung elongiert. Die Breite der Reflexe der 120- und 310-Ebenen hängt von der Ausdehnung senkrecht zur *c*-Achse ab. Aus der Halbwertsbreite dieser Reflexe kann entsprechend der Durchmesser der Nanostäbchen bestimmt werden. Dieser ist bei den Partikeln mit maximal 10 nm relativ gering, weshalb diese Reflexe breit sind.

Bei den Kern-Schale-Partikeln sind die Reflexe der 002- und 004-Ebene nun ähnlich breit wie die übrigen Reflexe. Das Wachstum in *c*-Richtung ist also nicht mehr bevorzugt. Stattdessen sind nun die zur 120- und 310-Ebene gehörenden Reflexe merklich schmaler als jene bei den Nanostäbchen. Diese Nanopartikel sind also bevorzugt entlang der *a*- und *b*-Richtung gewachsen. Es sei angemerkt, dass auch hier das Schalenwachstum mit einem Anionenüberschuss stattgefunden hat. Nur durch Einbau von 5 % Co^{2+} , Mn^{2+} oder Mg^{2+} ist es also möglich, die bevorzugte Wachstumsrichtung von parallel zur kristallographischen *c*-Achse zu senkrecht zu dieser Achse umzukehren. Interessanterweise sind die Nanopartikel entlang von Ketten parallel zueinander und „Seite an Seite“ angeordnet, d.h. jeweils die kurzen Seiten der Partikel liegen nebeneinander. Da aber diese kurze Seite der *c*-Richtung im Kristall entspricht, bedeutet dies, dass die bevorzugte Ausrichtung der Nanopartikelketten entlang der kristallographischen *c*-Achse der einzelnen Partikel liegt.

Die genaue Ursache für das veränderte Wachstumsverhalten und die Anordnung der Partikel ist unbekannt. Sicher ist nur, dass dieses Phänomen durch die Dotierung mit den oben genannten Ionen hervorgerufen wurde. Eine vermutete magnetische Wechselwirkung aufgrund der paramagnetischen Co^{2+} - und Mn^{2+} -Ionen wurde verworfen, da dieses Verhalten auch beim Mg^{2+} -Ion beobachtet wurde, welches keinerlei ungepaarte Elektronen besitzt. Auch der im Vergleich zu Sr^{2+} sehr viel kleinere Ionenradius der Dotierungsionen scheint nicht ursächlich zu sein, da das Phänomen beim Einbau von Zn^{2+} -Ionen in die Schale nicht auftrat, obwohl dessen Ionenradius jenem von Mg^{2+} oder Co^{2+} gleicht. [78]

Für die spätere Untersuchung der optischen Eigenschaften wurden $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{3+}$ -Nanopartikel synthetisiert. Durch zehnpromigen Phosphat- und zehnfachem

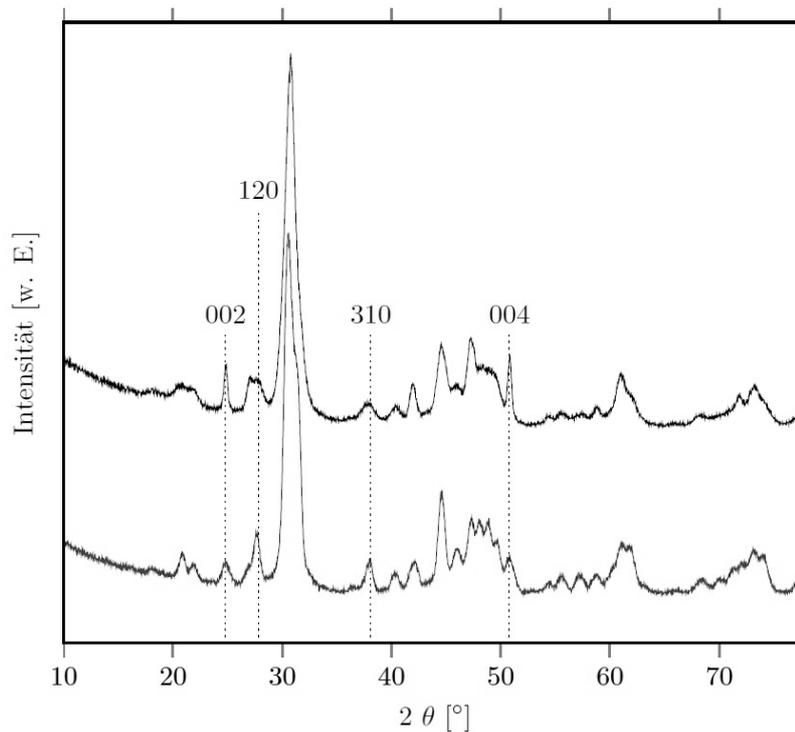


Abbildung 3.6: Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von Sr₅(PO₄)₃Cl@Sr₅(PO₄)₃Cl:Co²⁺-Kern-Schale-Nanopartikeln (unten) und elongierten (Synthese mit zehnprozentigem Phosphat- und doppeltem Chloridüberschuss) Sr₅(PO₄)₃Cl-Nanopartikeln (oben).

Chloridüberschuss sollten Nanostäbchen entstehen. Bei Verwendung einer stöchiometrischen Anionenmenge oder Anionenunterschuss wären sehr kleine Partikel entstanden, die aufgrund der geringen Größe möglicherweise sehr schlechte Lumineszenzeigenschaften besessen hätten. Dass tatsächlich Nanostäbchen mit Apatitstruktur entstanden sind, zeigen das Pulverdiffraktogramm und die TEM-Aufnahme. Auch in diesem Fall sind deutlich die beiden im Vergleich zu den übrigen Reflexen sehr schmalen Peaks bei 25° 2θ und 51° 2θ zu erkennen, die zu der 002- und 004-Netzebene gehören und ein bevorzugtes Wachstum in c-Richtung anzeigen. Die TEM-Aufnahme zeigt aber auch, dass die Partikelgrößenverteilung sehr breit ist. Neben Nanostäbchen von etwa 15 nm Breite und 45 nm Länge sind zahlreiche kleinere sphärische Partikel unterschiedlichster Größe zu sehen. Die Dotierung mit Eu³⁺ beeinflusst also ebenfalls das Wachstum der Partikel.

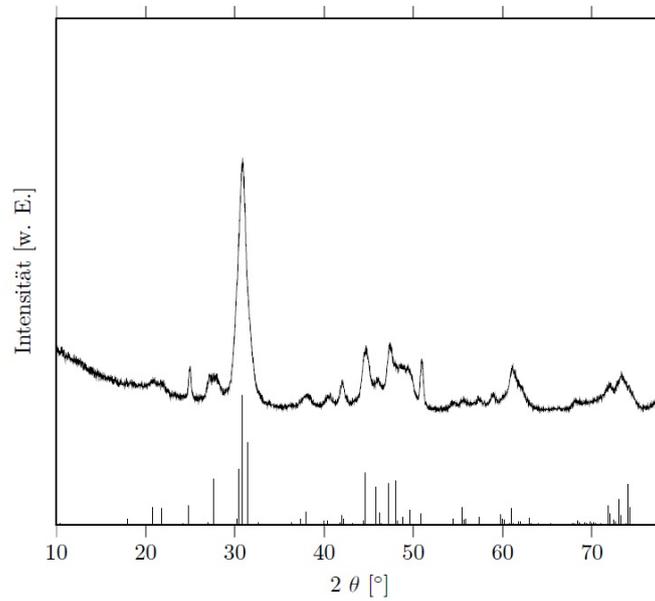


Abbildung 3.7: TEM-Bild von $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:3\%\text{Eu}^{3+}$ -Nanostäbchen. Die vertikalen Linien beziehen sich auf die Referenzkarten von $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ (ICSD-Nummer 80085).

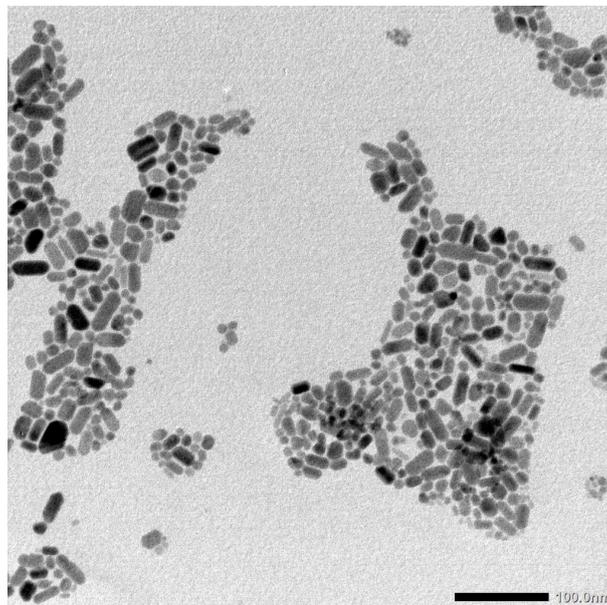


Abbildung 3.8: Röntgenpulverdiffraktogramm der $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:3\%\text{Eu}^{3+}$ -Nanostäbchen.

3.2 Natriumseltenerdfluorid-Nanopartikel mit Gagarinit-Struktur

Das Nukleations- und Wachstumsverhalten von β -NaREF₄-Nanopartikeln wurde bereits in zahlreichen Arbeiten untersucht. [79–83] Über Nanopartikel des natürlich vorkommenden Vorbild dieses Materials, des Minerals Gagarinit (NaCaYF₆), ist in dieser Hinsicht jedoch wenig bekannt. [35–40] Diese Arbeit beschäftigt sich deshalb mit der Synthese und Charakterisierung von verschiedenen Nanopartikeln mit Gagarinit-Struktur sowie der Untersuchung ihrer Nukleations- und Wachstumseigenschaften. Wie in Kapitel 1.4 erläutert ist ein fließender Übergang zwischen dem β -Natriumseltenerdfluorid Na(Na_{0,5}RE_{0,5}REF₆ und der Gagarinit-Struktur NaMERE₆ möglich, indem die in Klammern gesetzten Na⁺- und RE³⁺-Ionen sukzessive gegen Ca²⁺ ausgetauscht werden.

Die Zusammensetzung der hergestellten Nanopartikel lässt sich daher mit der Summenformel $Na_{1,5-\frac{x}{2}}ME_xRE_{1,5-\frac{x}{2}}F_6$ beschreiben. In den nun folgenden Kapiteln wurden die Auswirkungen des Substitutionsgrades x und die Auswirkungen der Wahl des zweiwertigen Metalls ME sowie der Wahl der Seltenen Erde RE untersucht.

3.2.1 Nukleation und Wachstum von Gagarinit-Nanopartikeln der Zusammensetzung $Na_{1,5-\frac{x}{2}}Sr_xGd_{1,5-\frac{x}{2}}F_6$

Zunächst wird das System β -Na_{1,5- $\frac{x}{2}$} Sr _{x} Gd_{1,5- $\frac{x}{2}$} F₆ mit x zwischen 0,2 und 1 betrachtet. Den Reaktionslösungen wurden zu bestimmten Zeiten Proben entnommen, die erste jeweils nach 45 min bei 200 °C, weitere zu späteren Zeitpunkten bei einer Temperatur von 320 °C. Von NaGdF₄ ist bekannt, dass bei Natriumüberschuss bereits bei 200 °C die hexagonale β -Phase gebildet wird. Die Röntgenpulverdiffraktogramme der entnommenen Proben zeigen, dass dies nur bei einem geringen Strontiumgehalt von $x \leq 0,2$ der Fall ist. Andernfalls bildet sich eine Mischung von α - und β -Phase ($x = 0,5$; Abbildung 3.9, blau) oder es entstehen nur Partikel der kubischen α -Phase ($x = 1$; Abbildung 3.10, blau). Die große Halbwertsbreite der Reflexe deuten auf sehr kleine Partikel der Größenordnung 2-3 nm hin, die als erstes Produkt bei 200 °C entstehen.

Nach dem Aufheizen auf 320 °C nimmt die Intensität der Reflexe, die der α -Phase zugerechnet werden können ab, während je der β -Phase zunehmen. Gemäß der in Kapitel 1.2 dargestellten Mechanismen lösen sich also die Partikel des α -Phase auf, während sich die so freigesetzten Monomere an die Partikel der β -Phase anlagern. Dies zeigt, dass die Partikel der kubischen Phase eine höhere Löslichkeit besitzen, als die Partikel der hexagonalen Phase. Die Synthese gilt als abgeschlossen, wenn diese Umwandlung vollständig stattgefunden hat, also keine Reflexe der α -Phase mehr in

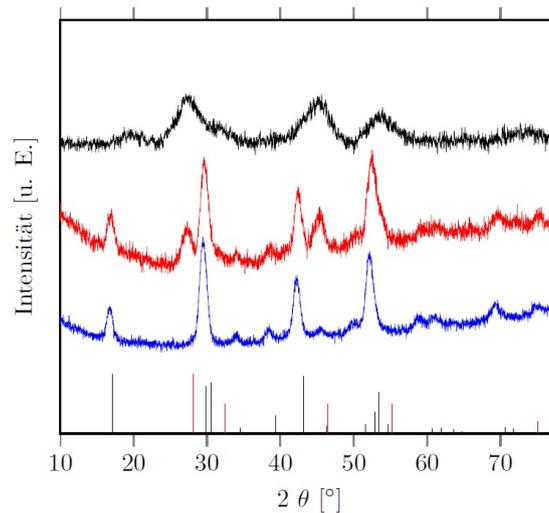


Abbildung 3.9: Röntgenpulverdiffraktogramme der $\text{Na}_{1,5-x}\text{Sr}_x\text{Gd}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel mit $x = 0,5$. Erhalten durch Erwärmen auf $200\text{ }^\circ\text{C}$ für 45 min (schwarz), anschließendem Aufheizen auf $320\text{ }^\circ\text{C}$ (rot) und nach weiteren 6 min bei $320\text{ }^\circ\text{C}$ (blau). Die vertikalen Linien beziehen sich auf die Referenzkarten von $\alpha\text{-NaGdF}_4$ (rot, ICSD-Nr. 77099) und $\beta\text{-NaGdF}_4$ (schwarz, ICSD-Nr. 415868).

den Diffraktogrammen zu erkennen sind. Die notwendige Synthesedauer für diese Umwandlung in Abhängigkeit vom Strontiumgehalt ist in Abbildung 3.11 dargestellt. Sie steigt mit dem Strontiumgehalt x stark an. Für $x = 1$ kann keine vollständige Umwandlung erreicht werden, auch nach 12 h besteht die Probe zu etwa 60 % aus Partikeln der α -Phase, wie im Diffraktogramm in Abbildung 3.10 zu erkennen ist. Die relativ schmalen XRD-Reflexe der α -Phase in Abb. 3.10 zeigen, dass nach 12 h auch relativ große Partikel der kubischen Phase entstanden sind, es hat also Wachstum (Ostwaldreifung) stattgefunden. Noch schmaler sind allerdings die XRD-Reflexe der hexagonalen β -Phase.

Aufnahmen von den synthetisierten Partikeln mit dem Transmissionselektronenmikroskop sind in Abbildung 3.12 zu sehen. Mithilfe dieser Aufnahmen wurden die durchschnittliche Partikelgröße und die Breite der Partikelgrößenverteilung bestimmt. Die dazugehörigen Histogramme sind in Abbildung 4.1 und 4.2 gezeigt. Während für $x \leq 0,7$ monodisperse, sphärische Partikel mit einer Größe zwischen 7 nm und 14 nm entstehen, ist in den TEM-Aufnahmen der Probe mit $x = 0,8$ noch eine kleine Anzahl kleinere Partikel zu erkennen, die der α -Phase zugerechnet werden können. Die Partikel der β -Phase werden mit 23 nm deutlich größer und weisen eine enge Teilchengrößenverteilung auf. Für die Probe mit $x = 1$ ist eine bimodale Verteilung zu sehen: Neben kleineren Partikeln der α -Phase enthält diese rund 57 nm große Partikel der β -Phase in der Form hexagonaler Prismen. Obwohl die Umwandlung nicht vollständig stattgefunden hat ist die Breite der Partikelgrößenverteilung für die

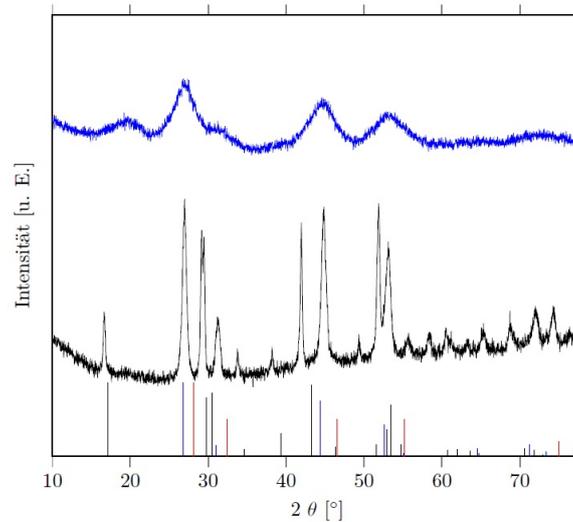


Abbildung 3.10: Röntgenpulverdiffraktogramme der $\text{Na}_{1,5-x}\text{Sr}_x\text{Gd}_{1,5-x}\text{F}_6$ -Nanopartikel mit $x = 1$. Erhalten durch Erwärmen auf 200 °C für 45 min (blau) und anschließendem Aufheizen auf 320 °C für 720 min (schwarz). Die vertikalen Linien beziehen sich auf die Referenzkarten von $\alpha\text{-NaGdF}_4$ (rot, ICSD-Nr. 77099), SrF_2 (blau, ICSD-Nr. 262348) und $\beta\text{-NaGdF}_4$ (schwarz, ICSD-Nummer 415868).

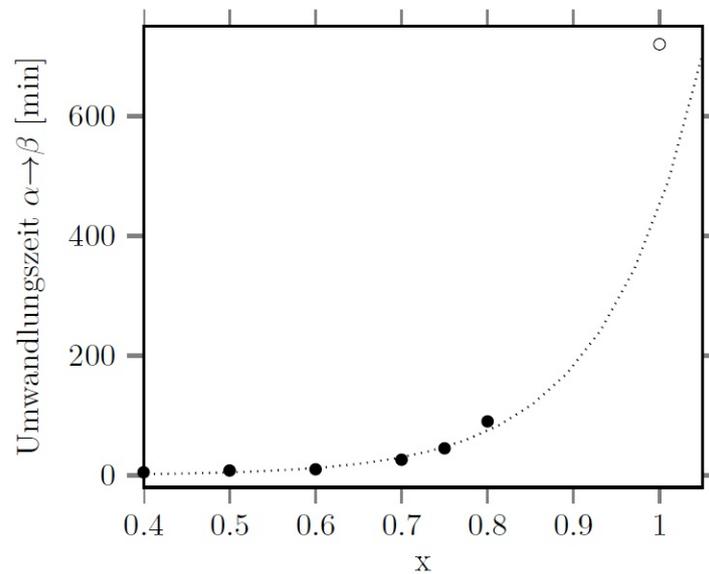


Abbildung 3.11: Dauer der Synthese bei 320 °C bis zur vollständigen Umwandlung der α -Phase, aufgetragen gegen den Strontiumgehalt x . Für $x = 1$ wird auch nach einer Synthesedauer von 720 min keine vollständige Umwandlung beobachtet.

β -Phase eng, während jene für die α -Phase breit ist. Die Tatsache, dass für alle Werte x näherungsweise monodisperse Partikel der β -Phase entstanden sind zeigt, dass das Wachstum dieser unter Übersättigungsbedingungen stattgefunden haben muss. Die Partikel der α -Phase sind in allen Fällen besser löslich als die Keime der β -Phase. Die hohe Partikelgröße der hexagonalen Phase bei $x = 1$ zeigt, dass in diesem Fall nur wenige Keime der β -Phase gebildet wurden. Die besser löslichen Partikel der kubischen Phase zeigen deshalb während der 12-h-Synthese vor allem Ostwaldreifung; nur ein kleiner Teil der von ihnen freigesetzten Monomere wird dabei an die wenigen, schlechter löslichen β -Keime angelagert. Dies erklärt die breite Größenverteilung der α -Phase, die auch relativ große Partikel der kubischen Phase enthält.

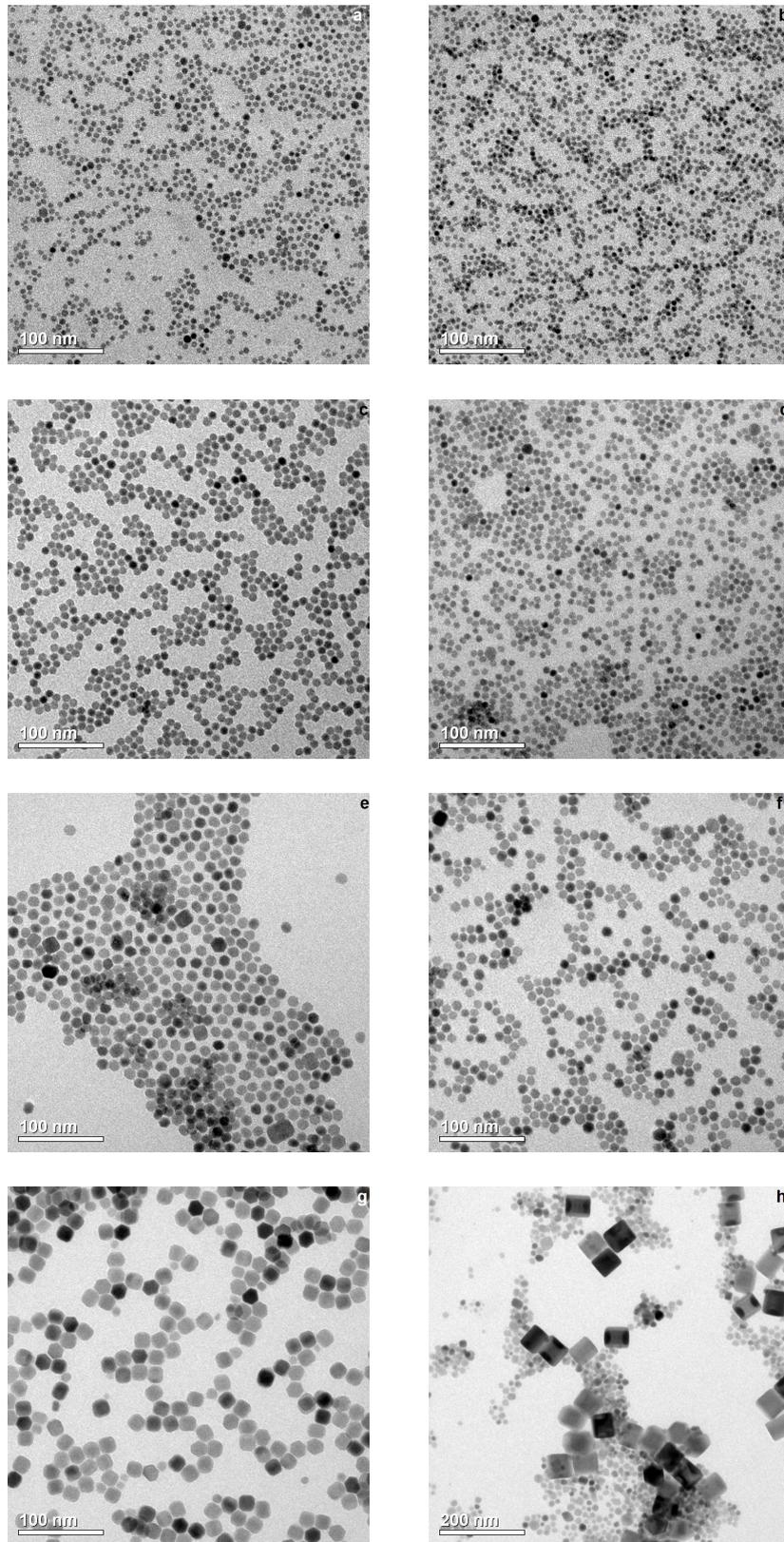


Abbildung 3.12: TEM-Bilder der β - $\text{Na}_{1,5-x}\text{Sr}_x\text{Gd}_{1,5-x}\text{F}_6$ -Nanopartikel mit (a) $x = 0,2$ (b) $x = 0,4$ (c) $x = 0,5$ (d) $x = 0,6$ (e) $x = 0,7$ (f) $x = 0,75$ (g) $x = 0,8$ und (h) $x = 1$. Für $x = 1$ wird die vollständige Umwandlung der α - zur β -Phase nicht erreicht. Bei $x = 0,8$ sind vereinzelte kleinere Partikel der α -Phase zu erkennen.

Tatsächlich nimmt die Größe der Partikel der β -Phase mit steigendem Strontiumgehalt x stark zu (siehe auch Abbildung 3.13). Das bedeutet, dass mit zunehmendem Strontiumgehalt x systematisch weniger Keime der β -Phase gebildet werden, an denen die von den Partikeln der α -Phase abgegebenen Monomere anwachsen können. Mit steigendem x wird also die Bildung der kubischen Phase im Vergleich zum Fall $x = 0$ (strontiumfreies NaGdF_4) bevorzugt. Dies steht im Einklang damit, dass kubisches SrF_2 im Gegensatz zum metastabilen $\alpha\text{-NaGdF}_4$ unter den herrschenden Bedingungen die thermodynamisch stabile Phase ist. Aus anderen Arbeiten ist zudem bekannt, dass bei der Synthese von $\alpha\text{-NaYF}_4\text{:Eu}$ -Nanopartikeln eine Dotierung mit Strontium die Partikelgröße herabsetzt. [43] Dies zeigt, dass umgekehrt die Zugabe von Strontium die Bildung von Keimen der kubischen α -Phase erleichtert. Die mit zunehmenden Strontiumgehalt verminderte Keimbildung der β -Phase ist ein Grund für die ansteigende Umwandlungsdauer. Außerdem ist von 2-3 nm großen SrF_2 -Partikeln bekannt, dass sie bei 300 °C in Ölsäure/Octadecen nur sehr langsame Ostwaldreifung zeigen, was auf eine geringe Löslichkeit hindeutet. Folglich könnte die Löslichkeit der α -Phase mit zunehmenden x abnehmen, was die Umwandlungsdauer ebenfalls erhöhen würde. Allerdings bleibt - wie oben erwähnt - die Löslichkeit der β -Phase für alle x geringer als die der α -Phase, sonst wäre keine Umwandlung zu beobachten.

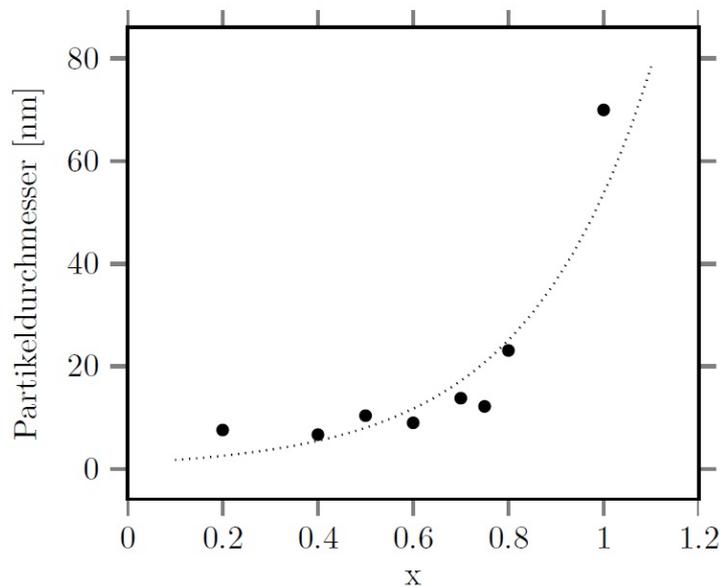


Abbildung 3.13: Abhängigkeit der Größe der $\beta\text{-Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Gd}_{1,5+\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel vom Strontiumgehalt x .

Ob das Strontiumion tatsächlich in das Kristallgitter der Partikel der β -Phase eingebaut worden ist wurde mithilfe der Röntgenfluoreszenzspektroskopie überprüft. Mithilfe dieses Verfahrens konnte das in der Probe vorliegende Verhältnis Sr:Gd und damit der tatsächliche Substitutionsgrad bestimmt und mit der zur Synthese verwen-

deten Menge Strontium verglichen werden. Dies ist in Abbildung 3.14 aufgetragen. Die Messungen bestätigen, dass das vorgefundene Verhältnis von Strontium zu Gadolinium und damit der Substitutionsgrad x mit den angestrebten Werten übereinstimmt. Des Weiteren wurde das Verhältnis von Natrium zu Gadolinium bestimmt. Dieser Wert ist mit einer größeren Messungenauigkeit behaftet, liegt aber in allen Fällen näherungsweise bei 1 und hängt nicht wesentlich vom Substitutionsgrad x ab. Dies zeigt, dass entsprechend der Ionenladung der Einbau von zwei Sr^{2+} -Ionen durch Austausch gegen jeweils ein Gd^{3+} - und Na^{+} -Ion erfolgt. Dieses Verhalten kann zwar erwartet werden, andere Arbeiten postulieren jedoch die Substitution von Gd^{3+} gegen Sr^{2+} und damit verbunden das Auftreten von Fluoridfehlstellen. [36]

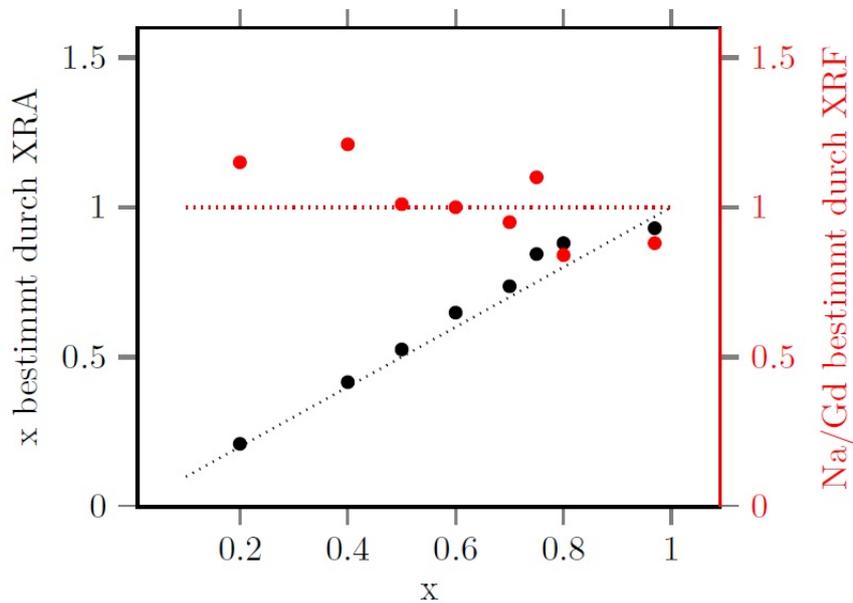


Abbildung 3.14: Vergleich des Strontiumgehalts x (schwarz) und des Verhältnis Natrium zu Gadolinium (rot) der synthetisierten Nanopartikel, bestimmt via Röntgenfluoreszenzanalyse, mit dem zur Synthese eingesetzten Strontiumgehalt x .

Bei genauerer Betrachtung der Röntgendiffraktogramme fällt überdies auf, dass die zur β -Phase gehörenden Reflexe im Vergleich zu der Referenzkarte von $\beta\text{-NaGdF}_4$ zu kleineren Werten von 2θ verschoben sind. Der zur Interferenz führende Beugungswinkel ist von den Netzebenenabständen des Kristalls abhängig. Je größer dieser Abstand, desto kleiner ist der Beugungswinkel. Da das Strontiumion mit einem Radius von 126 pm deutlich größer als das Natrium- (118 pm) und Gadoliniumion (105 pm) ist muss sein Einbau zu einer systematischen Aufweitung des Kristallgitters führen, sodass die Reflexe bei kleineren Winkeln 2θ erscheinen. [78]

Nach der Vegard'schen Regel besteht ein näherungsweise linearer Zusammenhang zwischen den Gitterparametern eines Mischkristalls A_xB_{1-x} und dem Substitutions-

grad x . [84] In Abbildung 3.15 sind die durch Anpassung der Pulverdiffraktogramme nach der Rietveld-Methode bestimmten Gitterkonstanten der hergestellten β -Partikel gegen den Substitutionsgrad x aufgetragen. Es zeigt sich, dass die Vegard'sche Regel bei dem System $\beta\text{-Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Gd}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ bis zu einem Substitutionsgrad von $x = 0,8$ befolgt wird. Es kann allerdings auch festgestellt werden, dass vor allem bei $x = 1$ die gemessenen Gitterparameter deutlich kleiner sind als nach der Vegard'schen Regel zu erwarten ist.

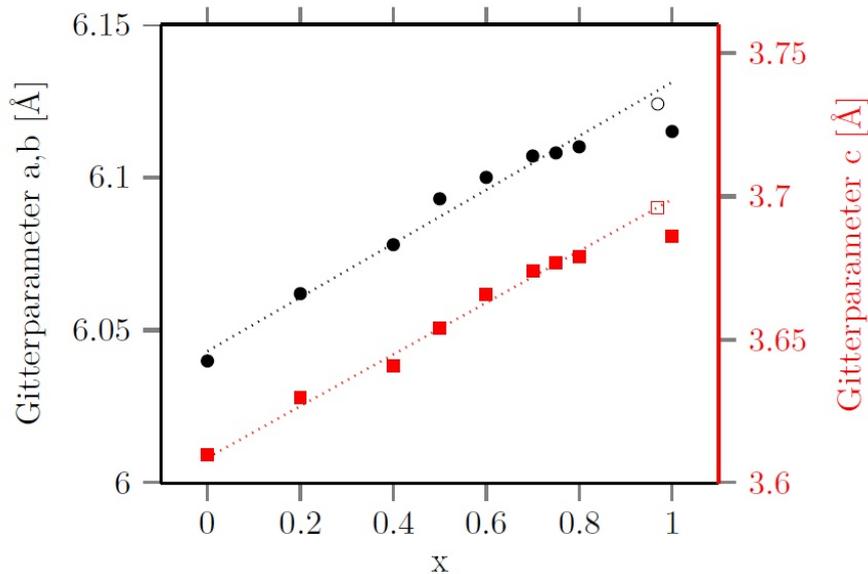


Abbildung 3.15: Abhängigkeit der Gitterkonstanten a (schwarz) und c (rot) der hexagonalen Gagarinit-Phase vom Strontiumgehalt x der $\beta\text{-Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Gd}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel.

Zusammen mit der Tatsache, dass für diesen Substitutionsgrad keine vollständige Umwandlung der α - in die β -Phase erreicht werden kann, lässt sich folgender Schluss ziehen: Die bei $x = 1$ gebildeten Keime der β -Phase enthalten nicht das gewünschte Verhältnis von Strontium zu Gadolinium von 1:1, sondern sind etwas reicher an Gadolinium. Im Umkehrschluss müssen die verbleibenden Partikel der α -Phase etwas reicher an Strontium sein. Für die kubische Phase von $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Gd}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ sind zwischen den Randkomponenten NaGdF_4 und SrF_2 alle Werte $0 \leq x \leq 3$ möglich. Dies wird durch die Fluorit-Struktur ermöglicht, bei denen Ionen jeder Kationensorte zufällig auf die Kationenplätze verteilt sind. Im hexagonalen System $\beta\text{-NaGdF}_4\text{-}\beta\text{-Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Gd}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ ist jedoch nur $0 \leq x \leq 1$ möglich. Bei $x = 1$ sind alle Na^+ - und Gd^{3+} -Ionen auf der 1f-Position gegen Sr^{2+} ausgetauscht. Für eine strontiumreiche α -Phase mit $x > 1$ existiert also kein Gegenstück der β -Phase, sodass eine Umwandlung nicht mehr möglich ist. Vergleicht man die Position der Reflexe der kubischen Phase mit den Referenzdaten für reines SrF_2 und $\alpha\text{-NaGdF}_4$ wird deutlich, dass diese Reflexe

gegenüber SrF_2 zu größeren Winkeln, gegenüber $\alpha\text{-NaGdF}_4$ jedoch zu kleineren Winkeln verschoben sind. Daraus kann geschlossen werden, dass es sich auch bei der beobachteten α -Phase tatsächlich um Mischkristalle des Typs $\alpha\text{-Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Gd}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ handelt

Um das Problem der stark verringerten Keimbildung der β -Phase bei $x = 1$ zu umgehen, wurde die Synthese mit $x = 1$ wiederholt und vor Beginn des Aufheizens Partikel der β -Phase mit $x = 0,75$ als Keime hinzugegeben. Das Diffraktogramm in Abbildung 3.16 zeigt, dass in diesem Fall die Umwandlung der α - in die β -Phase fast vollständig gelungen ist. Das während der Reaktion freigesetzte Material ist offensichtlich fast vollständig auf die zugegebenen Keime aufgewachsen, die nun die Kerne der so hergestellten Partikel bilden. Der Anteil der α -Phase liegt noch bei etwa 5 %, verglichen mit rund 53 % ohne vorgelegte Kerne. Auf der TEM-Aufnahme sind zwar zahlreiche kleine Partikel der α -Phase zu sehen, gewichtet man jedoch diese nach ihrem Volumen stimmt das Verhältnis von α - zu β -Phase mit den aus dem Pulverdiffraktogramm berechneten Phasenanteilen näherungsweise überein. Da das Verhältnis von bei der Synthese entstehendem Material zu vorgelegten Kernen bei 7:1 lag, ist bei vollständigem Aufwachsen auf die Kerne mit einer Verdopplung von deren Größe zu rechnen. Die Teilchengrößenverteilung beider Partikel zeigt, dass dies tatsächlich der Fall ist. Interessant ist, dass die Gitterparameter dieser Kern-Schale-Partikel (siehe leere Symbole in Abbildung 3.15) deutlich größer sind als bei den ohne vorgelegten Kernen gewachsenen Partikeln. Sie entsprechen den Werten, die nach der Vegard'schen Regel für Partikel mit $x = 0,97$ zu erwarten wären. Tatsächlich entspricht dieser Wert genau dem durchschnittlichen Substitutionsgrad der Kern-Schale-Partikel von $x = \frac{1}{8} \cdot 0,75 + \frac{7}{8} \cdot 1,00 = 0,97$.

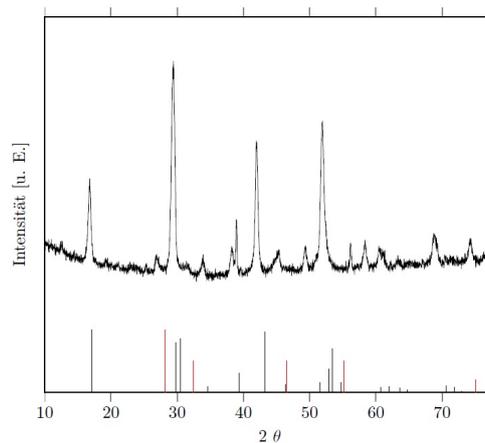


Abbildung 3.16: Röntgenpulverdiffraktogramme der $\text{NaSrGdF}_6@ \beta\text{-Na}_{1,125}\text{Sr}_{0,75}\text{Gd}_{1,125}\text{F}_6$ -Kern-Schale-Partikel bei einer Synthesedauer von 200 min bei 320 °C. Die vertikalen Linien beziehen sich auf die Referenzkarten von $\alpha\text{-NaGdF}_4$ (rot, ICSD-Nummer 77099) und $\beta\text{-NaGdF}_4$ (schwarz, ICSD-Nummer 415868).

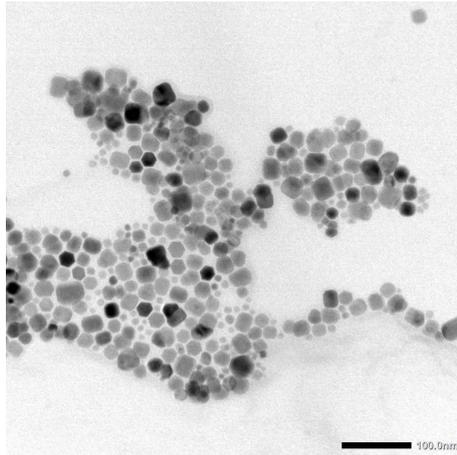


Abbildung 3.17: TEM-Bild der $\text{NaSrGdF}_6@ \beta\text{-Na}_{1,125}\text{Sr}_{0,75}\text{Gd}_{1,125}\text{F}_6$ -Kern-Schale-Partikel. Neben hexagonalen (β -Phase) Prismen von ca. 20 nm Größe finden sich kleinere Partikel der α -Phase.

Aufgrund der Tatsache, dass es nur sehr wenig eigene Keime der β -Phase bildet, ist α -NaSrGdF₆ auch hervorragend als Schalenmaterial für die Synthese von anderen Kern-Schale-Partikeln geeignet. Insbesondere lässt es sich aufgrund der ähnlichen Gitterparameter für die Umhüllung von β -Kernpartikeln der leichten Lanthanoide wie NaLaF₄, NaCeF₄ oder NaNdF₄ verwenden. Dies ist von Bedeutung, da α -Material von NaLaF₄ in Ölsäure bei hohen Temperaturen keine Partikel der β -Phase bildet, sondern in NaF und LaF₃ zerfällt. Kleine Partikel von α -NaLaF₄ sind folglich nicht als Ausgangsmaterial für eine β -NaLaF₄-Schale geeignet.

Die Umhüllung eines optisch aktiven Kerns mit einer inerten Schale ist ein bewährtes Mittel zur Verbesserung der Fluoreszenzeigenschaften des Kerns, da viele Verlustprozesse an der Partikeloberfläche ablaufen und auf diese Weise verhindert werden können. Als ein Beispielsystem wurden Kerne aus terbiumdotierten (25 %) β -NaCeF₄ mit einer Schale aus β -NaSrGdF₆ umhüllt, wobei kleine Partikel von α -NaSrGdF₆ als Schalenstufe eingesetzt wurden. Die TEM-Aufnahmen zeigen, dass das Schalenmaterial vollständig auf die NaCeF₄:25 % Tb³⁺-Kernpartikel aufgewachsen ist. Das Größenwachstum von 8 nm für die Kernpartikel auf 18 nm für die Kern-Schale-Partikel entspricht in etwa der für ein Stoffmengenverhältnis von 7:1 (Schalenmaterial:Kerne) erwarteten Verdopplung des Partikeldurchmessers.

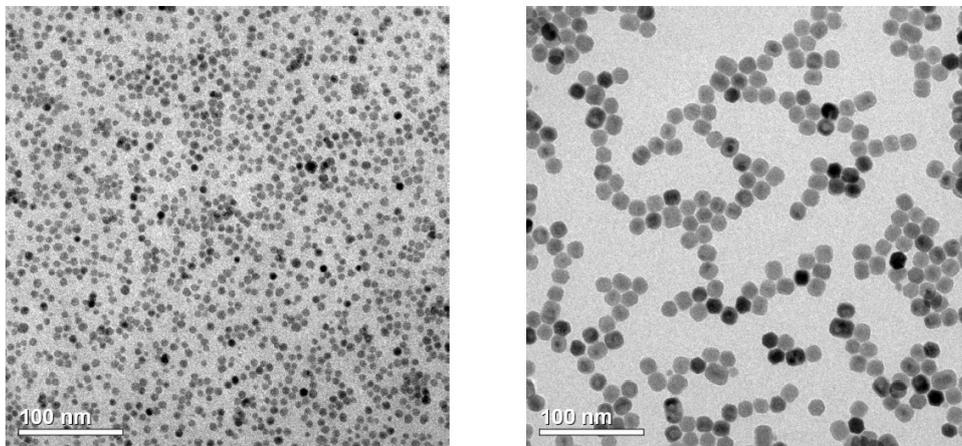


Abbildung 3.18: TEM-Bilder der NaCeF₄:Tb³⁺ Kern- (links) und NaCeF₄:Tb³⁺@NaSrGdF₆-Kern-Schale-Partikel (rechts).

Das Tb³⁺-Anregungs- und Emissionsspektrum der so hergestellten Kern- und Kern-Schale-Partikel ist in Abbildung 3.19 gezeigt. Das Anregungsspektrum wird von einer intensiven Bande im UV-Bereich um 245 nm dominiert. Diese ist auf den $4f \rightarrow 5d$ -Übergang des Ce³⁺-Ions zurückzuführen. Im Gegensatz zu den für die Lanthanoiden typischen f-f-Übergänge sind $4f \rightarrow 5d$ -Übergänge quantenmechanisch erlaubt, die Absorption also vergleichsweise stark.

Als Emission werden drei Maxima im (gelb-) grünen Spektralbereich beobachtet.

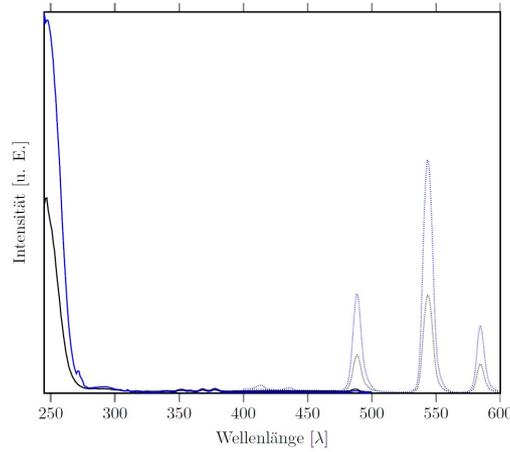


Abbildung 3.19: Emissionsspektrum der NaCeF₄:Tb³⁺ Kern- (schwarz) und NaCeF₄:Tb³⁺@NaSrGdF₆-Kern-Schale-Partikel (blau).

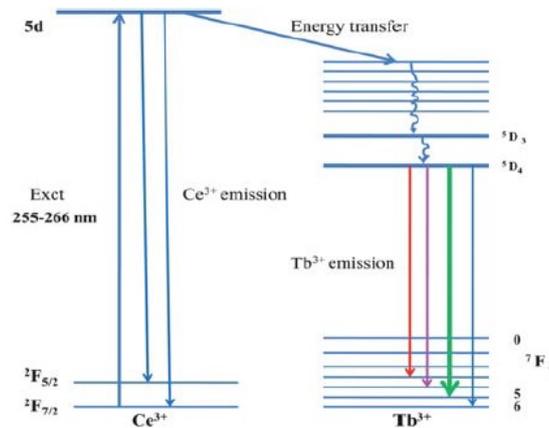


Abbildung 3.20: Energieniveauschema von Ce³⁺ und Tb³⁺ in β-NaYF₄. Entnommen aus [32]

Diese sind auf die Übergänge ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$ (490 nm), ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ (545 nm) und ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ (585 nm) des Tb³⁺-Ions zurückzuführen. Wie in Abbildung 3.20 dargestellt, ist es möglich, Energie von einem angeregten Ce³⁺-Ionen an ein benachbartes Tb³⁺-Ion zu übertragen, welches so in einen höheren 5D_J -Zustand angeregt wird. Nach strahlungsloser Relaxation auf das 5D_4 -Niveau erfolgen die bereits genannten Übergänge in die 7F_J -Niveaus, wodurch die beobachtete grüne Emission zustande kommt. Durch die Umhüllung der β-NaCeF₄:25 % Tb³⁺-Kernpartikel mit einer Schale aus β-NaSrGdF₆ führt zu einer Erhöhung der Emissionsintensität um einen Faktor von etwa 2,5. Dies bestätigt ebenfalls, dass das Aufwachsen der Schale erfolgreich war.

3.2.2 Nukleation und Wachstum von Gagarinit-Nanopartikeln der Zusammensetzung $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Eu}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$

Neben Gadolinium sind auch Strontium-Gagarinite mit anderen Lanthanoiden synthetisierbar. Im folgenden soll es um die Nukleation und das Wachstumsverhalten von Strontium-Europium-Gagarinit-Nanopartikeln der Zusammensetzung $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Eu}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ gehen. Die interessanten optischen Eigenschaften des Materials, die durch die Verwendung von Europium hervorgerufen werden, sollen in einem eigenen Kapitel an späterer Stelle behandelt werden.

Anhand der in Abbildung 3.21 gezeigten Röntgendiffraktogrammen wird deutlich, dass sich das Wachstumsverhalten von $\beta\text{-Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Eu}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ - und $\beta\text{-Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Gd}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikeln stark ähnelt. NaEuF_4 und $\beta\text{-Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Eu}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ mit einem Strontiumgehalt $x \leq 0,3$ liegen bereits nach 45 min bei 200 °C als hexagonale β -Phase vor. Bei höherem Strontiumgehalt liegen beide Phasen nebeneinander ($0,4 \leq x \leq 0,7$) oder nur die α -Phase ($x > 0,7$) vor. Bei höheren Temperaturen von 320 °C findet die Umwandlung der α - in die β -Phase statt. Die für die (möglichst) vollständige Umwandlung notwendige Zeit, für die die Syntheselösung bei 320 °C belassen wird, steigt bei hohen Strontiumgehalten stark an (vgl. Abbildung 3.22). Erneut konnte für $x = 1$ keine vollständige Umwandlung der α - in die β -Phase erreicht werden. Wie bereits für $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Gd}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ zu beobachten, liegen die Reflexe der kubischen α -Phase zwischen den Vergleichsreflexen von SrF_2 und $\alpha\text{-NaGdF}_4$. Es ist also erneut von der Bildung von kubischen Mischkristallen der Zusammensetzung $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Gd}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ auszugehen.

Im Unterschied zum Wachstum der $\beta\text{-Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Gd}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel sind im Fall von Europium die Umwandlungszeiten tendenziell kürzer. Darüber hinaus ist der Grad der Umwandlung für $x = 1$ bei NaSrEuF_6 mit rund 40 % Partikeln der α -Phase und 60 % β -Phase deutlich höher als bei NaSrGdF_6 (53 % α -Phase und 47 % β -Phase). Die schnellere Umwandlung und der höhere Grad der Umwandlung für $x \geq 0,8$ deuten bereits darauf hin, dass die β -Phase von $\beta\text{-Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Eu}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ im Vergleich zu $\beta\text{-Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Gd}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ einfacher gebildet wird.

In den TEM-Aufnahmen (Abbildung 3.25) kann gut erkannt werden, dass bis zu einem Substitutionsgrad von $x = 0,8$ sphärische Nanopartikel mit einer engen Teilchengrößenverteilung entstanden sind. Ab $x = 0,9$ ist eine Elongation der Nanopartikel auszumachen. Bei $x = 1$ sind neben stäbchenförmigen Partikeln der β -Phase mit einer Länge von rund 65 nm kleinere sphärische Partikel der α -Phase zu sehen. In der Bildmitte befinden sich zwei Partikel mit der Form eines regelmäßigen Sechsecks. Dabei handelt es sich um senkrecht auf der Bildebene stehende Partikel der β -Phase. Analog zu $\beta\text{-NaGdF}_4$ kristallisiert also auch NaSrEuF_4 in der Form von hexagonalen

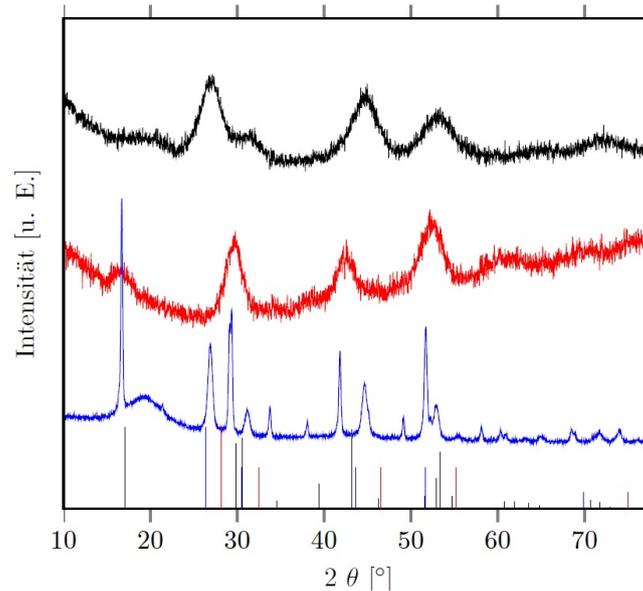


Abbildung 3.21: Röntgenpulverdiffraktogramme der erhaltenen $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Eu}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikeln nach Erwärmen auf 200 °C für 45 min mit $x = 0$ (NaEuF_4 , rot) und $x = 1$ (schwarz) sowie nach weiteren 12 min bei 320 °C für $x = 1$ (blau). Die vertikalen Linien beziehen sich auf die Referenzkarten von $\alpha\text{-NaGdF}_4$ (rot, ICSD-Nummer 77099), SrF_2 (blau, ICSD-Nr. 262348) und $\beta\text{-NaGdF}_4$ (schwarz, ICSD-Nr. 415868).

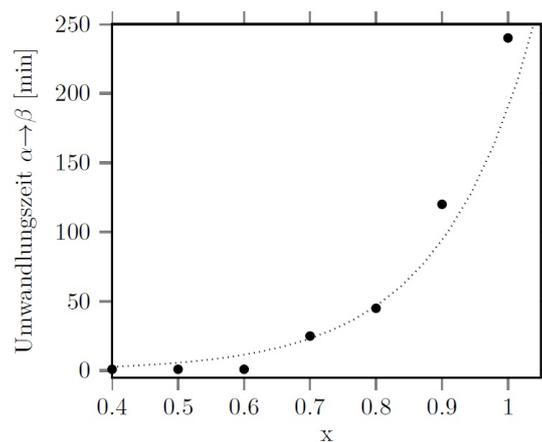


Abbildung 3.22: Dauer der Synthese bei 320 °C bis zur vollständigen Umwandlung der α -Phase, aufgetragen gegen den Strontiumgehalt x . Für $x < 0,4$ ist die Umwandlung bereits vor Erreichen einer Temperatur von 320 °C abgeschlossen.

Prismen. Die Teilchengrößenverteilung bezogen auf die Partikel ist trotz der nicht vollständigen Umwandlung eng. Wie bereits bei $\beta\text{-Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Gd}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ beobachtet, steigt der durchschnittliche Partikeldurchmesser mit steigendem Strontiumgehalt x an (vgl. Abbildung 3.23).

Grundsätzlich sind aber die $\beta\text{-Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Eu}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel kleiner als $\beta\text{-Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Gd}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel mit identischem Substitutionsgrad x . Dies gilt auch für die Proben mit $x=1$. Ein Durchmesser und Höhe von jeweils etwa 57 nm für die NaSrGdF_6 -Nanoprismen entspricht einem Durchmesser einer volumengleichen Kugel von rund 61 nm, während dieser Durchmesser für die NaSrEuF_6 -Nanostäbchen bei einer Kantenlänge der Sechseckfläche von 20 nm und einer Höhe von 65 nm rund 51 nm entsprechen würde. Grundsätzlich kann also davon ausgegangen werden, dass sich eine höhere Anzahl von Keimen der β -Phase von $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Eu}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ als von $\beta\text{-Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Gd}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ gebildet haben. Mögliche Erklärungen für diese Beobachtung sind zum einen dass unter den vorliegenden Synthesebedingungen die Keimbildung für $\beta\text{-NaEuF}_4$ grundsätzlich einfacher abläuft als für $\beta\text{-NaGdF}_4$ oder dass die Keimbildung durch den Austausch von Eu^{3+} (und Na^+) gegen Sr^{2+} weniger beeinträchtigt wird als bei dem Austausch des geringfügig kleineren Gd^{3+} . Auch eine Kombination aus beiden Effekten ist denkbar. Es sei angemerkt, dass die Frage, ob nun NaEuF_4 oder NaGdF_4 schneller Kerne der β -Phase bildet, nicht abschließend geklärt ist. So werden bei der Synthese solcher Partikel mit NaF als Natrium- und Fluoridquelle bei einem Verhältnis $\text{RE}:\text{NaF}$ von 1:60 die NaEuF_4 -Partikel kleiner als die NaGdF_4 -Partikel, während sich diese Relation bei einem Verhältnis von $\text{RE}:\text{NaF}$ von 1:6 umkehrt. [83] Die höhere Keimzahl beim Eu-System ist aber im Einklang mit dem höheren α - β -Umwandlungsgrad bei gleichzeitig kürzerer Umwandlungsdauer.

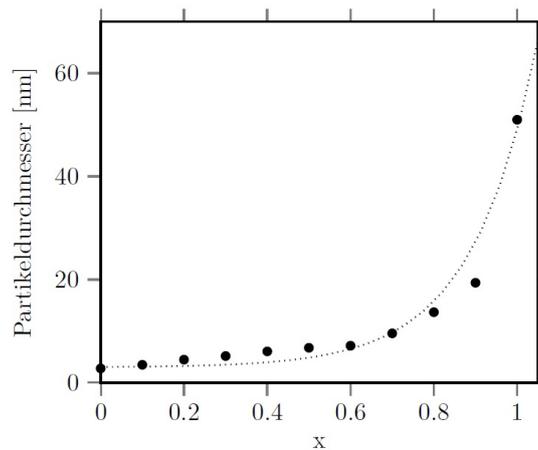


Abbildung 3.23: Abhängigkeit der Größe der $\beta\text{-Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Eu}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel vom Strontiumgehalt x .

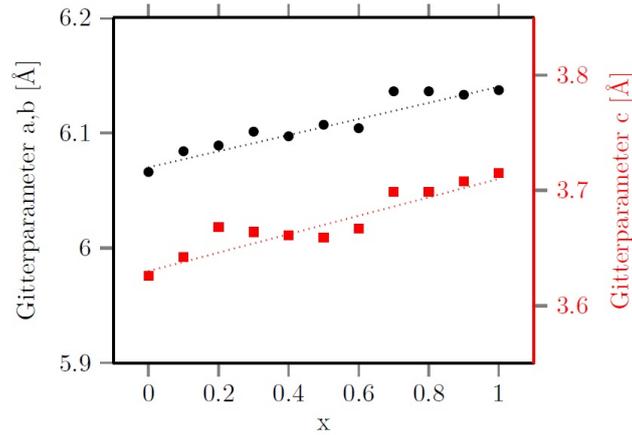


Abbildung 3.24: Abhängigkeit der Gitterkonstanten a (schwarz) und c (rot) der hexagonalen Gagarinit-Phase vom Strontiumgehalt x der $\beta\text{-Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Eu}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel.

Aufgrund des Einbaus des größeren Strontiumions kommt es auch bei $\beta\text{-Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Eu}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ analog zu $\beta\text{-Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Gd}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ zu einer Aufweitung des Kristallgitters, was sich in einer Verschiebung der Reflexe im Röntgendiffraktogramm zu kleineren Winkeln widerspiegelt. Nach der Vegard'schen Regel sollten auch in diesem Fall die Gitterparameter in etwa linear mit dem Substitutionsgrad x ansteigen. Abbildung 3.24 zeigt das dieser Zusammenhang auch für $\beta\text{-Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Eu}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ in erster Näherung erfüllt wird. Damit kann auch von einem erfolgreichen Einbau des Strontiumions und der Bildung der Gagarinit-Struktur ausgegangen werden. Im Gegensatz zum Gd-System ist bei $x = 1$ keine starke Abweichung der Gitterparameter vom linearen Verlauf zu erkennen. Die Ursache könnte der höhere Umwandlungsgrad beim Eu-System für $x = 1$ sein.

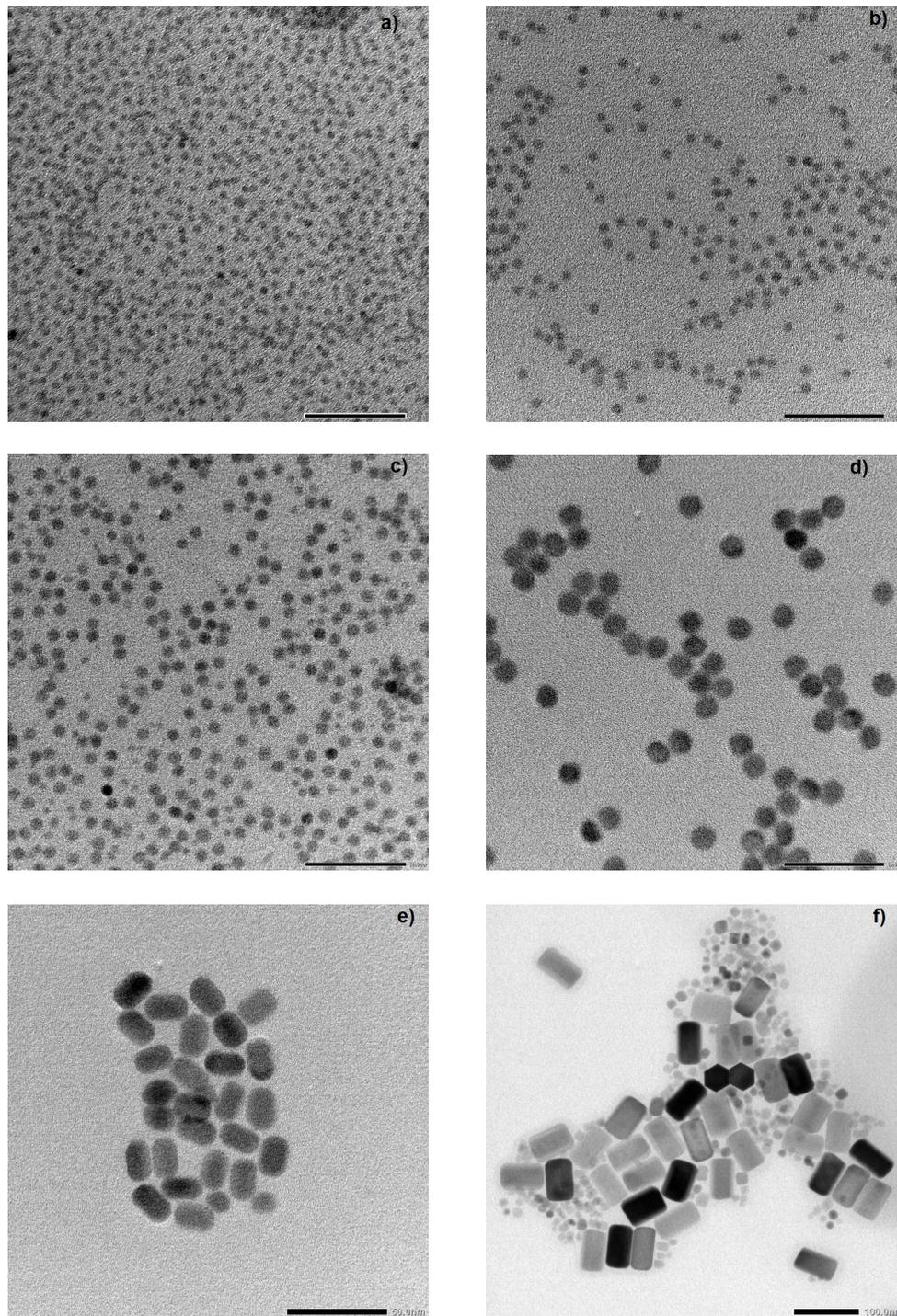


Abbildung 3.25: TEM-Bilder der β - $\text{Na}_{1,5-x}\text{Sr}_x\text{Eu}_{1,5-x}\text{F}_6$ -Nanopartikel mit (a) $x = 0,2$ (b) $x = 0,4$ (c) $x = 0,6$ (d) $x = 0,8$ (e) $x = 0,9$ und (f) $x=1$

3.2.3 Nukleation und Wachstum von Gagarinit-Nanopartikeln der Zusammensetzung $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Ca}_x\text{Gd}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$

Im folgenden wurden nun Calcium- anstelle von Strontiumionen in das NaGdF_4 -Gitter eingebaut. Analog zu den bereits vorgestellten Strontium-Gagariniten sollten auch hier Partikel mit der Zusammensetzung $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Ca}_x\text{Gd}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ mit einem Substitutionsgrad $0 \leq x \leq 1$ möglich sein. In Abbildung 3.26 sind die Pulverdiffraktogramme von zu verschiedenen Zeitpunkten entnommenen Proben mit dem Calciumgehalt $x = 1$ gezeigt. Die Abläufe während der Synthese sind auf diesen Diffraktogrammen sehr gut nachzuvollziehen: Zunächst bilden sich bei niedriger Temperatur (200 °C) primär Partikel der α -Phase. Durch das Aufheizen auf höhere Temperaturen (320 °C) wird die Umwandlung der α - in die β -Phase ermöglicht. Es liegen nun Teilchen beider Phasen in der Reaktionslösung vor. Die Partikel der α -Phase lösen sich auf, die so freigewordenen Monomere lagern sich an die Keime der β -Phase an, sodass diese wachsen. Auf den Diffraktogrammen ist dieser Vorgang anhand der Abnahme der Intensität der zur α -Phase gehörenden Reflexe und der gleichzeitig steigenden Intensität, aber sinkenden Halbwertsbreite der zur β -Phase gehörenden Reflexe zu erkennen.

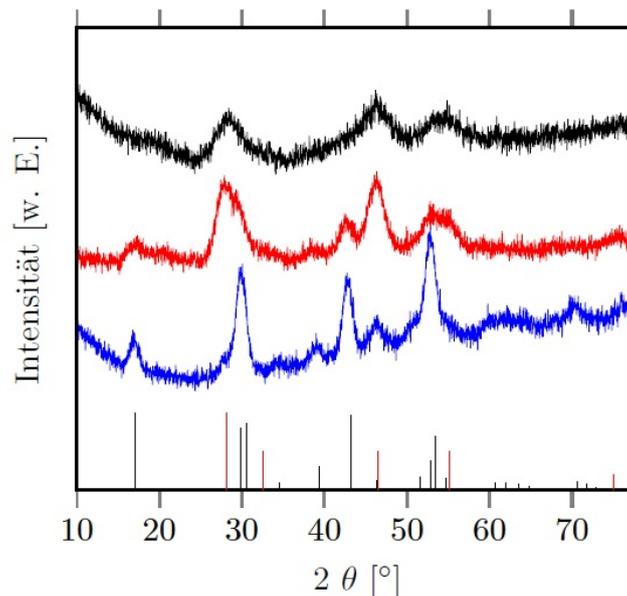


Abbildung 3.26: Röntgenpulverdiffraktogramme der $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Ca}_x\text{Gd}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel mit $x = 1$. Erhalten durch Erwärmen auf 200 °C für 45 min (schwarz), anschließendem Aufheizen auf 320 °C (rot) und nach weiteren 12 min bei 320 °C (blau). Die vertikalen Linien beziehen sich auf die Referenzkarten von $\alpha\text{-NaGdF}_4$ (rot, ICSD-Nr. 77099) und $\beta\text{-NaGdF}_4$ (schwarz, ICSD-Nr. 415868).

Im Gegensatz zu den bisher untersuchten strontiumhaltigen Verbindungen ist diese Umwandlung auch bei einem Calciumgehalt von $x = 1$ schon nach 40 min

abgeschlossen. Für Synthesen mit einem Calciumgehalt $x < 0,75$ ist die Umwandlung bereits bei Erreichen von 320 °C , bei kleinen Gehalten $x < 0,25$ schon nach 45 min bei 200 °C abgeschlossen. Die grundlegende Tendenz jedoch, dass ein höherer Substitutionsgrad x zu einer längeren Umwandlungsdauer führt, bleibt auch für das System $\beta\text{-Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Ca}_x\text{Gd}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ gültig (siehe auch Abbildung 3.28).

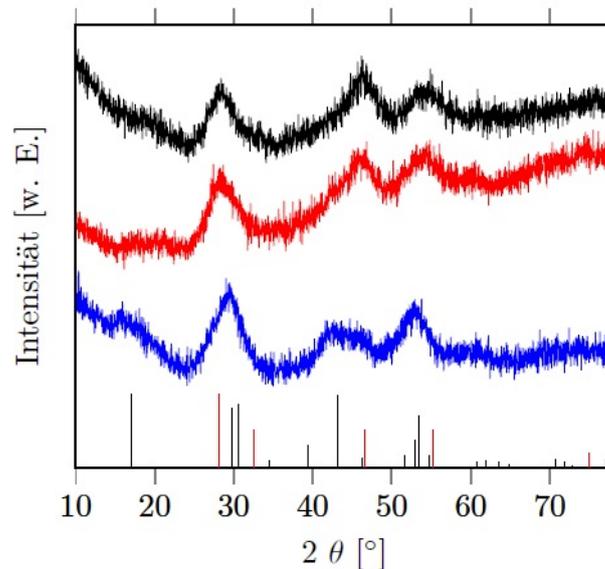


Abbildung 3.27: Röntgenpulverdiffraktogramme der $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Ca}_x\text{Gd}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel mit $x = 1$ (schwarz), $x = 0,4$ (rot) und $x = 0,13$ (schwarz) nach 45 min bei 200 °C . Die vertikalen Linien beziehen sich auf die Referenzkarten von $\alpha\text{-NaGdF}_4$ (rot, ICSD-Nr. 77099) und $\beta\text{-NaGdF}_4$ (schwarz, ICSD-Nr. 415868).

Bei geringeren Calciumgehalten sind bereits bei 200 °C Partikel der α -, wie auch der β -Phase enthalten (vgl. Abbildung 3.26). Die Umwandlung von Partikeln der α -Phase in die β -Phase ist also durch den Einbau von Ca^{2+} -Ionen deutlich weniger beeinträchtigt als im Fall von Sr^{2+} -Ionen. In Abbildung 3.29 sind TEM-Aufnahmen von $\beta\text{-Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Ca}_x\text{Gd}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikeln mit verschiedenen Substitutionsgraden zu sehen. Die durchschnittliche Größe der Partikel liegt nur zwischen 4 nm und 8 nm. Für eine so geringe Größe der finalen β -Partikel muss eine hohe Zahl an Keimen der β -Phase gebildet worden sein.

Die Auftragung der durchschnittlichen Partikelgröße gegen den Substitutionsgrad x (Abbildung 3.30) zeigt ebenfalls den Einfluss des Calciumgehalts auf die Anzahl der gebildeten β -Keime. Der Anstieg der Partikelgröße mit zunehmendem Substitutionsgrad bestätigt, dass auch der Einbau von Ca^{2+} -Ionen die Bildung von Keimen der β -Phase vermindert, allerdings in deutlich geringerem Maße als es bei Sr^{2+} der Fall ist. Während die Partikelgrößenverteilungen in allen Fällen recht eng sind, ist in der Auftragung eine scheinbar relativ große Streuung der Partikelgröße eines Substituti-

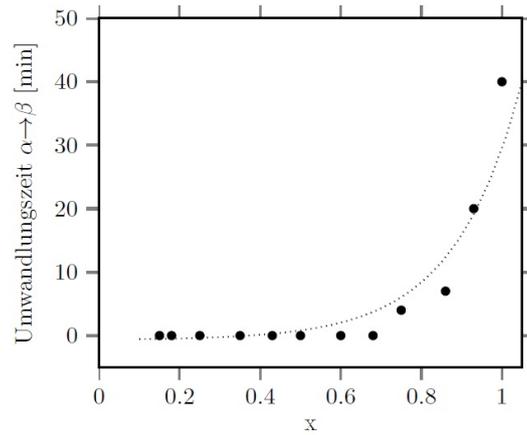


Abbildung 3.28: Dauer der Synthese bei 320 °C bis zur vollständigen Umwandlung der α -Phase, aufgetragen gegen den Calciumgehalt x . Für $x < 0,4$ ist die Umwandlung bereits vor Erreichen einer Temperatur von 320 °C abgeschlossen.

onsgrades um die Trendlinie zu sehen. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass wegen der geringen Partikelgrößen die maximalen Abweichungen von der Trendlinie nur etwa ± 1 nm betragen!

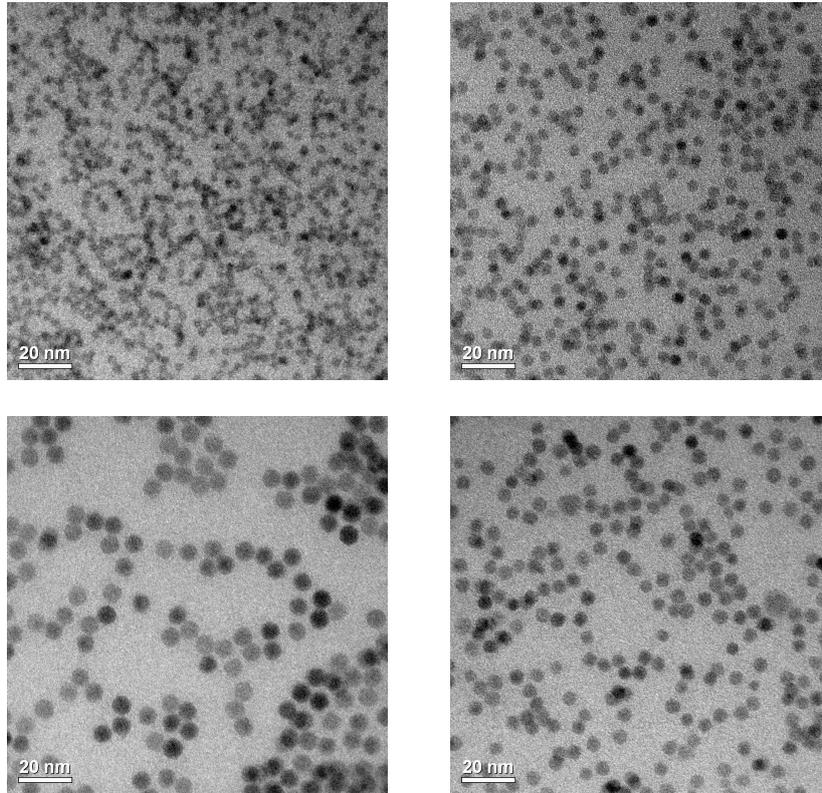


Abbildung 3.29: TEM-Bilder der $\beta\text{-Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Ca}_x\text{Gd}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel mit (a) $x = 0,13$ (b) $x = 0,4$ (c) $x = 0,8$ (d) $x = 1$.

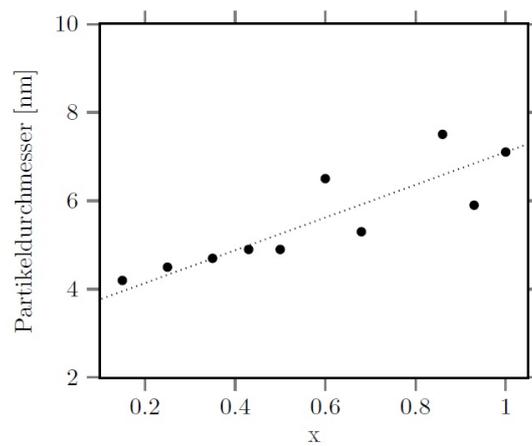


Abbildung 3.30: Abhängigkeit der Größe der $\beta\text{-Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Ca}_x\text{Gd}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel vom Calciumgehalt x .

Dass das Calciumion die Bildung von Keimen der β -Phase deutlich weniger behindert als es das Strontiumion tut, könnte mit den unterschiedlichen Radien beider Ionen zusammenhängen. Wie in den vorangegangenen Kapiteln bereits erwähnt ist das Sr^{2+} -Ion mit einem Radius von 126 pm wesentlich größer als das Na^+ - (118 pm) und Gd^{3+} -Ion (105 pm). [78] Das Ca^{2+} -Ion hingegen ist kleiner. Mit 112 pm liegt sein Radius zufälligerweise genau zwischen den Radien der beiden Ionen, die es ersetzt.

Als Konsequenz hieraus sollten die Gitterparameter von $\beta\text{-NaGdF}_4$ durch den Einbau von Ca^{2+} -Ionen nicht verändert werden. In Abbildung 3.31 sind die aus den Anpassungen der Diffraktogramme bestimmten Gitterparameter gegen den Calciumgehalt x aufgetragen. Im Gegensatz zu den bisher vorgestellten Strontium-Gagariniten ist in der Tat kein Anstieg der Gitterparameter mit steigendem Substitutionsgrad x zu sehen. Beide Parameter bleiben in erster Näherung konstant.

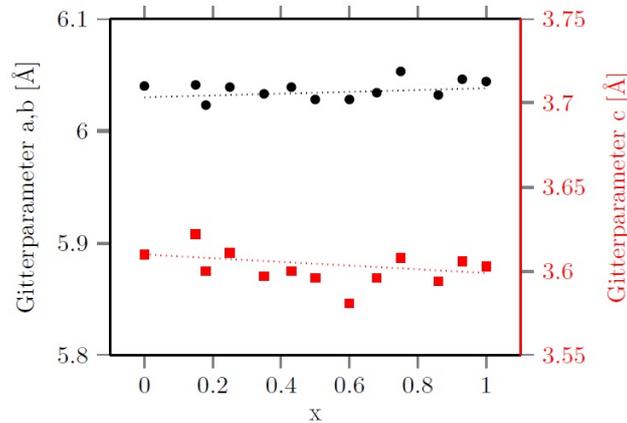


Abbildung 3.31: Abhängigkeit der Gitterkonstanten a (schwarz) und c (rot) der hexagonalen Gagarinit-Phase vom Calciumgehalt x der $\beta\text{-Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Ca}_x\text{Gd}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel.

Dieses Phänomen erklärt, warum die Substitution durch Ca^{2+} nur einen relativ geringen Einfluss auf das Wachstumsverhalten der Partikel hat, stellt allerdings ein Problem dar, wenn überprüft werden soll, ob der Einbau von Ca^{2+} in das Kristallgitter überhaupt erfolgreich war. Anders als beim Einbau von Sr^{2+} , der qualitativ auf einen Blick anhand der zu kleineren Winkeln verschobenen Reflexe im Röntgenpulverdiffraktogramm zu erkennen ist, muss hierzu eine andere Methode verwendet werden. Es ist nicht möglich, mithilfe von Pulverdiffraktogrammen von Nanopartikeln zu unterscheiden, ob eine kristallographische Lage von Calciumionen oder von jeweils zur Hälfte von Natrium- und Gadoliniumionen besetzt ist. Daher wurde die Elementzusammensetzung der Proben mittels der Röntgenfluoreszenzspektroskopie ermittelt. Diese zeigt, dass der vorgefundene Calciumgehalt x mit dem angepeilten Substitutionsgrad übereinstimmt. Weiterhin liegt auch in diesem Fall das Verhältnis von Natrium zu

Gadolinium konstant um eins. Wie schon im Fall von $\beta\text{-Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Gd}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ kann auch hier davon ausgegangen werden, dass für zwei eingebaute Ca^{2+} -Ionen auch jeweils ein Na^+ - und ein Gd^{3+} -Ion aus dem Kristallgitter ausscheiden.

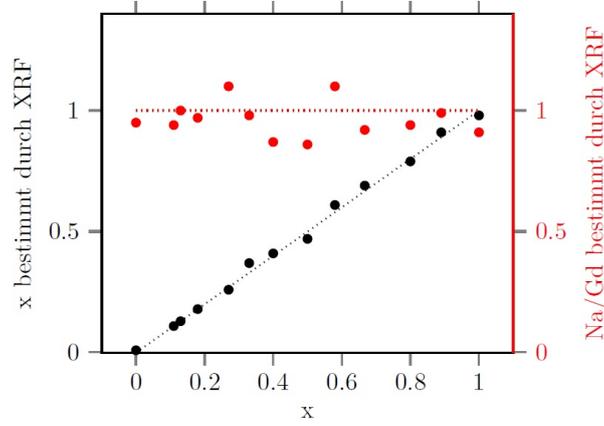


Abbildung 3.32: Vergleich des Calciumgehalts x (schwarz) und des Verhältnis Natrium zu Gadolinium (rot) der synthetisierten Nanopartikel, bestimmt via Röntgenfluoreszenzanalyse, mit dem zur Synthese eingesetzten Calciumgehalt x .

3.2.4 Nukleation und Wachstum von Gagarinit-Nanopartikeln der Zusammensetzung $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{RE}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ ($x = 0,5$; RE=La-Ho)

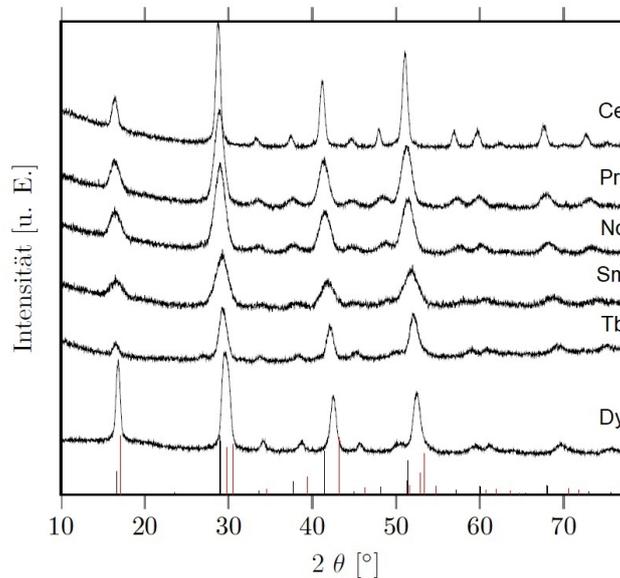


Abbildung 3.33: Röntgenpulverdiffraktogramme der $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{RE}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel mit $x = 0,5$ und RE=Ce-Dy nach vollständiger Umwandlung bei $320\text{ }^\circ\text{C}$. Die vertikalen Linien beziehen sich auf die Referenzkarten von $\beta\text{-NaGdF}_4$ (rot, ICSD-Nr. 415868) und $\beta\text{-NaLaF}_4$ (schwarz, ICSD-Nr. 415869).

Um den Einfluss des Einbaus von Sr^{2+} -Ionen in die verschiedenen Natriumseltenerdfluoridgitter näher zu untersuchen, wurden Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Na}_{1,25}\text{Sr}_{0,5}\text{RE}_{1,25}\text{F}_6$ synthetisiert. Wie in Abbildung 3.33 dargestellt, konnten für die Lanthanoide Ce, Pr, Nd, Sm, Tb und Dy bei einem Substitutionsgrad von $x = 0,5$ erfolgreich die jeweiligen hexagonalen β -Phasen hergestellt werden. Für Eu und Gd wurde dies bereits in den vorangegangenen Kapiteln gezeigt. Die Reflexpositionen liegen erwartungsgemäß zwischen denen der Referenzkarten von $\beta\text{-NaLaF}_4$ und $\beta\text{-NaGdF}_4$. Mit steigender Ordnungszahl ist eine Verschiebung der Reflexpositionen zu größeren Winkeln hin verbunden. Dies ist auf die Lanthanoidenkontraktion zurückzuführen: Der Ionenradius nimmt entlang der Reihe der Lanthanoiden von La zu Lu kontinuierlich ab. Als zweite Auffälligkeit ist zu beobachten, dass die Peakbreite sowohl zum leichten Lanthanoid Cer, als auch zum schwereren Lanthanoid Dysprosium abnimmt, die Partikelgröße also entsprechend zunehmen muss.

Sowohl bei Lanthan, als auch bei Holmium konnte keine vollständige Umwandlung der α - in die β -Phase erreicht werden (vgl. Abbildung 3.34 und 3.35). Die überwiegende Mehrheit der Partikel liegt noch in der α -Phase vor. Insbesondere

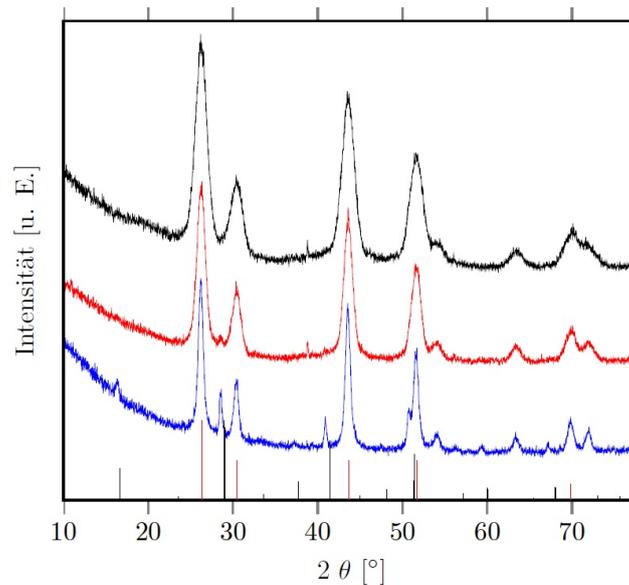


Abbildung 3.34: Röntgenpulverdiffraktogramme der $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{La}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel mit $x = 0,5$ nach 45 min bei 200 °C (schwarz) sowie nach 20 min (rot) und 120 min (blau) bei 320 °C. Die vertikalen Linien beziehen sich auf die Referenzkarten von SrF_2 (rot, ICSD-Nr. 262348) und $\beta\text{-NaLaF}_4$ (schwarz, ICSD-Nr. 415869).

bei $\beta\text{-Na}_{1,25}\text{Sr}_{0,5}\text{La}_{1,25}\text{F}_6$ ist in den Diffraktogrammen (vgl. Abbildung 3.34) deutlich zu erkennen, dass die Breite der zur α -Phase gehörenden Reflexe mit Fortschreiten der Synthese abnimmt. Das deutet darauf hin, dass bereits die Ostwald-Reifung der Partikel der α -Phase untereinander eingesetzt hat und nur ein geringer Anteil der Monomere auf die bereits vorliegenden Partikel der β -Phase aufwächst. Tatsächlich ist auch nach 120 min Reaktionszeit der Anteil der β -Phase sehr klein.

Die TEM-Aufnahmen der hergestellten Proben (Abbildung 3.36) zeigen, dass in allen Fällen Nanopartikel mit einer relativ engen Teilchengrößenverteilung entstanden sind. Es werden allerdings deutliche Unterschiede in der Größe und Morphologie der Partikel deutlich. $\beta\text{-Na}_{1,25}\text{Sr}_{0,5}\text{Pr}_{1,25}\text{F}_6$, $\beta\text{-Na}_{1,25}\text{Sr}_{0,5}\text{Nd}_{1,25}\text{F}_6$ und $\beta\text{-Na}_{1,25}\text{Sr}_{0,5}\text{Sm}_{1,25}\text{F}_6$, wie auch die bereits vorgestellten Gadolinium- und Europiumvarianten, kleine, sphärische Partikel mit einer Größe zwischen 6 nm und 8 nm. In Richtung der leichten Lanthanoiden zeigt sich ab $\beta\text{-Na}_{1,25}\text{Sr}_{0,5}\text{Ce}_{1,25}\text{F}_6$ eine Elongation der Partikel. Auch die Größe steigt signifikant auf rund 21 nm an. Bei Lanthan wurde nur eine geringfügige Umwandlung in die hexagonale β -Phase erreicht. Es haben sich einige Nanostäbchen der β -Phase gebildet, deren Länge rund 120 nm bei einem Durchmesser von etwa 20 nm beträgt. Daneben sind zahlreich kleine Partikel der kubischen α -Phase zu sehen. Auch bei den auf Gadolinium folgenden schwereren Lanthanoiden lässt sich ein Anstieg der Partikelgröße feststellen. Sie nimmt bei $\beta\text{-Na}_{1,25}\text{Sr}_{0,5}\text{Tb}_{1,25}\text{F}_6$ auf 13 nm, bei $\beta\text{-Na}_{1,25}\text{Sr}_{0,5}\text{Dy}_{1,25}\text{F}_6$ weiter auf 19 nm zu. Wie bei Lanthan ist auch bei Holmium

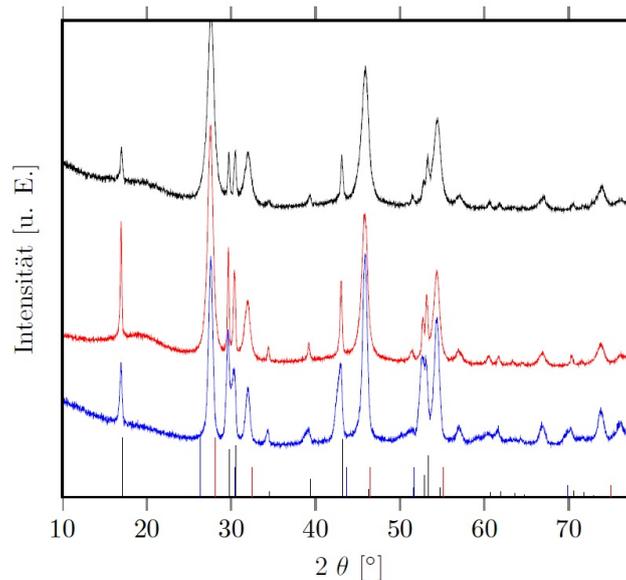


Abbildung 3.35: Röntgenpulverdiffraktogramme der $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Ho}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel mit $x = 0,5$ nach 45 min bei 200 °C (schwarz) sowie nach 45 min (rot) und 120 min (blau) bei 320 °C. Die vertikalen Linien beziehen sich auf die Referenzkarten von $\alpha\text{-NaGdF}_4$ (rot, ICSD-Nr. 77099), SrF_2 (blau, ICSD-Nr. 262348) und $\beta\text{-NaGdF}_4$ (schwarz, ICSD-Nr. 415868).

die Umwandlung in die β -Phase nicht vollständig möglich. Es bilden sich allerdings keine Nanostäbchen, sondern, zum Teil unregelmäßig geformte, hexagonale Prismen mit einer Größe um 90 nm. Entlang der Reihe der Lanthanoide zeigt sich für die Partikelgröße (Abbildung 3.38) und auch für die Umwandlungsdauer (Abbildung 3.37) ein U-förmiger Verlauf. Für leichte Lanthanoide wie Lanthan und Cer, aber auch für schwerere Lanthanoide wie Dysprosium und Holmium werden demnach nur sehr wenige Keime der β -Phase gebildet.

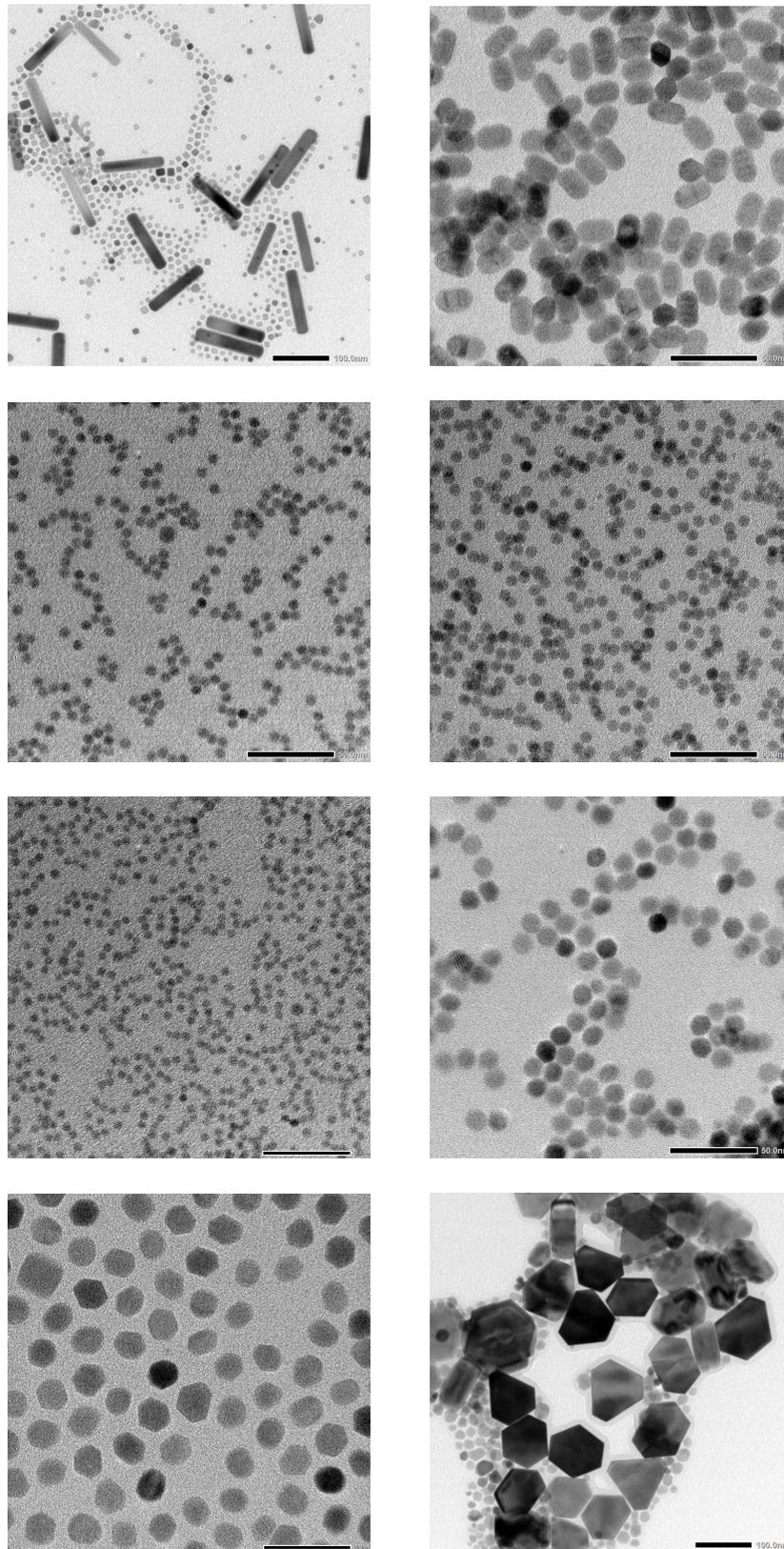


Abbildung 3.36: TEM-Bilder der β - $\text{Na}_{1,25}\text{Sr}_{0,5}\text{RE}_{1,25}\text{F}_6$ mit $x = 0,5$ und RE = (a) La, (b) Ce, (c) Pr, (d) Nd, (e) Sm, (f) Tb, (g) Dy und (h) Ho.

In der Literatur werden die Seltenen Erden hinsichtlich ihres Verhaltens in der Synthese von β -NaREF₄-Partikeln empirisch in drei Gruppen eingeteilt. [85] Gruppe I enthält neben Neodym und Praseodym im Prinzip auch Lanthan und Cer. Diese Gruppe zeichnet sich dadurch aus, dass bei ihnen die kubische α -Phase beim Erhitzen in Ölsäure/Octadecen nicht stabil ist und Zersetzung in REF₃-Partikel und NaF auftritt. Um die Zersetzung der kubischen Phase zu vermeiden, wird für diese Gruppe als Lösungsmittel ein Gemisch aus Octadecen, Ölsäure und der Base Oleylamin genutzt. [80] Gruppe II reicht von Samarium bis Terbium. In dieser Gruppe ist die Aktivierungsenergie für die Bildung von Partikeln der β -Phase sehr gering, sodass sich sehr einfach eine große Zahl an Keimen der β -Phase bilden kann. In der letzten Gruppe III mit den Lanthanoiden ab Dysprosium sowie zusätzlich Yttrium hingegen ist die kubische α -Phase sehr stabil und die Bildung von Keimen der β -Phase durch eine hohe Aktivierungsenergiebarriere behindert. Partikel der β -Phase werden erst bei hohen Temperaturen (und Natriumüberschuss) mit α -Partikeln als Zwischenprodukt erhalten. Vergleicht man diese Einteilung mit den gemachten Beobachtungen werden einige Veränderungen deutlich, die durch den Einbau von Sr²⁺ und der Bildung des Gagarinits verursacht werden. So sind die β -Na_{1,25}Sr_{0,5}Tb_{1,25}F₆-Nanopartikel bereits deutlich größer als die übrigen Verbindungen aus der Gruppe II. Hier ist die Keimbildung der β -Phase bereits deutlich beeinträchtigt. Im Gegensatz dazu sind die gebildeten β -Na_{1,25}Sr_{0,5}Pr_{1,25}F₆ und β -Na_{1,25}Sr_{0,5}Nd_{1,25}F₆ sehr klein.

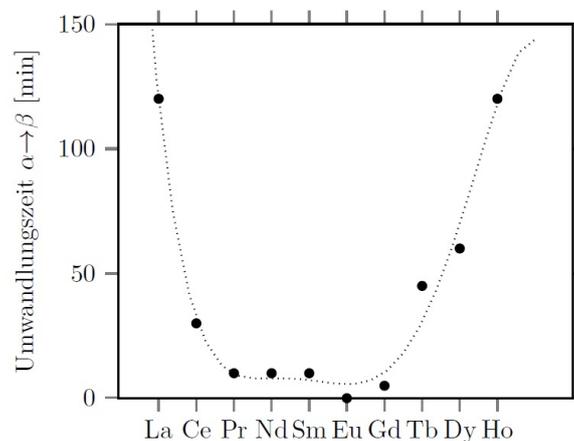


Abbildung 3.37: Dauer der Synthese bei 320 °C bis zur vollständigen Umwandlung der α -Phase in Abhängigkeit vom verwendeten Lanthanoid.

Die Anzahl der β -Keime ist also mit denen bei Gadolinium oder Europium in Gruppe II vergleichbar. Darüber hinaus entsteht auch bei jenen Lanthanoiden, die üblicherweise Gruppe I zugerechnet werden, zunächst eine kubische α -Phase und kein Lanthanoidtrifluorid. Dies lässt sich damit erklären, dass kubisches SrF_2 eine thermodynamisch sehr stabile Phase ist. Durch den Einbau der Sr^{2+} in die α -Phase der Natriumseltenerd-tetrafluoride aus Gruppe I wird diese Phase auch unter sauren Bedingungen stabilisiert. Sie ist dennoch leichter löslich als die α -Phase der Gruppe III, da die Umwandlungsgeschwindigkeit bei vergleichbarer oder größerer Größe (und damit ähnlicher oder sogar geringerer Zahl an Keimen) schneller ist als bei Terbium oder Dysprosium. Die von Mai et al. beobachtete Tendenz, dass Natriumseltenerd-tetrafluoride aus Gruppe I bevorzugt Stäbchen, jene aus Gruppe III jedoch eher Plättchen bzw. hexagonale Prismen bilden wird durch den Einbau von Strontium nicht beeinflusst. [85]

Die Tatsache, dass mehr Keime der β -Phase bei den leichteren (und damit größeren) Lanthanoiden Neodym und Praseodym gebildet werden als beim schwereren und damit kleineren Terbium ist vermutlich auf den geringeren Größenunterschied zwischen dem Sr^{2+} -Ion und dem $\text{Pr}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ -Ion im Vergleich zum Unterschied zwischen Sr^{2+} und Tb^{3+} zurückzuführen.

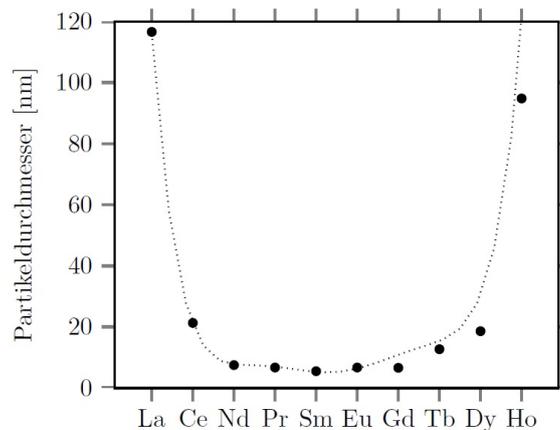


Abbildung 3.38: Abhängigkeit der Größe der $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{RE}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel mit $x = 0,5$ vom verwendeten Lanthanoid.

In Abbildung 3.39 sind neben den Gitterkonstanten der synthetisierten Verbindungen auch die in der Literatur zu findenden Referenzwerte für die jeweils undotierten Natriumseltenerd-tetrafluoride abgebildet. Entsprechen den durch die Lanthanoidenkontraktion von Lanthan nach Lutetium abnehmenden Ionenradien schrumpft auch die Einheitszelle der Natriumseltenerd-tetrafluoride. Wie zu erwarten war, führt der Einbau des deutlich größeren Strontiumions zu einer Aufweitung des Kristallgitters und damit zu größeren Gitterparametern. Da der Unterschied zwischen dem Radius

des Sr^{2+} -Ions und der RE^{3+} -Ionen zu den leichteren Lanthanoiden hin immer geringer wird, ist auch die Aufweitung des Kristallgitters weniger groß. Die Differenz zwischen den Gitterparametern von $\beta\text{-Na}_{1,25}\text{Sr}_{0,5}\text{RE}_{1,25}\text{F}_6$ und $\beta\text{-NaREF}_4$ nimmt also von Holmium nach Lanthan kontinuierlich ab, wie in der Abbildung deutlich zu erkennen ist.

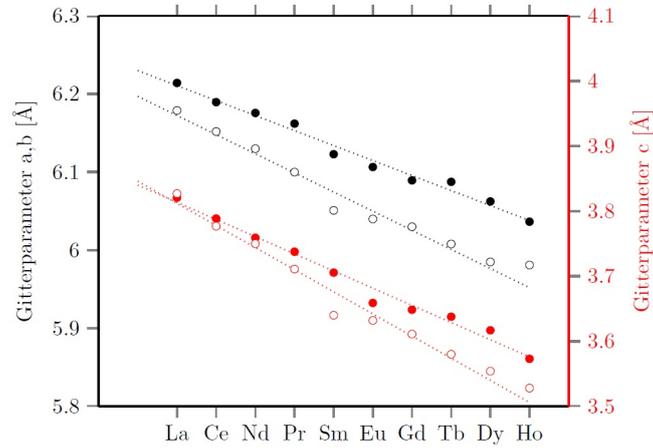


Abbildung 3.39: Vergleich der Gitterkonstanten a/b und c der $\beta\text{-Na}_{1,25}\text{Sr}_{0,5}\text{RE}_{1,25}\text{F}_6$ -Nanopartikel mit jenen des undotierten NaREF_4 .

3.2.5 Einbau von zweiwertigen Übergangsmetallionen; NaREF₄:Mn²⁺

Ebenso wie für die Herstellung von Nanopartikeln mit Gagarinitstruktur eine Auswahl aus einer ganzen Reihe von dreiwertigen Seltenerdionen getroffen werden kann, so sollte auch eine Synthese mit anderen divalenten Ionen anstelle von Ca²⁺ und Sr²⁺ möglich sein. Insbesondere der Einbau divalenter Übergangsmetallionen könnte interessante optische und magnetische Eigenschaften mit sich bringen. Als ein Beispiel sollen die manganhaltigen Gagarinitvarianten NaMnGdF₆ und NaMnEuF₆ synthetisiert werden. Anders als bei den bisherigen Synthesen hat das entstandene Pulver eine schwach gelb-braune Färbung, die mutmaßlich durch das Mn²⁺-Ion hervorgerufen wird.

Auf den TEM-Bildern (Abbildung 3.41) ist zu erkennen, dass sowohl die NaGdF₄:Mn²⁺-, als auch die NaEuF₄:Mn²⁺-Nanopartikel eine sphärische Morphologie, eine geringe Größe von rund 6 nm und eine sehr enge Teilchengrößenverteilung aufweisen. Das Pulverdiffraktogramm der beiden hergestellten Proben ist in Abbildung 3.40 zu sehen. Obwohl ein Substitutionsgrad von $x = 1$ anvisiert wurde, ist ausschließlich die hexagonale β -Phase vorhanden und die Partikelgröße muss aufgrund der relativ großen Halbwertsbreiten der Reflexe klein sein. Anders als im Falle von Strontium wird die Bildung der β -Phase durch das Mn²⁺-Ion nicht behindert. Dies könnte ähnlich wie beim Calcium an der deutlich kleineren Größe des Mn²⁺-Ion liegen. Zudem sollte die kubische α -Phase nicht durch Mn²⁺ stabilisiert werden, da MnF₂ im Gegensatz zu SrF₂ oder CaF₂ eine hexagonale Struktur aufweist.

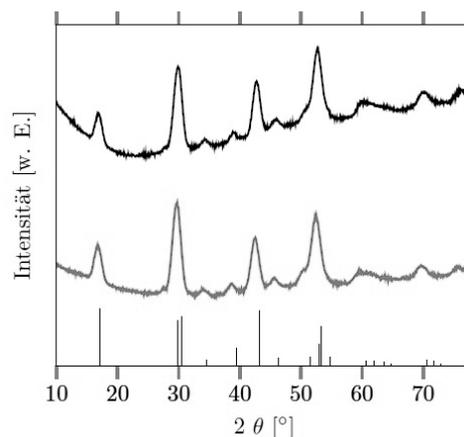


Abbildung 3.40: Röntgenpulverdiffraktogramme der NaGdF₄:Mn²⁺- (oben) und NaEuF₄:Mn²⁺-Nanopartikel (unten). Die vertikalen Linien beziehen sich auf die Referenzkarte von β -NaGdF₄ (ICSD-Nr. 415868).

Wie schon im Fall von β -Na_{1,5- $\frac{x}{2}$} Ca_xGd_{1,5- $\frac{x}{2}$} F₆ ist keine Verschiebung der Reflexpositionen gegenüber den Referenzdaten zu erkennen. Anhand der Diffraktogramme kann

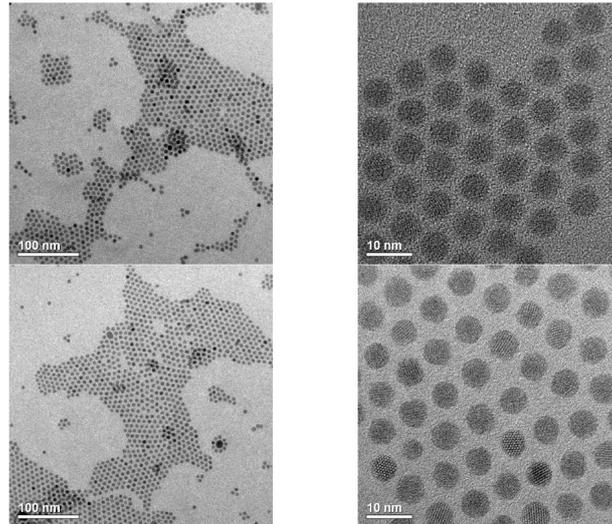


Abbildung 3.41: TEM-Bilder der $\text{NaGdF}_4:\text{Mn}^{2+}$ - (oben) und $\text{NaEuF}_4:\text{Mn}^{2+}$ -Nanopartikel (unten).

also der erfolgreiche Einbau des Mn^{2+} -Ions nicht kontrolliert werden. Für den Nachweis des Einbaus von Mn^{2+} in die $\beta\text{-NaEuF}_4$ - und $\beta\text{-NaGdF}_4$ -Struktur wurde wiederum die Röntgefluoreszenzspektroskopie herangezogen. Diese liefert einen Anteil an Mangan bezogen auf die Stoffmenge des Seltenerdions von rund 11 %, was einem Substitutionsgrad von lediglich $x = 0,16$ entspricht. Ein Mangangehalt in dieser Größenordnung wurde durch zusätzlich durchgeführte Röntgenphotoelektronenspektroskopiemessungen (XPS) bestätigt. [86] Es wird also nur ein Bruchteil der zur Synthese eingesetzten Menge an Mn^{2+} -Ionen tatsächlich in das Wirtsgitter eingebaut, sodass man eher von einer Dotierung mit Mangan statt Bildung eines $\beta\text{-Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Mn}_x\text{RE}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Gagarinitis sprechen muss.

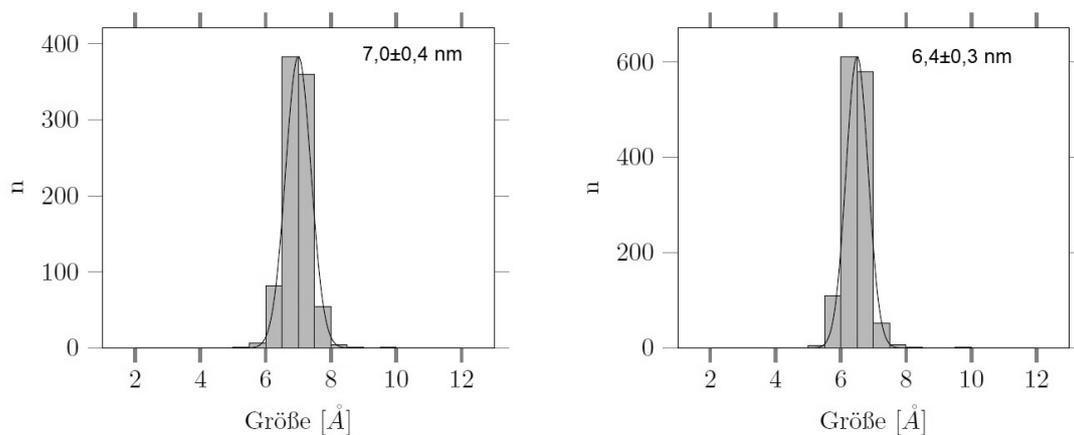


Abbildung 3.42: Teilchengrößenverteilung der $\text{NaGdF}_4:\text{Mn}^{2+}$ - (links) und $\text{NaEuF}_4:\text{Mn}^{2+}$ -Nanopartikel (rechts).

3.3 Spektroskopische Untersuchungen an Eu^{3+} -haltigen Nanopartikeln

Im Folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen an den im Rahmen dieser Arbeit hergestellten europiumhaltigen Nanopartikel mit Apatit- und Gagarinitstruktur vorgestellt. Die Kenntnis der Lumineszenzeigenschaften der Nanopartikel ist zum einen wichtig für mögliche Anwendungen, zum anderen können den Spektren wertvolle Informationen über die lokale Struktur der Wirtsgitter oder auftretende Wechselwirkungen entnommen werden.

3.3.1 Einfluss des Strontiumgehalts x auf die Lumineszenzeigenschaften von

$\beta\text{-Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Eu}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikeln

Um den Einfluss des Übergangs von NaREF_4 zur Gagarinitstruktur auf die optischen Eigenschaften der Nanomaterialien zu überprüfen, wurde die Lumineszenz der $\beta\text{-Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Eu}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel mithilfe der Fluoreszenzspektroskopie untersucht. Dazu wurden sowohl die Anregungsspektren bei einer Emissionswellenlänge von 617 nm als auch die Emissionsspektren bei einer Anregungswellenlänge von 394 nm aufgenommen. Es wurden alle Proben mit einem Strontiumgehalt $0 \leq x \leq 0,9$ untersucht. Da bei einem Strontiumgehalt von $x = 1$ die α - und die β -Phase nebeneinander vorlagen wird diese Probe nicht weiter berücksichtigt. Der Grund ist, dass die beiden Kristallphasen unterschiedliche Lumineszenzeigenschaften haben, was einen Vergleich des Spektrums dieser Probe mit den Spektren der übrigen, stets phasenreinen Proben erschwert.

Das Anregungsspektrum ist für $x = 0,2$ und $x = 0,9$ in Abbildung 3.43 gezeigt. Es ist nicht nur für die beiden gezeigten, sondern für alle Substitutionsgrade x nahezu identisch. Das Maximum der Anregung liegt, wie für Eu^{3+} -Ionen typisch, im nahen UV-Bereich bei 394 nm. Dies entspricht dem Übergang ${}^5\text{L}_6 \leftarrow {}^7\text{F}_0$. Des Weiteren gut zu erkennen sind die Übergänge ${}^5\text{D}_1 \leftarrow {}^7\text{F}_0$ bei 525 nm, ${}^5\text{D}_2 \leftarrow {}^7\text{F}_0$ bei 464 nm, mindestens drei der Übergänge ${}^5\text{G}_{2,6} \leftarrow {}^7\text{F}_0$ im Bereich von 375 nm bis 385 nm, sowie der Übergang ${}^5\text{D}_4 \leftarrow {}^7\text{F}_0$ bei 361 nm.

Auch die Emissionsspektren (Abbildung 3.44) der Nanopartikel stets zeigen die klassischen Merkmale eines Eu^{3+} -Spektrums. Die Emission liegt im roten Bereich des sichtbaren Spektrums, mit einem Maximum bei 617 nm, welches vom Übergang ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ herrührt. Daneben sind zwei weitere Maxima mit signifikanter Intensität zu sehen, bei 590 nm der Übergang ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ sowie um 700 nm, mit bereits deutlicher

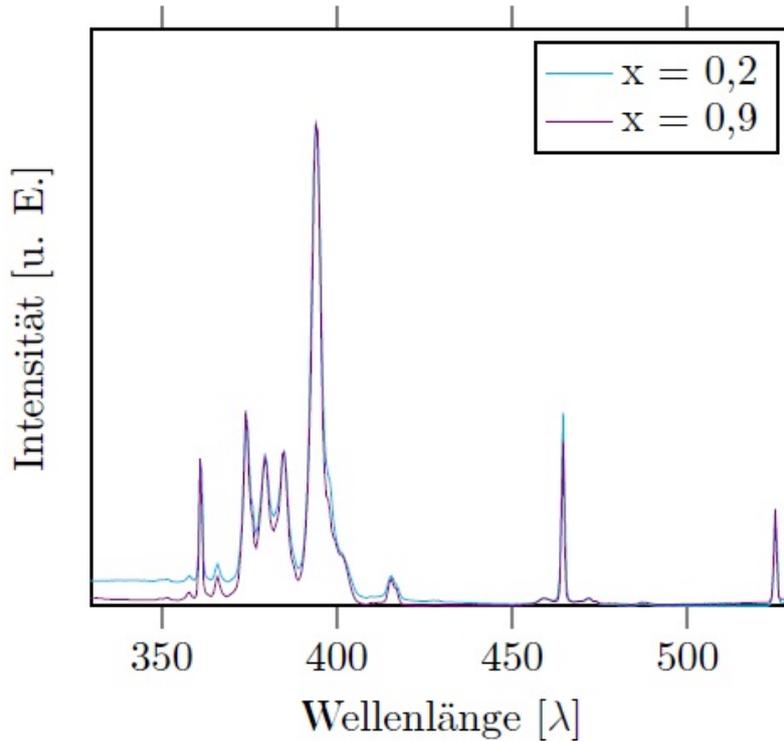


Abbildung 3.43: Normierte Anregungsspektren der $\beta\text{-Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Eu}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel im Bereich von 330-530 nm.

Kristallfeldaufspaltung, der Übergang ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$. Zwei weitere, sehr schwache Signale stammen von den ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ - und ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ -Übergängen und liegen bei 581 nm bzw. 652 nm.

Grundsätzlich sehen sich die Emissionsspektren von $\beta\text{-Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Eu}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikeln mit unterschiedlichem Strontiumgehalt x sehr ähnlich. Bei genauerer Betrachtung fällt jedoch auf, dass die Intensität des ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ -Übergangs bei 617 nm mit steigendem Strontiumgehalt kontinuierlich abnimmt. Dieser Übergang reagiert als sogenannter hypersensitiver elektrischer Dipolübergang sehr empfindlich auf Änderungen in der lokalen Symmetrie des optisch aktiven Eu^{3+} -Ions. Dabei ist die Übergangswahrscheinlichkeit und damit die Intensität umso größer, je niedriger die lokale Symmetrie des Gitterplatzes des Eu^{3+} -Ions ist. Der Einbau des Sr^{2+} -Ions führt also mutmaßlich zu einer Erhöhung der lokalen Symmetrie bezüglich des Europiumions.

Im folgenden findet nun eine genauere Betrachtung der einzelnen Übergänge statt. Dabei wird vor allem die Aufspaltung der Energieniveaus im Kristallfeld eine Rolle spielen. In Tabelle 3.45 sind die Anzahl der im Spektrum zu erwartenden Linien für die Übergänge ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ mit $J = 1-4$ für ausgewählte Punktgruppen angegeben. Wie in Kapitel 1.4.2 erläutert, besitzen die Gitterplätze der Europiumionen im $\beta\text{-NaREF}_4$ -Gitter entweder C_{1-} (auf der 1a-Position) oder C_{3h} -Symmetrie (auf der 1f-Position).

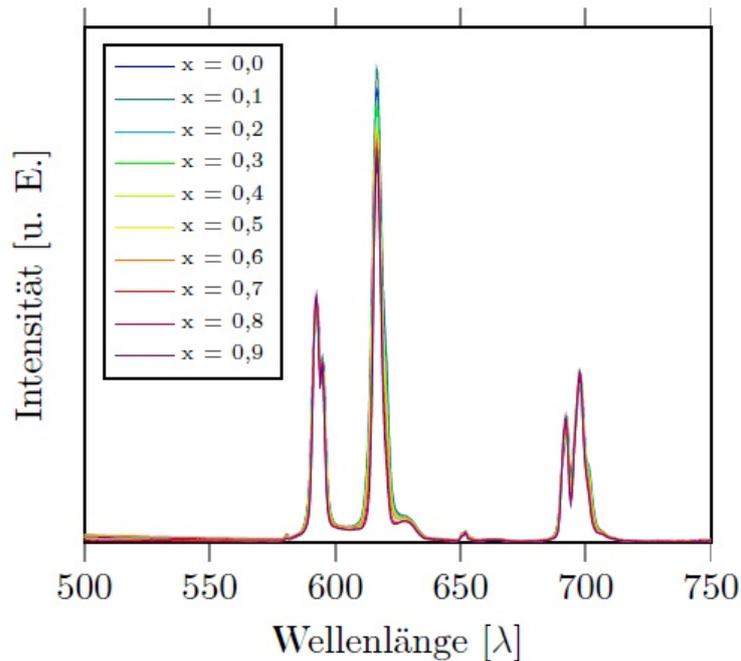


Abbildung 3.44: Normierte Emissionsspektren der $\beta\text{-Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Eu}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel im Bereich von 500-750 nm bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda = 394$ nm.

lokale Symmetrie	Punktgruppe	J=0	J=1	J=2	J=3	J=4
triklin	C_1	1	3	5	7	9
monoklin	C_s	1	3	5	7	9
trigonal	C_3	1	2	3	5	6
hexagonal	C_{3h}	0	2	1	3	4
kubisch	O_h	0	1	0	0	0

Abbildung 3.45: Übersicht über die Anzahl der aufgrund der Kristallfeldaufspaltung zu erwartenden Emissionslinien für die Übergänge ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0..4}$ bei ausgewählten Punktgruppen. [87]

In Abbildung 3.46 ist die zum Übergang ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ gehörende Linie im Spektrum gezeigt. Übergänge zwischen zwei Zuständen, die beide die Gesamtspinquantenzahl $J=0$ besitzen, sind nach den Auswahlregeln streng verboten. Aus diesem Grund ist die Übergangswahrscheinlichkeit und damit die Intensität dieser Linien extrem gering. Nur wenn die lokale Symmetrie niedrig ist wird dieses Verbot teilweise gelockert. In $\text{NaEuF}_4/\text{NaREF}_4$: Eu^{3+} ist nur ein Beitrag zu dieser Linie von jenen Europiumionen zu erwarten, die sich auf der 1a-Position mit der Punktgruppe C_1 befinden. In den dargestellten Spektren ist klar zu erkennen, dass die relative Intensität dieses Übergangs mit steigendem Strontiumgehalt sinkt. Dies weist darauf hin, dass die lokale Symmetrie der Eu^{3+} -Ionen in der Gagarinitstruktur eine höhere ist als im β -Natriumseltenerdfluorid.

Da die Eu^{3+} -Ionen teilweise Gitterplätze mit C_{3h} -Symmetrie und teilweise solche

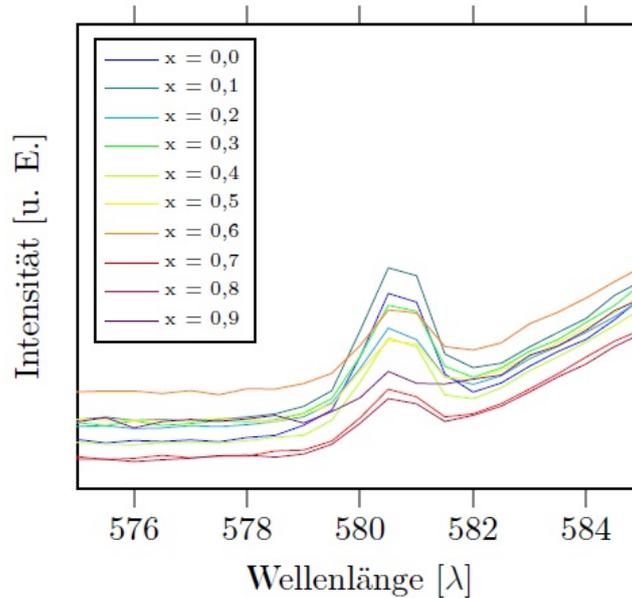


Abbildung 3.46: Ausschnitt aus den Emissionsspektren der $\beta\text{-Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Eu}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel im Bereich 575-585 nm (Übergang ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$).

mit C_1 -Symmetrie besetzen, werden für den Übergang ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (Abbildung 3.47) insgesamt fünf Emissionslinien erwartet (vgl. Tabelle 3.45). Diese Linien sind mit dem verwendeten Spektrometer bei Raumtemperatur und infolge der inhomogenen Linienverbreiterung bei Nanopartikeln nicht mehr aufzulösen. Dennoch ist eine Abnahme der Intensität an den Flanken des Signals zu sehen. Dies könnte mit einer Reduktion der Anzahl der in dem Signal überlagerten Linien in Verbindung gebracht werden. Auf Messungen bei 77 K zur genaueren Auflösung dieser Übergänge wird an späterer Stelle gesondert eingegangen.

Wie bereits zuvor beschrieben, ist bei dem Übergang ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (Abbildung 3.48) eine Verringerung der Intensität mit steigendem Strontiumgehalt zu erkennen, die auf eine Symmetriehöherung hinweist. Bei genauerer Betrachtung dieses Übergangs fällt zudem auf, dass die Schulter des Peaks bei 621 nm bei hohem Strontiumgehalt nahezu verschwindet. Dies deutet ebenfalls darauf hin, dass ein größerer Anteil der Europiumionen einen Gitterplatz mit der höheren Symmetrie C_{3h} besetzt, da nur in diesem Fall eine einzelne Linie im Spektrum zu erwarten wäre. Dies würde zu der Beobachtung passen, dass die Schulter in der kurzwelligen Flanke des Signal mit steigendem Strontiumgehalt weniger ausgeprägt ist.

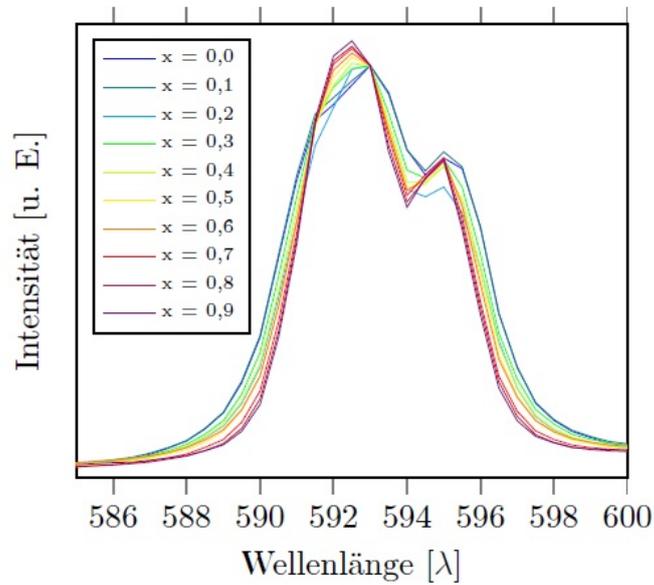


Abbildung 3.47: Ausschnitt aus den Emissionsspektren der $\beta\text{-Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Eu}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel im Bereich 585-600 nm (Übergang $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$).

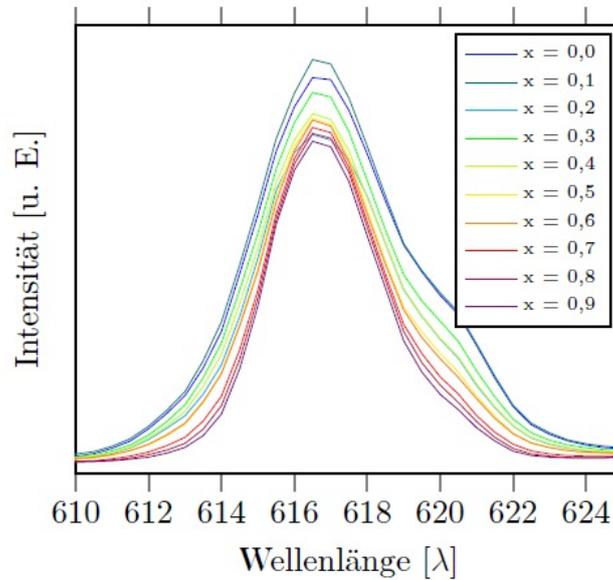


Abbildung 3.48: Ausschnitt aus den Emissionsspektren der $\beta\text{-Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Eu}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel im Bereich 610-625 nm (Übergang $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$).

Aufgrund der sehr geringen Intensität der Linien des ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ -Übergangs (Abbildung 3.49) und deren Überlagerung lassen sich nur bedingt weitere Informationen gewinnen. Allerdings lässt sich auch bei diesem Übergang konsistent zu den übrigen bisher gemachten Beobachtungen eine Reduktion der Peakschultern bei 650 nm und 654 nm erkennen.

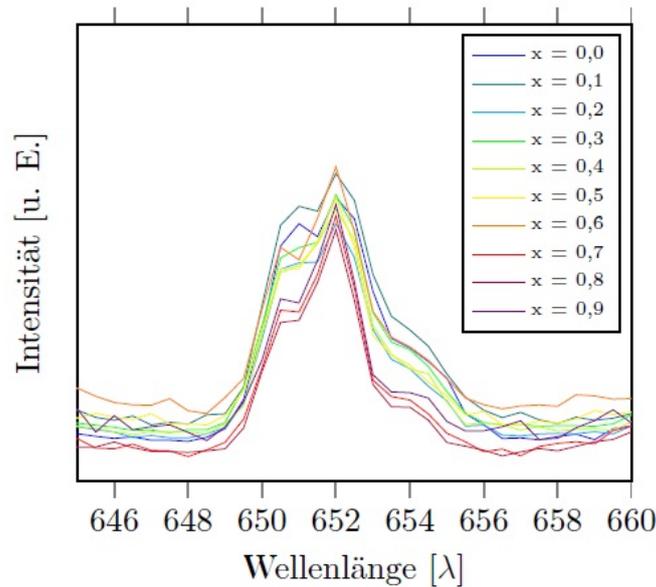


Abbildung 3.49: Ausschnitt aus den Emissionsspektren der $\beta\text{-Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Eu}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel im Bereich 645-660 nm (Übergang ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$).

Die Emissionslinien des ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ -Übergänge (Abbildung 3.50) weisen zwar eine deutlich höhere Intensität auf, die Anzahl der hier überlagerten Linien machen aber eine Auflösung dieser schwierig. Erwähnenswert ist die schärfere Trennung der beiden Hauptmaxima und das Verschwinden der Schulter bei 702 nm bei höherem Strontiumgehalt.

Eine Gemeinsamkeit, die bei der Betrachtung der einzelnen Übergänge deutlich wird, ist die Abnahme der Anzahl der sich überlagernden Linien mit steigendem x, die durch die Kristallfeldaufspaltung hervorgerufen werden. Folglich müssen sich die Eu^{3+} -Ionen (zumindest im Durchschnitt) auf einer Position mit einer höheren lokalen Symmetrie befinden.

Um die Unterschiede in der Kristallfeldaufspaltung bei niedrigem bzw. hohem Strontiumgehalt zu verdeutlichen wurden für $x = 0,2$ und $x = 0,9$ die Emissionsspektren bei Flüssigstickstofftemperatur (77 K) aufgenommen (siehe Abbildung 3.51). Durch die Verringerung der Temperatur wird sowohl die Intensität erhöht als auch die Auflösung verbessert, da die durch Gitterschwingungen hervorgerufenen Unschärfen bezüglich der Lage der Energieniveaus und ebenso strahlungslose Verlustprozesse teilweise vermieden werden können.

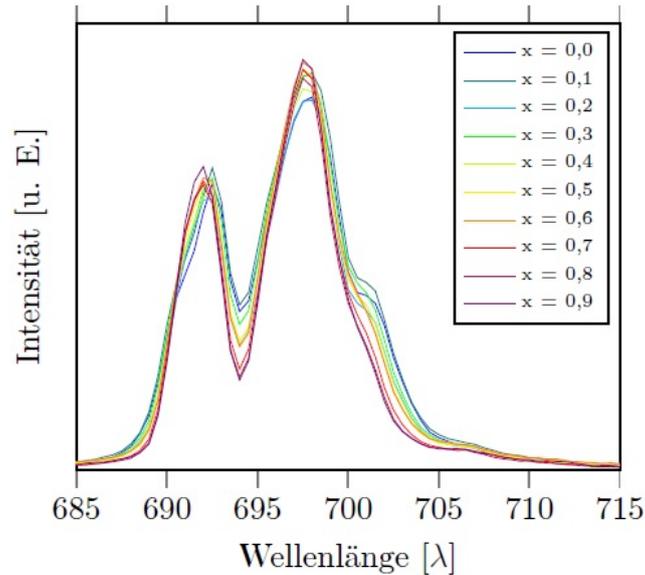


Abbildung 3.50: Ausschnitt aus den Emissionsspektren der $\beta\text{-Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Eu}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel im Bereich 685-725 nm (Übergang ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$).

Von besonderem Interesse ist nun der Übergang ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$. Andere Gruppen haben die Aufspaltung der Linien dieses Übergangs sehr exakt an $\text{NaREF}_4:\text{Eu}^{3+}$ -Einkristallen vermessen, um die Struktur der β -Natriumseltenerdtetrafluoride aufklären zu können. Hilfreich ist vor allem, dass es möglich war, die aus der Kristallfeldaufspaltung resultierenden Übergangslinien den beiden unterschiedlichen Europiumlagen zuzuordnen. [64] Wenn nun dieses Spektrum mit jenem der Gagarinite verglichen werden, können die in diesem Kapitel beschriebenen Veränderungen mit Änderungen in der Kristallstruktur in Verbindung gebracht werden. Der besagte Vergleich ist in Abbildung 3.52 gezeigt. Wie in Tabelle 3.45 nachzulesen, erzeugen jene Eu^{3+} -Ionen auf der 1a-Position mit C_1 -Symmetrie durch die Kristallfeldaufspaltung drei Emissionslinien für den ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ -Übergang, in der Darstellung von Karbowskiak et al. mit (I) bezeichnet. Die Europiumionen auf der 1f-Position mit der höheren C_{3h} -Symmetrie hingegen erzeugen nur zwei Linien, hier mit (II) bezeichnet. In der Abbildung ist nun eindeutig zu erkennen, dass beim Übergang vom Natriumseltenerdfluorid zum Gagarinit sich der Beitrag der Eu^{3+} -Ionen mit C_1 -Symmetrie (I) verringert, während jener der Eu^{3+} -Ionen mit C_{3h} -Symmetrie (II) verbleibt. Dass die Eu^{3+} -Ionen im Gagarinit eine C_{3h} -Symmetrie besitzen, kann auch die übrigen Beobachtungen, wie das Verschwinden der Emissionslinie des ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ -Übergangs oder der Rückgang der Intensität des ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ -Übergangs erklären. Vordergründig besteht allerdings noch ein Widerspruch: Aufgrund des Austausches der Sr^{2+} -Ionen gegen Na^+ - und Eu^{3+} -Ionen, bestätigt durch XRF-Messungen an $\beta\text{-Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Gd}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ und $\beta\text{-Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Ca}_x\text{Gd}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$, ist von einem Einbau des Sr^{2+} -Ions auf der 1f-Position auszugehen. Die verbleibenden Eu^{3+} -Ionen

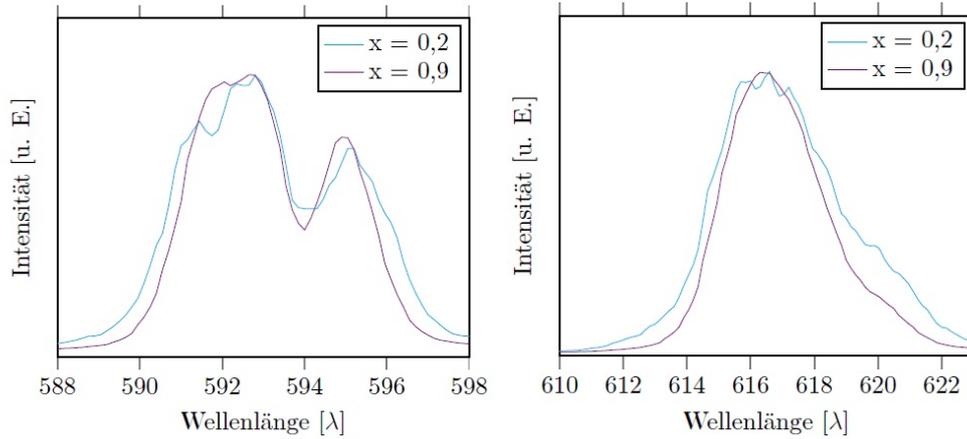


Abbildung 3.51: Ausschnitt aus den Emissionsspektren der $\beta\text{-Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Eu}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel mit $x = 0,2$ und $x = 0,9$ im Bereich 585-600 nm (Übergang ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$) und 610-625 nm (Übergang ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$), gemessen bei 77 K.

müssten sich dann aber auf der 1a-Position befinden, die lediglich C_1 -Symmetrie haben sollte. Dieser Widerspruch kann aufgelöst werden, wenn man sich vor Augen führt, dass die lokale Symmetrie der 1a-Position erst durch die Besetzungsfehlordnung der Na^+ - und Eu^{3+} -Ionen auf der 1f-Lage von C_{3h} auf C_1 erniedrigt wird. Im idealen Gagarinit wären aber alle Na^+ - und Eu^{3+} -Ionen auf der 1f-Lage durch Sr^{2+} ausgetauscht worden, sodass die Besetzungsfehlordnung nicht mehr gegeben ist. Die Folge ist, dass die Eu^{3+} -Ionen auf der 1a-Lage wieder ihre ursprüngliche C_{3h} -Symmetrie annehmen. Dass kein Spektrum aufgenommen wurde, welches ausschließlich die Emission von Eu^{3+} -Ionen auf Gitterplätzen mit C_{3h} -Symmetrie zeigt, ist dadurch begründet, dass nur Gagarinite bis zu einem Substitutionsgrad von $x = 0,9$ erfolgreich synthetisiert werden konnten, also stets noch ein gewisser Anteil von Eu^{3+} -Ionen auf Gitterplätzen mit C_1 -Symmetrie enthalten ist.

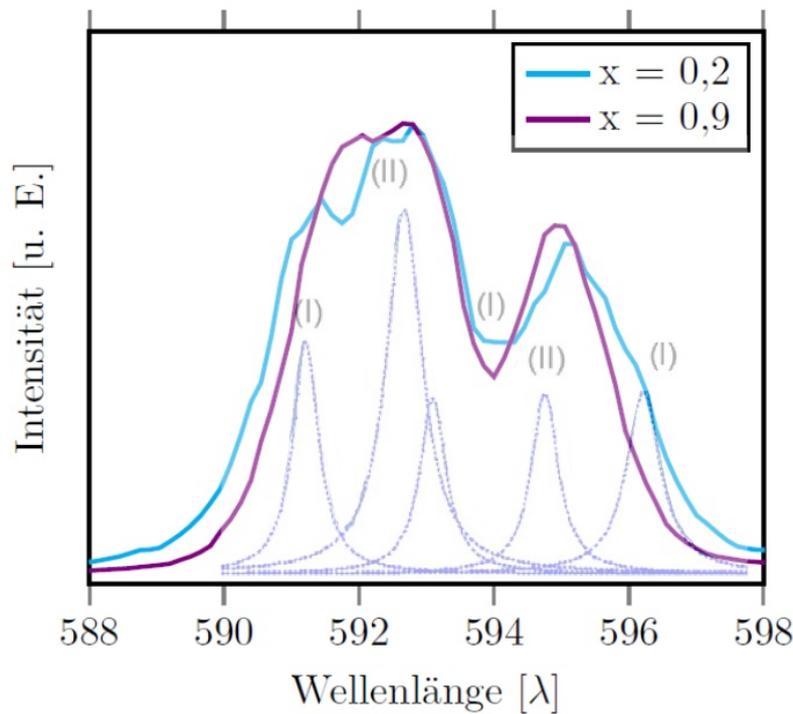


Abbildung 3.52: Oben: Emissionsspektrum von $\beta\text{-Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Eu}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ mit $x = 0,2$ und $x = 0,9$ im Bereich 588–598 nm (Übergang ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$) bei 77 K. Hinterlegt ist das Emissionsspektrum von $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}$ mit Zuordnung zur kristallographischen Lage der Eu^{3+} -Ionen, wie es von Karbowskiak et al. an Einkristallen gemessen wurde. [64] Die Lage des Referenzspektrums ist im Vergleich zur Originalarbeit um 2 nm zu längeren Wellenlängen verschoben.

3.3.2 $\text{NaEuF}_4:\text{Mn}^{2+}$

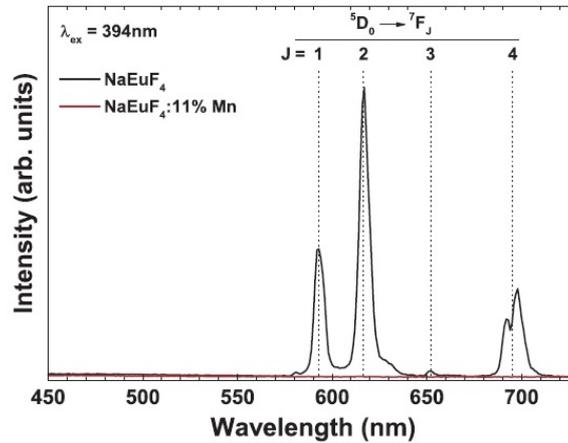


Abbildung 3.53: Emissionsspektrum der NaEuF_4 - (schwarz) und der $\text{NaEuF}_4:\text{Mn}^{2+}$ -Nanopartikel (rot). Entnommen aus [86]

Wird in NaSrEuF_6 das Sr^{2+} -Ion durch das stark paramagnetische Mn^{2+} -Ion ersetzt, sollte ein Gagarinit-Material mit interessanten magnetischen und optischen Eigenschaften entstehen. Wie im vorangegangenen Kapitel ausgeführt, zeigen die XRF-Ergebnisse jedoch, dass nur $\beta\text{-Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Mn}_x\text{Eu}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Materialien mit maximal $x = 0,16$ erhalten werden konnten. Dies entspricht jedoch einer „ Mn^{2+} -Dotierung“ von $\beta\text{-NaEuF}_4$ mit 11 % Mn^{2+} , einem Wert, der deutlich höher ist, als alle bisher publizierten Werte. So ermittelten Liu et al. bei einer angestrebten Dotierungskonzentration von 30 % lediglich einen tatsächlich vorhandenen Anteil an Mn^{2+} von 0,28 %. [88]

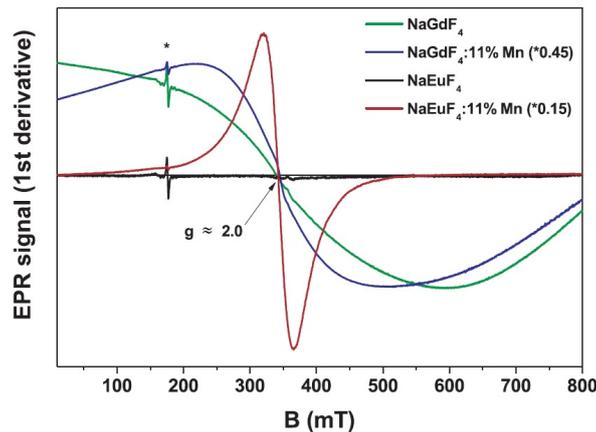


Abbildung 3.54: Elektronenspinresonanzspektren von NaGdF_4 - bzw. $\text{NaGdF}_4:\text{Mn}^{2+}$ -Nanopartikeln und NaEuF_4 - bzw. $\text{NaEuF}_4:\text{Mn}^{2+}$ -Nanopartikeln. Entnommen aus [86]

Die hohe Mn^{2+} -Konzentration zeigt sich auch im ESR-Spektrum (Abbildung 3.54), welche das typische breite Signal ($\Delta B = 46\text{mT}$) ohne jegliche Hyperfeinstruktur

von stark miteinander wechselwirkenden Mn^{2+} -Ionen aufweist. [86, 89] Im Gegensatz zu den deutlich niedriger dotierten Materialien anderer Arbeitsgruppen führt die hohe Mn^{2+} -Konzentration zu einer vollständigen Löschung der Eu^{3+} -Fluoreszenz (Abbildung 3.53). Offenbar wird die Energie eines angeregten Eu^{3+} -Ions sehr schnell auf ein Mn^{2+} -Ion übertragen und dann über benachbarte Mn^{2+} -Ionen sehr schnell zur Partikeloberfläche, wo strahlungslose Deaktivierung stattfindet.

3.3.3 $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{3+}$

Abschließend soll noch kurz auf die Lumineszenzeigenschaften des europiumdotierten Strontiumchlorapatits eingegangen werden. Da die Emissionsintensität, u.a. bedingt durch die geringe Dotierkonzentration von 3 %, verglichen mit den $\beta\text{-Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Eu}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikeln sehr gering war, ist hier nur das bei 77 K aufgenommene Emissionsspektrum gezeigt (Abbildung 3.55).

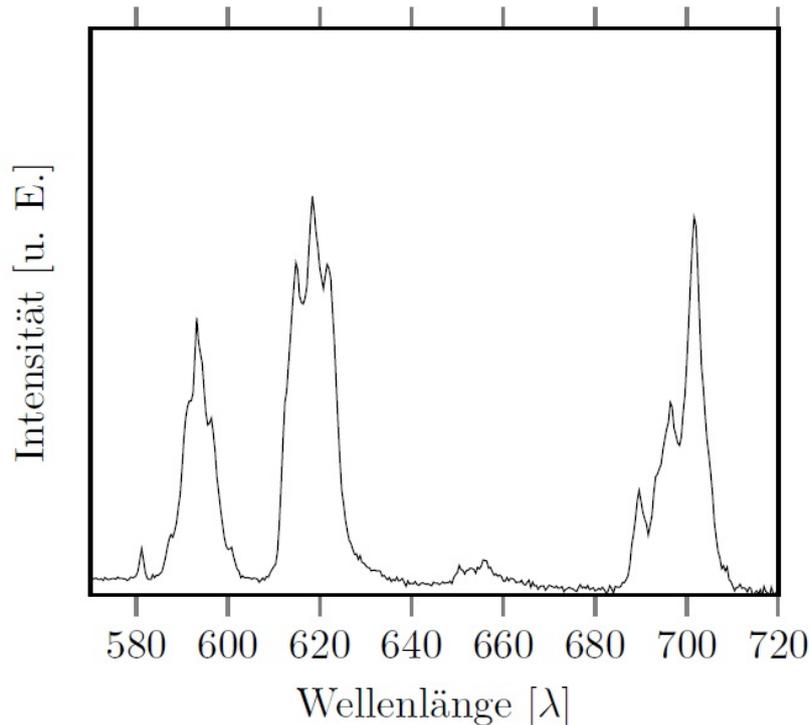


Abbildung 3.55: Emissionsspektrum der $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{3+}$ -Nanostäbchen bei -196 °C .

Es sind wie beim NaEuF_4 fünf Banden zu erkennen, die den Übergängen ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0..4}$ entsprechen. Aus der Literatur ist bekannt, dass das Eu^{3+} -Ionen in Strontiumhydroxylapatit bevorzugt, aber nicht ausschließlich, die Kationenposition I mit C_3 -Symmetrie einnimmt [90], in Strontiumfluorapatit jedoch die Kationenposition II mit C_5 -Symmetrie. [91] Für die vorliegenden Strontiumchlorapatit-Nanopartikel ist daher anzunehmen, dass die Eu^{3+} -Ionen ebenfalls beide Gitterplätze besetzen können, möglicherweise aber die Kationenposition II bevorzugen.

Die verglichen mit $\beta\text{-NaEuF}_4$ hohe relative Intensität des Übergangs ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ lässt auf eine im Mittel niedrige lokale Symmetrie der Eu^{3+} -Gitterplätze schließen. Da der ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ -Übergang nicht durch das Kristallfeld aufgespalten werden kann (beide Zustände $J = 0$), ist sowohl bei der C_3 -, als auch der C_5 -Symmetrie nur eine Emissionslinie für den ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ -Übergang zu erwarten.

Auch die Aufspaltung des Übergangs ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ in mindestens drei Linien und

die verglichen mit jener des ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ -Übergangs deutlich höhere Intensität spricht für eine niedrige lokale Symmetrie der Eu^{3+} -Gitterplätze. Die Breite des ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ -Übergangs ist trotz der Messung bei 77 K mit rund 20 nm rund doppelt so groß wie beim NaEuF_4 . Die Kristallfeldaufspaltung muss beim Apatit also deutlich stärker ausfallen als beim Natriumeuropiumfluorid.

Auch das Anregungsspektrum (Abbildung 3.56) des Eu^{3+} -dotierten Strontiumchlorapatits unterscheidet sich in einigen Punkten von jenem des $\beta\text{-NaEuF}_4$. Wie bei fast allen Eu^{3+} -dotierten Materialien liegt das Maximum der Anregung bei etwa 394 nm und entspricht dem ${}^5\text{L}_6 \leftarrow {}^7\text{F}_0$ -Übergang. Ungewöhnlich ist, dass die Anregung über den ${}^5\text{D}_2 \leftarrow {}^7\text{F}_0$ -Übergang bei 464 nm eine ähnlich hohe Intensität aufweist. Ein Merkmal des Apatitwirtsgitters, welches in Fluoridwirtsgittern fehlt, ist die Charge-Transfer-Bande, die bei Wellenlängen $\lambda < 290$ nm beginnt und ihr Maximum im nicht mehr vermessenen Bereich um 240 nm hat [92]. Dabei handelt es sich um eine Anregung durch Ladungsverschiebung vom O^{2-} - zum Eu^{3+} -Ion.

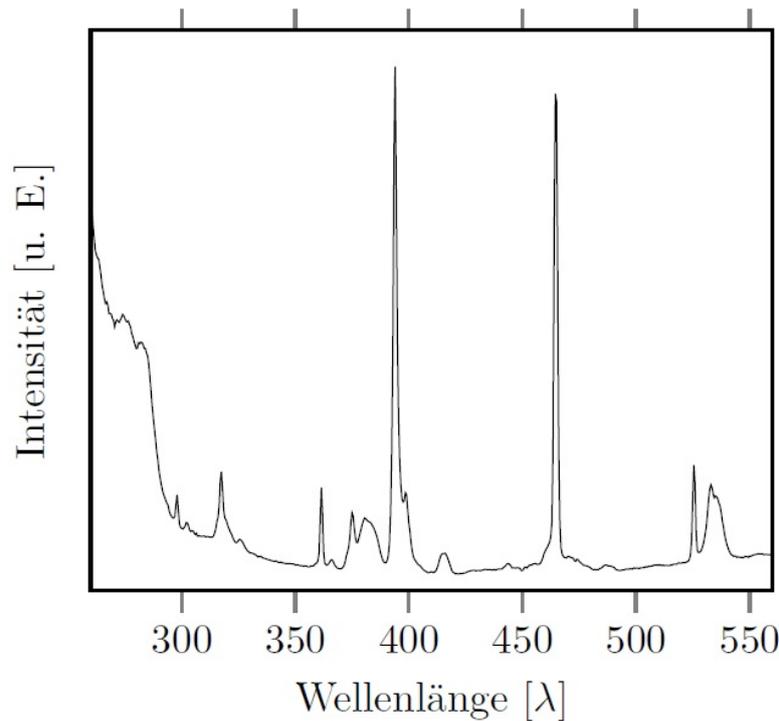


Abbildung 3.56: Anregungsspektrum der $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{3+}$ -Nanostäbchen.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit sollten die Nukleations- und Wachstumsmechanismen von Nanomaterialien mit Apatit- und Gagarinitstruktur sowie deren optischen Eigenschaften untersucht werden.

Es konnte gezeigt werden, dass sich das Nukleations- und Wachstumsverhalten von β - $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{ME}_x\text{RE}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikeln ($\text{ME} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$; $\text{RE} =$ Seltenerdmetall) prinzipiell nicht von den bekannten Abläufen bei der Synthese von β - NaREF_4 -Nanopartikeln im Lösungsmittelgemisch aus Ölsäure und Octadecen unterscheidet. In den meisten Fällen entstehen als erstes Produkt zunächst kleine Partikel der kubischen α -Phase, die sich dann bei höherer Temperatur und längerer Reaktionszeit auflösen, wobei größere Partikel der hexagonalen β -Phase nukleieren. Gravierendster Unterschied ist die Stabilisierung der kubischen α -Phase durch die Erdalkaliionen, die bei Calcium-Gagariniten gering, bei den Strontium-Gagariniten jedoch sehr stark ausfällt. Dies führt mit steigendem Substitutionsgrad x zu einer längeren Umwandlungsdauer zur β -Phase und einer größeren finalen Partikelgröße, das heißt zu einer verringerten Keimbildung der β -Phase. Die Variation des Seltenerdions RE^{3+} in der Synthese zeigt, dass die Einteilung der Lanthanoide nach ihrem Wachstumsverhalten in Gruppen bei den Gagariniten modifiziert werden muss: So verhält sich β - $\text{Na}_{1,25}\text{Sr}_{0,5}\text{Pr}_{1,25}\text{F}_6$ und β - $\text{Na}_{1,25}\text{Sr}_{0,5}\text{Nd}_{1,25}\text{F}_6$ wie ein Lanthanoid der Gruppe II statt I (d.h. es verhält sich wie $\text{RE}^{3+} = \text{Sm}^{3+}-\text{Tb}^{3+}$ in der Synthese von NaREF_4 -Partikeln), während β - $\text{Na}_{1,25}\text{Sr}_{0,5}\text{La}_{1,25}\text{F}_6$, β - $\text{Na}_{1,25}\text{Sr}_{0,5}\text{Ce}_{1,25}\text{F}_6$ und β - $\text{Na}_{1,25}\text{Sr}_{0,5}\text{Tb}_{1,25}\text{F}_6$ eher der Gruppe III ähneln (d.h. es verhält sich wie die Ionen $\text{Dy}^{3+}-\text{Lu}^{3+}$ in der Synthese von NaREF_4 -Partikeln).

Der vollständige Einbau der Erdalkaliionen entsprechend der zur Synthese eingesetzten Menge konnte durch die Röntgenfluoreszenzspektroskopie bestätigt werden. Im Fall von Strontium kommt es dabei zu einer Aufweitung des Kristallgitters, die umso größer ist, je deutlicher der Größenunterschied zwischen dem Sr^{2+} -Ion und dem Seltenerdion ausfällt. Die Zunahme der Gitterparameter erfolgt nach der Vegard'schen Regel linear mit dem Anstieg des Substitutionsgrad x . Die Strontium-Gagarinite mit $x = 1$ konnten nicht hergestellt werden. Abweichungen bei den Gitterparametern deuten darauf hin, dass Keime nukleieren, die einen höheren Lanthanoidgehalt besitzen. Dadurch liegt aber der Strontiumgehalt der verbleibenden α -Phase über $x = 1$,

sodass keine β -Phase als Gegenstück mehr existiert und eine vollständige Umwandlung unmöglich wird. Dieser Effekt kann minimiert werden, wenn Partikel der β -Phase der Zusammensetzung $\text{Na}_{1,125}\text{Sr}_{0,75}\text{Gd}_{1,125}\text{F}_6$ als zusätzliche Keime vorgelegt werden. Die Eignung der α - NaSrGdF_6 -Phase als Schalenvorstufe für β - NaREF_4 -Kernpartikel der leichten Lanthanoide konnte am Beispiel von β - NaCeF_4 : Tb^{3+} @ β - NaSrGdF_6 gezeigt werden.

Die spektroskopischen Untersuchungen an β - $\text{Na}_{1,5-x}\text{Sr}_x\text{Eu}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikeln zeigen, dass die mittlere lokale Symmetrie der Eu^{3+} -Gitterplätze mit steigendem Strontiumgehalt erhöht wird. Es kann davon ausgegangen werden, dass das Sr^{2+} -Ion die 1f-Position im β - NaREF_4 -Wirtsgitter einnimmt und die dortigen Na^+ - und Eu^{3+} -Ionen ersetzt. Dass tatsächlich ein Austausch von zwei Sr^{2+} -Ionen gegen jeweils ein Na^+ - und Eu^{3+} -Ion erfolgt legen auch die Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse nahe. Durch diesen Mechanismus würde sukzessive die Besetzungsfehlordnung und damit die Verzerrung des Koordinationspolyeders auf der 1f-Position reduziert werden, welche erst die ursprüngliche Reduzierung der lokalen Symmetrie der 1a-Lage von C_{3h} auf C_1 verursacht hat.

Des Weiteren wurde untersucht, ob sich Ca^{2+} bzw. Sr^{2+} in den Gagarinit-Nanopartikeln durch zweiwertige Übergangsmetallionen ersetzen lassen. Die Ergebnisse zeigen jedoch, dass der Einbau von Übergangsmetallionen nur sehr begrenzt möglich ist. Ursache ist höchstwahrscheinlich der deutlich kleinere Ionenradius der zweiwertigen Übergangsmetallionen. So konnte bei Mangan anstelle des angepeilten Substitutionsgrad von $x = 1$ nur ein Wert von $x = 0,16$ erzielt werden. Immerhin entspricht dies einem Dotierungsgrad von 11 %, was deutlich höher ist als die bisher in der Literatur bekannten Werte. Die starke Wechselwirkung der Mn^{2+} -Ionen untereinander führen allerdings zu einer vollständigen Löschung der Eu^{3+} -Lumineszenz von NaEuF_4 : Mn^{2+} -Nanopartikeln.

Zusätzlich zur Synthese von Gagarinit-Nanopartikeln wurde im Rahmen dieser Arbeit auch eine Methode zur Synthese von Apatit-Nanopartikeln der Zusammensetzung $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ in Ölsäure/Octadecen entwickelt. Basis der Methode ist der Einsatz von Phosphatsalzen von organischen Basen wie Oleylamin oder DBU als Phosphatquelle. Die Gestalt und Größe der finalen Nanopartikel wird vor allem durch die Menge an Phosphat- und Chloridanionen bestimmt. Liegen diese in stöchiometrischer oder unterstöchiometrischer Menge vor, entstehen kleine sphärische Partikel mit relativ enger Teilchengrößenverteilung. Durch einen Überschuss an diesen Anionen setzt eine schnelle Ostwaldreifung ein, wobei die Hauptwachstumsrichtung entlang der c-Achse liegt, sodass polydisperse Nanostäbchen entstehen. Durch Aufwachsen von weiterem Material auf vorgelegte kleine, sphärische Partikel können größere Partikel mit relativ enger Größenverteilung gewonnen werden. Ein interessantes Phänomen tritt auf, wenn

das Schalenmaterial mit Mn^{2+} , Mg^{2+} oder Co^{2+} dotiert wird. In diesen Fällen findet das Wachstum bevorzugt senkrecht zur c-Achse statt. Die Partikel ordnen sich zudem entlang ihrer c-Achse zu längeren Ketten an.

Die Lumineszenz von Eu^{3+} -dotiertem $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ ist schwächer als jene von NaEuF_4 . Eine Analyse der Kristallfeldaufspaltung der Eu^{3+} -Emissionslinien zeigt, dass sich die Eu^{3+} -Ionen in einer Umgebung mit niedriger Symmetrie befinden. Zudem ist die Kristallfeldaufspaltung deutlich größer als bei NaEuF_4 . Ein weiterer Unterschied ist das Vorhandensein eines O-Eu-Charge-Transfer-Überganges, der auf der direkten Nachbarschaft von PO_4^{3-} und Eu^{3+} im Kristallgitter beruht und eine effiziente Anregung im tiefen UV-Bereich um 240 nm ermöglicht.

Da es im Rahmen dieser Arbeit nur möglich war, monodisperse $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ -Nanopartikel mit sehr kleiner Größe herzustellen wäre es in zukünftigen Arbeiten wichtig, Syntheseparameter zu identifizieren, mithilfe derer auch größere Nanopartikel mit enger Teilchengrößenverteilung synthetisiert werden könnten.

Literatur

- (1) Goesmann, H.; Feldmann, C. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 1362–1395.
- (2) Jang, H. J.; Lee, J. Y.; Kwak, J.; Lee, D.; Park, J.-H.; Lee, B.; Noh, Y. Y. *Journal of Information Display* **2019**, *20*, 1–8.
- (3) Nair, G. B.; Swart, H. C.; Dhoble, S. J. *Progress in Materials Science* **2020**, *109*, 100622.
- (4) Wang, S.; Song, Z.; Kong, Y.; Xia, Z.; Liu, Q. *Journal of Luminescence* **2018**, *194*, 461–466.
- (5) Poelman, D.; Smet, P., *Europium-doped phosphors for lighting: the past, the present and the future*, 2011.
- (6) Van der Ende, B. M.; Aarts, L.; Meijerink, A. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**, *11*, 11081–11095.
- (7) Lohse, S. E.; Murphy, C. J. *J Am Chem Soc* **2012**, *134*, 15607–20.
- (8) Shen, J.; Li, Z.; Cheng, R.; Luo, Q.; Luo, Y.; Chen, Y.; Chen, X.; Sun, Z.; Huang, S. *Acs Applied Materials & Interfaces* **2014**, *6*, 17454–17462.
- (9) Wang, K.; Jiang, J.; Wan, S.; Zhai, J. *Electrochimica Acta* **2015**, *155*, 357–363.
- (10) Meruga, J. M.; Baride, A.; Cross, W.; Kellar, J. J.; May, P. S. *Journal of Materials Chemistry C* **2014**, *2*, 2221–2227.
- (11) Yuan, C.; Chen, G.; Li, L.; Damasco, J. A.; Ning, Z.; Xing, H.; Zhang, T.; Sun, L.; Zeng, H.; Cartwright, A. N.; Prasad, P. N.; Agren, H. *ACS Appl Mater Interfaces* **2014**, *6*, 18018–25.
- (12) Kim, W. J.; Nyk, M.; Prasad, P. N. *Nanotechnology* **2009**, *20*, 185301.
- (13) Wang, F.; Banerjee, D.; Liu, Y.; Chen, X.; Liu, X. *Analyst* **2010**, *135*, 1839–1854.
- (14) Zhou, J.; Shirahata, N.; Sun, H.-T.; Ghosh, B.; Ogawara, M.; Teng, Y.; Zhou, S.; Chu, R. G. S.; Fujii, M.; Qiu, J. *Journal of Physical Chemistry Letters* **2013**, *4*, 402–408.

-
- (15) Zarschler, K.; Rocks, L.; Licciardello, N.; Boselli, L.; Polo, E.; Garcia, K. P.; De Cola, L.; Stephan, H.; Dawson, K. A. *Nanomedicine* **2016**, *12*, 1663–701.
- (16) Xing, H.; Zhang, S.; Bu, W.; Zheng, X.; Wang, L.; Xiao, Q.; Ni, D.; Zhang, J.; Zhou, L.; Peng, W.; Zhao, K.; Hua, Y.; Shi, J. *Advanced Materials* **2014**, *26*, 3867–3872.
- (17) Naccache, R.; Chevallier, P.; Lagueux, J.; Gossuin, Y.; Laurent, S.; Vander Elst, L.; Chilian, C.; Capobianco, J. A.; Fortin, M.-A. *Advanced Healthcare Materials* **2013**, *2*, 1478–1488.
- (18) Wang, X.; Liu, K.; Yang, G.; Cheng, L.; He, L.; Liu, Y.; Li, Y.; Guo, L.; Liu, Z. *Nanoscale* **2014**, *6*, 9198–9205.
- (19) Ryu, J.; Park, H.-Y.; Kim, K.; Kim, H.; Yoo, J. H.; Kang, M.; Im, K.; Grailhe, R.; Song, R. *Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 21077–21082.
- (20) Liu, C.; Gao, Z.; Zeng, J.; Hou, Y.; Fang, F.; Li, Y.; Qiao, R.; Shen, L.; Lei, H.; Yang, W.; Gao, M. *Acs Nano* **2013**, *7*, 7227–7240.
- (21) Liu, C.; Ma, W.; Gao, Z.; Huang, J.; Hou, Y.; Xu, C.; Yang, W.; Gao, M. *Journal of Materials Chemistry C* **2014**, *2*, 9637–9642.
- (22) Li, F.; Li, C.; Liu, X.; Chen, Y.; Bai, T.; Wang, L.; Shi, Z.; Feng, S. *Chemistry-a European Journal* **2012**, *18*, 11641–11646.
- (23) Johnson, N. J. J.; Oakden, W.; Stanisz, G. J.; Prosser, R. S.; van Veggel, F. C. J. M. *Chemistry of Materials* **2011**, *23*, 3714–3722.
- (24) Hou, Y.; Qiao, R.; Fang, F.; Wang, X.; Dong, C.; Liu, K.; Liu, C.; Liu, Z.; Lei, H.; Wang, F.; Gao, M. *Acs Nano* **2013**, *7*, 330–338.
- (25) Groult, H.; Ruiz-Cabello, J.; Pellico, J.; Lechuga-Vieco, A. V.; Bhavesh, R.; Zamai, M.; Almarza, E.; Martin-Padura, I.; Cantelar, E.; Martinez-Alcazar, M. P.; Herranz, F. *Bioconjugate Chemistry* **2015**, *26*, 153–160.
- (26) Deng, Y.; Wang, H.; Gu, W.; Li, S.; Xiao, N.; Shao, C.; Xu, Q.; Ye, L. *Journal of Materials Chemistry B* **2014**, *2*, 1521–1529.
- (27) Zhang, Y.; Yu, Z.; Li, J.; Ao, Y.; Xue, J.; Zeng, Z.; Yang, X.; Tan, T. T. *ACS Nano* **2017**, *11*, 2846–2857.
- (28) Yin, M.; Ju, E.; Chen, Z.; Li, Z.; Ren, J.; Qu, X. *Chemistry-a European Journal* **2014**, *20*, 14012–14017.
- (29) Dai, Y.; Xiao, H.; Liu, J.; Yuan, Q.; Ma, P.; Yang, D.; Li, C.; Cheng, Z.; Hou, Z.; Yang, P.; Lin, J. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 18920–18929.

-
- (30) Abualrejal, M. M. A.; Eid, K.; Tian, R.; Liu, L.; Chen, H.; Abdullah, A. M.; Wang, Z. *Chem Sci* **2019**, *10*, 7591–7599.
- (31) Espinoza, S.; Müller, M.; Jenneboer, H.; Peulen, L.; Bradley, T.; Purschke, M.; Haase, M.; Rahmanzadeh, R.; Jüstel, T. *Particle & Particle Systems Characterization* **2019**, *36*, 1900280.
- (32) Ghosh, P.; Kar, A.; Patra, A. *Nanoscale* **2010**, *2*, 1196–1202.
- (33) Haase, M.; Schäfer, H. *Angewandte Chemie* **2011**, *123*, 5928–5950.
- (34) Renero-Lecuna, C.; Martiín-Rodríguez, R.; Valiente, R.; González, J.; Rodríguez, F.; Krämer, K. W.; Güdel, H. U. *Chemistry of Materials* **2011**, *23*, 3442–3448.
- (35) Lei, L.; Chen, D. Q.; Xu, J.; Zhang, R.; Wang, Y. S. *Chemistry-an Asian Journal* **2014**, *9*, 728–733.
- (36) Lei, L.; Chen, D.; Huang, P.; Xu, J.; Zhang, R.; Wang, Y. *Nanoscale* **2013**, *5*, 11298–305.
- (37) Zhou, A. H.; Song, F.; Han, Y. D.; Song, F. F.; Ju, D. D.; Wang, X. Q. *Crystengcomm* **2018**, *20*, 2029–2035.
- (38) Wang, X. F.; Wang, Y.; Yu, J. H.; Bu, Y. Y.; Yan, X. H. *Optics Express* **2018**, *26*, 21950–21959.
- (39) Dai, J. Y.; Yang, C.; Zhang, H.; Feng, G. Y.; Zhou, S. H. *Rsc Advances* **2017**, *7*, 48238–48244.
- (40) Shao, Q. Q.; Zhang, H.; Dai, J. Y.; Yang, C.; Chen, X. X.; Feng, G. Y.; Zhou, S. H. *Crystengcomm* **2019**, *21*, 741–748.
- (41) Zuo, P. F.; Zhao, S. L.; Song, D. D.; Qiao, B.; Xu, Z.; Zhang, J. J.; Wu, Q. X.; Song, P. J.; Gao, D. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2018**, *18*, 7584–7589.
- (42) Zhao, S.; Liu, W.; Xue, X.; Yang, Y.; Zhao, Z.; Wang, Y.; Zhou, B. *RSC Advances* **2016**, *6*, 81542–81551.
- (43) Wang, G. F.; Peng, Q. *Journal of Solid State Chemistry* **2011**, *184*, 59–63.
- (44) Huang, Z.; Yang, Y.; Gong, L.; Ma, M.; Xu, C. *Chemical Engineering Journal* **2016**, *286*, 602–609.
- (45) Chen, X.; Peng, D.; Wang, F. *Nanomaterials* **2013**, *3*, 583–591.
- (46) Vandecandelaere, N.; Rey, C.; Drouet, C. *Journal of Materials Science. Materials in Medicine* **2012**, *23*, 2593–2606.
- (47) Okada, M.; Matsumoto, T. *Japanese Dental Science Review* **2015**, *51*, 85–95.

- (48) Tan, Z.; Wu, H. K.; Mo, A. C.; Chen, Z. Q.; Li, Y. B. *Key Engineering Materials* **2007**, *330-332*.
- (49) Jenkins, H. G.; McKeag, A. H.; Ranby, P. W. *Journal of The Electrochemical Society* **1949**, *96*, 1.
- (50) Nagy, R.; Wollentin, R. W.; Lui, C. K. *Journal of The Electrochemical Society* **1949**, *95*, 187.
- (51) Shinde, K. N.; Dhoble, S. J.; Swart, H. C.; Park, K., *Phosphate Phosphors for Solid-State Lighting*; Springer Science & Business Media: 2012; 275 S.
- (52) LaMer, V. K.; Dinegar, R. H. *Journal of the American Chemical Society* **1950**, *72*, 4847–4854.
- (53) Wagner, C. *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1961**, *65*, 581–591.
- (54) Park, J.; Joo, J.; Kwon, S. G.; Jang, Y.; Hyeon, T. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*, 4630–4660.
- (55) Sugimoto, T. *Advances in Colloid and Interface Science* **1987**, *28*, 65–108.
- (56) Voss, B.; Haase, M. *Acs Nano* **2013**, *7*, 11242–11254.
- (57) Bünzli, J.-c. G. *Inorganica Chimica Acta* **1987**, *139*, 219–222.
- (58) Binnemans, K. *Coordination Chemistry Reviews* **2015**, *295*, 1–45.
- (59) Hund, F. *Zeitschrift für anorganische Chemie* **1950**, *261*, 106–115.
- (60) Thoma, R. E.; Hebert, G. M.; Insley, H.; Weaver, C. F. *Inorganic Chemistry* **1963**, *2*, 1005–1012.
- (61) Thoma, R. E. *Inorganic Chemistry* **1966**, *5*, 1222–1229.
- (62) Tu, D.; Liu, Y.; Zhu, H.; Li, R.; Liu, L.; Chen, X. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52*, 1128–1133.
- (63) Krämer, K. W.; Biner, D.; Frei, G.; Güdel, H. U.; Hehlen, M. P.; Lüthi, S. R. *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 1244–1251.
- (64) Karbowiak, M.; Cichos, J.; Rudowicz, C. *Polyhedron* **2016**, *105*, 42–48.
- (65) B. P. Sobolev D. A. Mineev, V. P. P. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1963**, *150*, 791–794.
- (66) Frank-Kamenetskaya, O. V. *CRYSTALLOGRAPHY REPORTS* **1994**, *39*, 923–928.
- (67) Sciberras, M. J.; Leverett, P.; Williams, P. A.; Hibbs, D. E.; Roberts, A. C.; Grice, J. D. *The Canadian Mineralogist* **2011**, *49*, 1111–1114.

- (68) Perera, S. S.; Amarasinghe, D. K.; Dissanayake, K. T.; Rabuffetti, F. A. *Chemistry of Materials* **2017**, *29*, 6289–6297.
- (69) Voronkov, A. A. *Zhurnal Strukturnoi Khimii* **1962**, *3*, 691–696.
- (70) J.C. Elliott in *Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates*, 18. Aufl.; Elsevier Science: Amsterdam, 1994.
- (71) Kreidler, E. R.; Hummel, F. A. *American Mineralogist* **1970**, *55*, 170–184.
- (72) Fahami, A.; Nasiri-Tabrizi, B.; Beall, G. W.; Tehrani, P. M.; Basirun, W. J. *Journal of the Australian Ceramic Society* **2017**, *53*, 491–498.
- (73) Homann, C.; Krukewitt, L.; Frenzel, F.; Grauel, B.; Wurth, C.; Resch-Genger, U.; Haase, M. *Angew Chem Int Ed Engl* **2018**, *57*, 8765–8769.
- (74) Krischner, H., *Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse: Lehrbuch für Physiker, Chemiker, Physikochemiker, Metallurgen, Kristallographen und Mineralogen im 2. Studienabschnitt*, 2. Aufl.; Vieweg+Teubner Verlag: 1980.
- (75) *Strukturverfeinerung*; Massa, W., Hrsg.; Vieweg+Teubner: Wiesbaden, 2007, S. 149–167.
- (76) Rodríguez-Carvajal, J., *Introduction to the program FullProf*, 2003, S. 24.
- (77) Peter Brouwer, *Grundlagen der Röntgenfluoreszenzanalyse - Eine Einführung*, 2. Aufl.; PANalytical B.V.: Almelo, 2003.
- (78) Shannon, R. D. *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography* **1976**, *32*, 751–767.
- (79) Rinkel, T.; Nordmann, J.; Raj, A. N.; Haase, M. *Nanoscale* **2014**, *6*, 14523–14530.
- (80) Naduviledathu Raj, A.; Rinkel, T.; Haase, M. *Chemistry of Materials* **2014**, *26*, 5689–5694.
- (81) Rinkel, T.; Raj, A. N.; Dühren, S.; Haase, M. *Angewandte Chemie* **2016**, *128*, 1177–1181.
- (82) Dühren, S.; Rinkel, T.; Haase, M. *Chemistry of Materials* **2015**, *27*, 4033–4039.
- (83) Czerny, J., *Einfluss von NaF auf die Nukleation von β -NaSEF₄-Nanokristallen der Seltenen Erden SE=Sm-Lu, Y*, Dissertation; Universität Osnabrück: 2020.
- (84) Vegard, L. *Zeitschrift für Physik* **1921**, *5*, 17–26.
- (85) Mai, H.-X.; Zhang, Y.-W.; Si, R.; Yan, Z.-G.; Sun, L.-d.; You, L.-P.; Yan, C.-H. *Journal of the American Chemical Society*, *128*, 6426–6436.

- (86) Schneider, L.; Wehmeier, J.; Wiedwald, U.; Rodewald, J.; Galakhov, V. R.; Udintseva, M. S.; Mesilov, V.; Radu, F.; Luo, C.; Klare, J. P.; Steinhoff, H.-J.; Haase, M.; Kuepper, K. *The Journal of Physical Chemistry C* **2020**, *124*, 18194–18202.
- (87) Ju, Q.; Liu, Y.; Li, R.; Liu, L.; Luo, W.; Chen, X. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 2309–2315.
- (88) Liu, X.; Wang, Y.; Li, X.; Yi, Z.; Deng, R.; Liang, L.; Xie, X.; Loong, D. T. B.; Song, S.; Fan, D.; All, A. H.; Zhang, H.; Huang, L.; Liu, X. *Nature Communications* **2017**, *8*, 899.
- (89) Zhou, H.; Hofmann, D. M.; Alves, H. R.; Meyer, B. K. *Journal of Applied Physics*, *99*, 103502.
- (90) Zawisza, K.; Wiglusz, R. J. *Dalton Transactions*, *46*, DOI: 10 . 1039 / C6DT04731A.
- (91) Nagpure, I. M.; Dhoble, S. J.; Mohapatra, M.; Kumar, V.; Pitale, S. S.; Ntwaeaborwa, O. M.; Godbole, S. V.; Swart, H. C. *Journal of Alloys and Compounds*, *509*, 2544–2551.
- (92) Yan, X.; Fu, Z.; Wang, X.; Jeong, J. H. *Journal of Luminescence* **2014**, *152*, 226–229.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Zeitlicher Verlauf der Monomerkonzentration nach dem Modell von Nukleation und Wachstum von LaMer und Dinegar. Entnommen aus [1]	11
1.2	Wachstumsgeschwindigkeit von Nanopartikeln in Abhängigkeit von ihrer Größe bei diffusions- (links) und kinetisch (rechts) kontrolliertem Wachstum.	14
1.3	Ausschnitt aus dem Energieniveauschema des Eu^{3+} -Ions. [57]	16
1.4	Einheitszelle des kubischen NaYF_4 (Fluorit-Struktur) [62]	19
1.5	Einheitszelle des hexagonalen NaYF_4 [34]	20
1.6	Einheitszelle des Gagarinits, wie sie von Scriberras vorgeschlagen wurde. [67]	20
1.7	Einheitszelle des Calciumhydroxylapatits als Beispiel für die Apatitstruktur. Strontiumchlorapatit wird erhalten, indem die Calciumionen durch Strontiumionen ersetzt werden und Chloridionen die Positionen der Hydroxidionen einnehmen. [72]	21
2.1	Aufbau der Syntheseapparatur.	24
3.1	Röntgenpulverdiffraktogramm von Strontiumchlorapatit-Nanopartikeln, die mit der stöchiometrischen Menge Chlorid (oben) bzw. zehnfachem Chloridüberschuss (unten) hergestellt wurden. Die vertikalen Linien beziehen sich auf die Referenzkarten von $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ (ICSD-Nummer 80085).	30
3.2	TEM-Bilder von Strontiumchlorapatit-Nanopartikeln, die mit der stöchiometrischen Menge Chlorid (links) bzw. zehnfachem Chloridüberschuss (rechts) hergestellt wurden.	31

3.3	Oben: Röntgenpulverdiffraktogramm von Strontiumchlorapatit-Nanopartikeln, die mit einem zehnprozentigen Chlorid- und Phosphatunterschuss hergestellt wurden. Darunter Röntgenpulverdiffraktogramme von Strontiumchlorapatit-Nanopartikeln, die mit einem doppelten Chlorid- und zehnprozentigem Phosphatüberschuss hergestellt wurden nach 1 min (Mitte) bzw. 45 min (unten) bei 270 °C. Die vertikalen Linien beziehen sich auf die Referenzkarten von $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ (ICSD-Nummer 80085).	32
3.4	TEM-Bilder von Strontiumchlorapatit-Nanopartikeln, die mit einem zehnprozentigen Chlorid- und Phosphatunterschuss (links) bzw. doppelten Chlorid- und zehnprozentigem Phosphatüberschuss in einer Minute bei 270 °C (Mitte) und 45 min bei 270 °C (rechts) hergestellt wurden.	33
3.5	TEM-Bilder von Strontiumchlorapatit-Kern-Schale-Nanopartikeln. Auf undotierten, sphärischen Kernpartikeln wurde eine (a) undotierte (b) mit 5% Co^{2+} dotierte, (c) mit 5% Mn^{2+} dotierte, (d) mit 5% Zn^{2+} dotierte, (e) mit 5% Na^+ und Gd^{3+} dotierte und (f) mit 5% Mg^{2+} dotierte Schale aufgewachsen.	34
3.6	Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}@ \text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Co}^{2+}$ -Kern-Schale-Nanopartikeln (unten) und elongierten (Synthese mit zehnprozentigem Phosphat- und doppelten Chloridüberschuss) $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ -Nanopartikeln (oben).	36
3.7	TEM-Bild von $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{3\%Eu}^{3+}$ -Nanostäbchen. Die vertikalen Linien beziehen sich auf die Referenzkarten von $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ (ICSD-Nummer 80085).	37
3.8	Röntgenpulverdiffraktogramm der $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{3\%Eu}^{3+}$ -Nanostäbchen.	37
3.9	Röntgenpulverdiffraktogramme der $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Gd}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel mit $x = 0,5$. Erhalten durch Erwärmen auf 200 °C für 45 min (schwarz), anschließendem Aufheizen auf 320 °C (rot) und nach weiteren 6 min bei 320 °C (blau). Die vertikalen Linien beziehen sich auf die Referenzkarten von $\alpha\text{-NaGdF}_4$ (rot, ICSD-Nr. 77099) und $\beta\text{-NaGdF}_4$ (schwarz, ICSD-Nr. 415868).	39
3.10	Röntgenpulverdiffraktogramme der $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Gd}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel mit $x = 1$. Erhalten durch Erwärmen auf 200 °C für 45 min (blau) und anschließendem Aufheizen auf 320 °C für 720 min (schwarz). Die vertikalen Linien beziehen sich auf die Referenzkarten von $\alpha\text{-NaGdF}_4$ (rot, ICSD-Nr. 77099), SrF_2 (blau, ICSD-Nr. 262348) und $\beta\text{-NaGdF}_4$ (schwarz, ICSD-Nummer 415868).	40

3.11	Dauer der Synthese bei 320 °C bis zur vollständigen Umwandlung der α -Phase, aufgetragen gegen den Strontiumgehalt x . Für $x = 1$ wird auch nach einer Synthesedauer von 720 min keine vollständige Umwandlung beobachtet.	40
3.12	TEM-Bilder der β - $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Gd}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel mit (a) $x = 0,2$ (b) $x = 0,4$ (c) $x = 0,5$ (d) $x = 0,6$ (e) $x = 0,7$ (f) $x = 0,75$ (g) $x = 0,8$ und (h) $x = 1$. Für $x = 1$ wird die vollständige Umwandlung der α - zur β -Phase nicht erreicht. Bei $x = 0,8$ sind vereinzelte kleinere Partikel der α -Phase zu erkennen.	42
3.13	Abhängigkeit der Größe der β - $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Gd}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel vom Strontiumgehalt x	43
3.14	Vergleich des Strontiumgehalts x (schwarz) und des Verhältnis Natrium zu Gadolinium (rot) der synthetisierten Nanopartikel, bestimmt via Röntgenfluoreszenzanalyse, mit dem zur Synthese eingesetzten Strontiumgehalt x	44
3.15	Abhängigkeit der Gitterkonstanten a (schwarz) und c (rot) der hexagonalen Gagarinit-Phase vom Strontiumgehalt x der β - $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Gd}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel.	45
3.16	Röntgenpulverdiffraktogramme der $\text{NaSrGdF}_6@$ β - $\text{Na}_{1,125}\text{Sr}_{0,75}\text{Gd}_{1,125}\text{F}_6$ -Kern-Schale-Partikel bei einer Synthesedauer von 200 min bei 320 °C. Die vertikalen Linien beziehen sich auf die Referenzkarten von α - NaGdF_4 (rot, ICSD-Nummer 77099) und β - NaGdF_4 (schwarz, ICSD-Nummer 415868).	46
3.17	TEM-Bild der $\text{NaSrGdF}_6@$ β - $\text{Na}_{1,125}\text{Sr}_{0,75}\text{Gd}_{1,125}\text{F}_6$ -Kern-Schale-Partikel. Neben hexagonalen (β -Phase) Prismen von ca. 20 nm Größe finden sich kleinere Partikel der α -Phase.	47
3.18	TEM-Bilder der $\text{NaCeF}_4:\text{Tb}^{3+}$ Kern- (links) und $\text{NaCeF}_4:\text{Tb}^{3+}@$ NaSrGdF_6 -Kern-Schale-Partikel (rechts).	48
3.19	Emissionsspektrum der $\text{NaCeF}_4:\text{Tb}^{3+}$ Kern- (schwarz) und $\text{NaCeF}_4:\text{Tb}^{3+}@$ NaSrGdF_6 -Kern-Schale-Partikel (blau).	49
3.20	Energieniveauschema von Ce^{3+} und Tb^{3+} in β - NaYF_4 . Entnommen aus [32]	49
3.21	Röntgenpulverdiffraktogramme der erhaltenen $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Eu}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikeln nach Erwärmen auf 200 °C für 45 min mit $x = 0$ (NaEuF_4 , rot) und $x = 1$ (schwarz) sowie nach weiteren 12 min bei 320 °C für $x = 1$ (blau). Die vertikalen Linien beziehen sich auf die Referenzkarten von α - NaGdF_4 (rot, ICSD-Nummer 77099), SrF_2 (blau, ICSD-Nr. 262348) und β - NaGdF_4 (schwarz, ICSD-Nr. 415868). . . .	51

3.22	Dauer der Synthese bei 320 °C bis zur vollständigen Umwandlung der α -Phase, aufgetragen gegen den Strontiumgehalt x . Für $x < 0,4$ ist die Umwandlung bereits vor Erreichen einer Temperatur von 320 °C abgeschlossen.	51
3.23	Abhängigkeit der Größe der β - $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Eu}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel vom Strontiumgehalt x	52
3.24	Abhängigkeit der Gitterkonstanten a (schwarz) und c (rot) der hexagonalen Gagarinit-Phase vom Strontiumgehalt x der β - $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Eu}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel.	53
3.25	TEM-Bilder der β - $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Eu}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel mit (a) $x = 0,2$ (b) $x = 0,4$ (c) $x = 0,6$ (d) $x = 0,8$ (e) $x = 0,9$ und (f) $x = 1$	54
3.26	Röntgenpulverdiffraktogramme der $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Ca}_x\text{Gd}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel mit $x = 1$. Erhalten durch Erwärmen auf 200 °C für 45 min (schwarz), anschließendem Aufheizen auf 320 °C (rot) und nach weiteren 12 min bei 320 °C (blau). Die vertikalen Linien beziehen sich auf die Referenzkarten von α - NaGdF_4 (rot, ICSD-Nr. 77099) und β - NaGdF_4 (schwarz, ICSD-Nr. 415868).	55
3.27	Röntgenpulverdiffraktogramme der $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Ca}_x\text{Gd}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel mit $x = 1$ (schwarz), $x = 0,4$ (rot) und $x = 0,13$ (schwarz) nach 45 min bei 200 °C. Die vertikalen Linien beziehen sich auf die Referenzkarten von α - NaGdF_4 (rot, ICSD-Nr. 77099) und β - NaGdF_4 (schwarz, ICSD-Nr. 415868).	56
3.28	Dauer der Synthese bei 320 °C bis zur vollständigen Umwandlung der α -Phase, aufgetragen gegen den Calciumgehalt x . Für $x < 0,4$ ist die Umwandlung bereits vor Erreichen einer Temperatur von 320 °C abgeschlossen.	57
3.29	TEM-Bilder der β - $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Ca}_x\text{Gd}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel mit (a) $x = 0,13$ (b) $x = 0,4$ (c) $x = 0,8$ (d) $x = 1$	58
3.30	Abhängigkeit der Größe der β - $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Ca}_x\text{Gd}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel vom Calciumgehalt x	58
3.31	Abhängigkeit der Gitterkonstanten a (schwarz) und c (rot) der hexagonalen Gagarinit-Phase vom Calciumgehalt x der β - $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Ca}_x\text{Gd}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel.	59
3.32	Vergleich des Calciumgehalts x (schwarz) und des Verhältnis Natrium zu Gadolinium (rot) der synthetisierten Nanopartikel, bestimmt via Röntgenfluoreszenzanalyse, mit dem zur Synthese eingesetzten Calciumgehalt x	60

3.33	Röntgenpulverdiffraktogramme der $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{RE}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel mit $x = 0,5$ und $\text{RE}=\text{Ce-Dy}$ nach vollständiger Umwandlung bei 320°C Die vertikalen Linien beziehen sich auf die Referenzkarten von $\beta\text{-NaGdF}_4$ (rot, ICSD-Nr. 415868) und $\beta\text{-NaLaF}_4$ (schwarz, ICSD-Nr. 415869).	61
3.34	Röntgenpulverdiffraktogramme der $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{La}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel mit $x = 0,5$ nach 45 min bei 200°C (schwarz) sowie nach 20 min (rot) und 120 min (blau) bei 320°C . Die vertikalen Linien beziehen sich auf die Referenzkarten von SrF_2 (rot, ICSD-Nr. 262348) und $\beta\text{-NaLaF}_4$ (schwarz, ICSD-Nr. 415869).	62
3.35	Röntgenpulverdiffraktogramme der $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Ho}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel mit $x = 0,5$ nach 45 min bei 200°C (schwarz) sowie nach 45 min (rot) und 120 min (blau) bei 320°C . Die vertikalen Linien beziehen sich auf die Referenzkarten von $\alpha\text{-NaGdF}_4$ (rot, ICSD-Nr. 77099), SrF_2 (blau, ICSD-Nr. 262348) und $\beta\text{-NaGdF}_4$ (schwarz, ICSD-Nr. 415868).	63
3.36	TEM-Bilder der $\beta\text{-Na}_{1,25}\text{Sr}_{0,5}\text{RE}_{1,25}\text{F}_6$ mit $x = 0,5$ und $\text{RE} =$ (a) La, (b) Ce, (c) Pr, (d) Nd, (e) Sm, (f) Tb, (g) Dy und (h) Ho.	64
3.37	Dauer der Synthese bei 320°C bis zur vollständigen Umwandlung der α -Phase in Abhängigkeit vom verwendeten Lanthanoid.	65
3.38	Abhängigkeit der Größe der $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{RE}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel mit $x = 0,5$ vom verwendeten Lanthanoid.	66
3.39	Vergleich der Gitterkonstanten a/b und c der $\beta\text{-Na}_{1,25}\text{Sr}_{0,5}\text{RE}_{1,25}\text{F}_6$ -Nanopartikel mit jenen des undotierten NaREF_4	67
3.40	Röntgenpulverdiffraktogramme der $\text{NaGdF}_4:\text{Mn}^{2+}$ - (oben) und $\text{NaEuF}_4:\text{Mn}^{2+}$ -Nanopartikel (unten). Die vertikalen Linien beziehen sich auf die Referenzkarte von $\beta\text{-NaGdF}_4$ (ICSD-Nr. 415868).	68
3.41	TEM-Bilder der $\text{NaGdF}_4:\text{Mn}^{2+}$ - (oben) und $\text{NaEuF}_4:\text{Mn}^{2+}$ -Nanopartikel (unten).	69
3.42	Teilchengrößenverteilung der $\text{NaGdF}_4:\text{Mn}^{2+}$ - (links) und $\text{NaEuF}_4:\text{Mn}^{2+}$ -Nanopartikel (rechts).	69
3.43	Normierte Anregungsspektren der $\beta\text{-Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Eu}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel im Bereich von 330-530 nm.	71
3.44	Normierte Emissionsspektren der $\beta\text{-Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Eu}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel im Bereich von 500-750 nm bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda = 394$ nm.	72
3.45	Übersicht über die Anzahl der aufgrund der Kristallfeldaufspaltung zu erwartenden Emissionslinien für die Übergänge $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0..4}$ bei ausgewählten Punktgruppen. [87]	72

3.46	Ausschnitt aus den Emissionsspektren der β - $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Eu}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel im Bereich 575-585 nm (Übergang ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$).	73
3.47	Ausschnitt aus den Emissionsspektren der β - $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Eu}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel im Bereich 585-600 nm (Übergang ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$).	74
3.48	Ausschnitt aus den Emissionsspektren der β - $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Eu}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel im Bereich 610-625 nm (Übergang ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$).	74
3.49	Ausschnitt aus den Emissionsspektren der β - $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Eu}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel im Bereich 645-660 nm (Übergang ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$).	75
3.50	Ausschnitt aus den Emissionsspektren der β - $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Eu}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel im Bereich 685-725 nm (Übergang ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$).	76
3.51	Ausschnitt aus den Emissionsspektren der β - $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Eu}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel mit $x = 0,2$ und $x = 0,9$ im Bereich 585-600 nm (Übergang ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$) und 610-625 nm (Übergang ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$), gemessen bei 77 K.	77
3.52	Oben: Emissionsspektrum von β - $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Eu}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ mit $x = 0,2$ und $x = 0,9$ im Bereich 588-598 nm (Übergang ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$) bei 77 K. Hinterlegt ist das Emissionsspektrum von $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}$ mit Zuordnung zur kristallographischen Lage der Eu^{3+} -Ionen, wie es von Karbowski et al. an Einkristallen gemessen wurde. [64] Die Lage des Referenzspektrums ist im Vergleich zur Originalarbeit um 2 nm zu längeren Wellenlängen verschoben.	78
3.53	Emissionsspektrum der NaEuF_4 - (schwarz) und der $\text{NaEuF}_4:\text{Mn}^{2+}$ -Nanopartikel (rot). Entnommen aus [86]	79
3.54	Elektronenspinresonanzspektren von NaGdF_4 - bzw. $\text{NaGdF}_4:\text{Mn}^{2+}$ -Nanopartikeln und NaEuF_4 - bzw. $\text{NaEuF}_4:\text{Mn}^{2+}$ -Nanopartikeln. Entnommen aus [86]	79
3.55	Emissionsspektrum der $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{3+}$ -Nanostäbchen bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$	81
3.56	Anregungsspektrum der $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{3+}$ -Nanostäbchen.	82
4.1	TEM-Aufnahmen und die daraus bestimmte Teilchengrößenverteilung der β - $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Gd}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel mit $x = 0,2$ (oben links), $x = 0,4$ (oben rechts), $x = 0,5$ (unten links) und $x = 0,6$ (unten rechts).	108
4.2	TEM-Aufnahmen und die daraus bestimmte Teilchengrößenverteilung der β - $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Gd}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel mit $x = 0,7$ (oben links), $x = 0,75$ (oben rechts) und $x = 0,8$ (unten).	109

4.3	TEM-Aufnahmen und die daraus bestimmte anzahl- (links) und volumengewichtete (rechts) Teilchengrößenverteilung der β - $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Gd}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel mit $x = 1$. Aufgrund der geringen Anzahl an Partikeln der β -Phase wurden die Partikelgrößenverteilung über vier TEM-Bilder aufsummiert.	110
4.4	TEM-Aufnahme und die daraus bestimmte anzahl- (links) und volumengewichtete (rechts) Teilchengrößenverteilung der $\text{NaSrGdF}_6@$ β - $\text{Na}_{1,125}\text{Sr}_{0,75}\text{Gd}_{1,125}\text{F}_6$ -Kern-Schale-Partikel (rechts).	111
4.5	TEM-Aufnahmen und die daraus bestimmte Teilchengrößenverteilung der $\text{NaCeF}_4:\text{Tb}^{3+}$ Kern- (links) und $\text{NaCeF}_4:\text{Tb}^{3+}@$ NaSrGdF_6 -Kern-Schale-Partikel (rechts).	112
4.6	TEM-Aufnahmen und die daraus bestimmte Teilchengrößenverteilung Teilchengrößenverteilung der β - $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Eu}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel mit $x = 0$ (oben links), $x = 0,1$ (oben rechts), $x = 0,2$ (unten links) und $x = 0,3$ (unten rechts).	113
4.7	TEM-Aufnahmen und die daraus bestimmte Teilchengrößenverteilung Teilchengrößenverteilung der β - $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Eu}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel mit $x = 0,4$ (oben links), $x = 0,5$ (oben rechts), $x = 0,6$ (unten links) und $x = 0,7$ (unten rechts).	114
4.8	TEM-Aufnahmen und die daraus bestimmte Teilchengrößenverteilung Teilchengrößenverteilung der β - $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Eu}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel mit $x = 0,8$ (oben, Partikelgrößenverteilung aus zwei TEM-Aufnahmen bestimmt), $x = 0,9$ (unten links) und $x = 1$ (unten rechts). Für die elongierten Partikel ist die Länge in rot und die Partikelbreite in blau dargestellt.	115
4.9	TEM-Aufnahmen und die daraus bestimmte Teilchengrößenverteilung der β - $\text{Na}_{1,25}\text{Sr}_{0,5}\text{RE}_{1,25}\text{F}_6$ -Nanopartikel mit $\text{RE} = \text{Ho}$ (oben links), $\text{RE} = \text{Dy}$ (oben rechts), $\text{RE} = \text{Tb}$ (unten links) und $\text{RE} = \text{Sm}$ (unten rechts).	116
4.10	TEM-Aufnahmen und die daraus bestimmte Teilchengrößenverteilung der β - $\text{Na}_{1,25}\text{Sr}_{0,5}\text{RE}_{1,25}\text{F}_6$ -Nanopartikel mit $\text{RE} = \text{Nd}$ (oben links), $\text{RE} = \text{Pr}$ (oben rechts) und $\text{RE} = \text{Ce}$ (unten). Für die elongierten Partikel ist die Länge in rot und die Partikelbreite in blau dargestellt.	117
4.11	TEM-Aufnahmen und die daraus bestimmte Teilchengrößenverteilung der β - $\text{Na}_{1,25}\text{Sr}_{0,5}\text{La}_{1,25}\text{F}_6$ -Nanopartikel. Die Länge der Partikel ist in rot und die Partikelbreite in blau dargestellt. Aufgrund der geringen Anzahl an Partikeln der β -Phase wurden die Partikelgrößenverteilung über drei TEM-Bilder aufsummiert.	118

4.12	TEM-Aufnahmen und die daraus bestimmte Teilchengrößenverteilung der β - $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Ca}_x\text{Gd}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel mit $x = 0,15$ (oben links), $x = 0,25$ (oben rechts), $x = 0,35$ (unten links) und $x = 0,43$ (unten rechts).	119
4.13	TEM-Aufnahmen und die daraus bestimmte Teilchengrößenverteilung der β - $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Ca}_x\text{Gd}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel $x = 0,5$ (oben links), $x = 0,6$ (oben rechts), $x = 0,67$ (unten links) und $x = 0,86$ (unten rechts).	120
4.14	TEM-Aufnahmen und die daraus bestimmte Teilchengrößenverteilung der β - $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Ca}_x\text{Gd}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel $x = 0,92$ (links) und $x = 1$ (rechts).	121
4.15	Röntgenpulverdiffraktogramm (schwarz), berechnetes Diffraktogramm nach der Rietveld-Anpassung (rot) und Residium (blau) der $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ -Nanopartikel bei stöchiometrischer Menge an Phosphat und Chlorid (oben) und zehnfachem Chloridüberschuss (unten).	122
4.16	Eckdaten der Rietveld-Anpassungen in Abbildung 4.15	122
4.17	Röntgenpulverdiffraktogramm (schwarz), berechnetes Diffraktogramm nach der Rietveld-Anpassung (rot) und Residium (blau) der $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ -Nanopartikel bei zehnprozentigem Phosphat- und Chloridunterschuss (oben) sowie mit zehnprozentigem Phosphat- und doppeltem Chloridüberschuss nach 1 min (Mitte) und 45 min (unten).	123
4.18	Eckdaten der Rietveld-Anpassungen in Abbildung 4.17	123
4.19	Röntgenpulverdiffraktogramm (schwarz), berechnetes Diffraktogramm nach der Rietveld-Anpassung (rot) und Residium (blau) der $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$: 3% Eu^{3+} -Nanopartikel.	124
4.20	Eckdaten der Rietveld-Anpassungen in Abbildung 4.19	124
4.21	Röntgenpulverdiffraktogramm (schwarz), berechnetes Diffraktogramm nach der Rietveld-Anpassung (rot) und Residium (blau) der $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}@ \text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$: ME-Nanopartikel mit undotierter Schale (oben), ME = Co^{2+} (Mitte) und ME = Mn^{2+} (unten).	125
4.22	Eckdaten der Rietveld-Anpassungen in Abbildung 4.21	125
4.23	Röntgenpulverdiffraktogramm (schwarz), berechnetes Diffraktogramm nach der Rietveld-Anpassung (rot) und Residium (blau) der $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}@ \text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$: ME-Nanopartikel mit ME = Gd^{3+} und Na^+ (oben), ME = Zn^{2+} (Mitte) und ME = Mg^{2+} (unten).	126
4.24	Eckdaten der Rietveld-Anpassungen in Abbildung 4.23	126
4.25	Röntgenpulverdiffraktogramm (schwarz), berechnetes Diffraktogramm nach der Rietveld-Anpassung (rot) und Residium (blau) der β - $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Gd}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel mit $x = 0,2$ (oben), $x = 0,4$ (Mitte) und $x = 0,5$ (unten).	127

4.26	Eckdaten der Rietveld-Anpassungen in Abbildung 4.25	127
4.27	Röntgenpulverdiffraktogramm (schwarz), berechnetes Diffraktogramm nach der Rietveld-Anpassung (rot) und Residium (blau) der β - $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Gd}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel mit $x = 0,6$ (oben), $x = 0,7$ (Mitte) und $x = 0,75$ (unten).	128
4.28	Eckdaten der Rietveld-Anpassungen in Abbildung 4.27	128
4.29	Röntgenpulverdiffraktogramm (schwarz), berechnetes Diffraktogramm nach der Rietveld-Anpassung (rot) und Residium (blau) der β - $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Gd}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel mit $x = 0,8$ (oben) und $x = 1$ (unten).	129
4.30	Eckdaten der Rietveld-Anpassungen in Abbildung 4.29	129
4.31	Röntgenpulverdiffraktogramm (schwarz), berechnetes Diffraktogramm nach der Rietveld-Anpassung (rot) und Residium (blau) der NaCeF_4 : 25% Tb^{3+} -Kernpartikel (oben), der NaCeF_4 : 25% $\text{Tb}^{3+}@\text{NaSrGdF}_6$ -Kern-Schale-Partikel (Mitte) und der β - $\text{Na}_{1,125}\text{Sr}_{0,75}\text{Gd}_{1,125}\text{F}_6@\text{NaSrGdF}_6$ -Kern-Schale-Partikel (unten).	130
4.32	Eckdaten der Rietveld-Anpassungen in Abbildung 4.31	130
4.33	Röntgenpulverdiffraktogramm (schwarz), berechnetes Diffraktogramm nach der Rietveld-Anpassung (rot) und Residium (blau) der β - $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Ca}_x\text{Gd}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel mit $x = 0,15$ (oben), $x = 0,18$ (Mitte) und $x = 0,25$ (unten).	131
4.34	Eckdaten der Rietveld-Anpassungen in Abbildung 4.33	131
4.35	Röntgenpulverdiffraktogramm (schwarz), berechnetes Diffraktogramm nach der Rietveld-Anpassung (rot) und Residium (blau) der β - $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Ca}_x\text{Gd}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel mit $x = 0,35$ (oben), $x = 0,43$ (Mitte) und $x = 0,5$ (unten).	132
4.36	Eckdaten der Rietveld-Anpassungen in Abbildung 4.35	132
4.37	Röntgenpulverdiffraktogramm (schwarz), berechnetes Diffraktogramm nach der Rietveld-Anpassung (rot) und Residium (blau) der β - $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Ca}_x\text{Gd}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel mit $x = 0,6$ (oben), $x = 0,67$ (Mitte) und $x = 0,75$ (unten).	133
4.38	Eckdaten der Rietveld-Anpassungen in Abbildung 4.37	133
4.39	Röntgenpulverdiffraktogramm (schwarz), berechnetes Diffraktogramm nach der Rietveld-Anpassung (rot) und Residium (blau) der β - $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Ca}_x\text{Gd}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel mit $x = 0,86$ (oben), $x = 0,92$ (Mitte) und $x = 1$ (unten).	134
4.40	Eckdaten der Rietveld-Anpassungen in Abbildung 4.39	134

4.41	Röntgenpulverdiffraktogramm (schwarz), berechnetes Diffraktogramm nach der Rietveld-Anpassung (rot) und Residium (blau) der β - $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Eu}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel mit $x = 0$ (oben), $x = 0,1$ (Mitte) und $x = 0,2$ (unten).	135
4.42	Eckdaten der Rietveld-Anpassungen in Abbildung 4.41	135
4.43	Röntgenpulverdiffraktogramm (schwarz), berechnetes Diffraktogramm nach der Rietveld-Anpassung (rot) und Residium (blau) der β - $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Eu}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel mit $x = 0,3$ (oben), $x = 0,4$ (Mitte) und $x = 0,5$ (unten).	136
4.44	Eckdaten der Rietveld-Anpassungen in Abbildung 4.43	136
4.45	Röntgenpulverdiffraktogramm (schwarz), berechnetes Diffraktogramm nach der Rietveld-Anpassung (rot) und Residium (blau) der β - $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Eu}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel mit $x = 0,6$ (oben), $x = 0,7$ (Mitte) und $x = 0,8$ (unten).	137
4.46	Eckdaten der Rietveld-Anpassungen in Abbildung 4.45	137
4.47	Röntgenpulverdiffraktogramm (schwarz), berechnetes Diffraktogramm nach der Rietveld-Anpassung (rot) und Residium (blau) der β - $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Eu}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel mit $x = 0,9$ (oben) und $x = 1$ (unten).	138
4.48	Eckdaten der Rietveld-Anpassungen in Abbildung 4.47	138
4.49	Röntgenpulverdiffraktogramm (schwarz), berechnetes Diffraktogramm nach der Rietveld-Anpassung (rot) und Residium (blau) der β - $\text{Na}_{1,25}\text{Sr}_{0,5}\text{RE}_{1,25}\text{F}_6$ -Nanopartikel mit $\text{RE} = \text{La}$ (oben), $\text{RE} = \text{Ce}$ (Mitte) und $\text{RE} = \text{Pr}$ (unten).	139
4.50	Eckdaten der Rietveld-Anpassungen in Abbildung 4.49	139
4.51	Röntgenpulverdiffraktogramm (schwarz), berechnetes Diffraktogramm nach der Rietveld-Anpassung (rot) und Residium (blau) der β - $\text{Na}_{1,25}\text{Sr}_{0,5}\text{RE}_{1,25}\text{F}_6$ -Nanopartikel mit $\text{RE} = \text{Nd}$ (oben), $\text{RE} = \text{Sm}$ (Mitte) und $\text{RE} = \text{Tb}$ (unten).	140
4.52	Eckdaten der Rietveld-Anpassungen in Abbildung 4.51	140
4.53	Röntgenpulverdiffraktogramm (schwarz), berechnetes Diffraktogramm nach der Rietveld-Anpassung (rot) und Residium (blau) der β - $\text{Na}_{1,25}\text{Sr}_{0,5}\text{RE}_{1,25}\text{F}_6$ -Nanopartikel mit $\text{RE} = \text{Dy}$ (oben) und $\text{RE} = \text{Ho}$ (unten).	141
4.54	Eckdaten der Rietveld-Anpassungen in Abbildung 4.53	141

Anhang

Probennummer	Na-Oleat [g]	Sr-Acetat [g]	Gd-Acetat [g]	Substitutionsgrad x	Probenentnahme nach Synthesedauer bei 320 °C [min]
JW 539	4,134	0,165	1,872	0,2	5
JW 537	4,013	0,329	1,738	0,4	5
JW 508	3,952	0,411	1,671	0,5	0 / 3 / 6 / 10
JW 505	3,891	0,494	1,604	0,6	4 / 8 / 12 / 16
JW 506	3,830	0,576	1,538	0,7	5 / 10 / 16 / 22 / 30
JW 507	3,800	0,617	1,504	0,75	30 / 40 / 50 / 60 / 75
JW 536a	3,800	0,617	1,504	0,75	50
JW 509	3,770	0,659	1,471	0,8	40 / 50 / 60 / 75 / 90
JW 512	3,648	0,823	1,337	1	310
JW 515	3,648	0,823	1,337	1	720

Tabelle 4.1: Übersicht über die durchgeführten β -Na_{1,5-x}Sr_xGd_{1,5-x/2}F₆-Synthesen.

Probennummer	Na-Oleat [g]	Sr-Acetat [g]	Eu-Acetat [g]	Substitutionsgrad x	Probenentnahme nach Synthesedauer bei 320 °C [min]
JP 40	4,256	0	2,196	0	45 (200 °C)
JP 39	4,195	0,082	2,123	0,1	45 (200 °C)
JP 38	4,134	0,165	2,050	0,2	1
JP 37	4,074	0,247	1,976	0,3	1
JP 36	4,013	0,329	1,903	0,4	1
JP 30	3,952	0,411	1,830	0,5	0 / 5 / 10 / 15 / 45
JP 31	3,891	0,494	1,757	0,6	0 / 5 / 10 / 15 / 45
JP 32	3,830	0,576	1,684	0,7	0 / 5 / 10 / 25 / 45
JP 33	3,770	0,659	1,610	0,8	5 / 10 / 25 / 45
JP 34	3,709	0,741	1,537	0,9	45 / 60 / 90 / 120
JP 52	3,648	0,823	1,464	1	480

Tabelle 4.2: Übersicht über die durchgeführten β -Na_{1,5-x}Sr_xEu_{1,5-x/2}F₆-Synthesen.

Probennummer	Na-Oleat [g]	Ca-Acetat [g]	Gd-Acetat [g]	Substitutionsgrad x	Probenentnahme nach Synthesedauer bei 320 °C [min]
JP 13	4,256	0	2,001	0	0 / 10
JP 16	4,165	0,105	1,905	0,15	0 / 2 / 5
JP 15	4,149	0,124	1,888	0,18	0 / 2 / 5
JP 14	4,105	0,174	1,840	0,25	0 / 2 / 5
JP 12	4,042	0,247	1,771	0,35	0 / 2 / 5
JP 11	3,996	0,301	1,719	0,43	0 / 2 / 5
JP 10	3,952	0,352	1,671	0,5	0 / 2 / 5
JP 9	3,891	0,422	1,604	0,6	0 / 2 / 5
JP 8	3,846	0,475	1,555	0,67	0 / 2 / 5
JP 6	3,800	0,528	1,504	0,75	0 / 2 / 4 / 6 / 10
JP 5	3,735	0,603	1,433	0,86	0 / 7 / 14 / 22 / 30
JP 4	3,694	0,650	1,388	0,92	10 / 20 / 30 / 40 / 50 / 60
JP 7	3,648	0,704	1,337	1	0 / 6 / 12 / 18 / 24 / 30

Tabelle 4.3: Übersicht über die durchgeführten β -Na_{1,5-x}Ca_xGd_{1,5-x/2}F₆-Synthesen.

Probennummer	Na-Oleat [g]	ME ^{+II} -Salz	RE-Salz	Substitutionsgrad x	Probenentnahme nach Synthesedauer bei 320 °C [min]
JW 305	1,216	0,532 g MnCO ₃	1,336 g Gd-Acetat	1	40
JW 318	1,216	0,532 g MnCO ₃	1,316 g Eu-Acetat	1	40
JP 44	3,952	0,411 g Sr-Acetat	1,680 g Tb-Acetat	0,5	5 / 10 / 15 / 30 / 45
JP 45	3,952	0,411 g Sr-Acetat	1,700 g Dy-Acetat	0,5	30 / 60 / 90
JP 46	3,952	0,411 g Sr-Acetat	1,710 g Ho-Acetat	0,5	45 / 60 / 90 / 120
JP 47	3,952	0,411 g Sr-Acetat	1,635 g Sm-Acetat	0,5	10 / 20 / 30
JP 48	3,952	0,411 g Sr-Acetat	1,605 g Nd-Acetat	0,5	10 / 30 / 60
JP 49	3,952	0,411 g Sr-Acetat	1,590 g Pr-Acetat	0,5	10 / 30 / 60
JP 50	3,952	0,411 g Sr-Acetat	4,915 g Ce-Oleat	0,5	10 / 30 / 60
JP 51	3,952	0,411 g Sr-Acetat	1,580 g La-Acetat	0,5	20 / 45 / 90 / 120
JW 487	3,040	-	2,949 g Ce-Oleat und 1,002 g Tb-Oleat	-	60 min bei 290 °C in 10/10/20 ml OA/ OAm/ODE

Probennummer	Na-Oleat [g]	Sr-Acetat [g]	Gd-Acetat [g]	Kernpartikel	Synthesedauer bei 320 °C [min]
JW 516	3,648	0,823	1,337	0,230 g JW 487	45
JW 536b	3,648	0,823	1,337	0,242 g JW 536a	195

Tabella 4.4: Übersicht über weitere durchgeführte β -Na_{1,5- $\frac{x}{2}$ ME^{+II}_xRE_{1,5- $\frac{x}{2}$ F₆-Synthesen sowie die Kern-Schale-Synthesen:}}

Probennummer	Sr-Acetat[g]	Dotierung	DBU-Phosphat [g]	TEA-Cl [g]	Synthesedauer [min]	
JW 357	1,028	-	1,650*	0,137	45	
JW 363	1,028	-	1,833*	0,274	1	
JW 373	1,028	-	1,206	1,370	45	
JW 375	1,028	-	1,326	0,274	45	
JW 396	1,028	-	1,085	0,123	30	
JW 399	1,028	-	1,160	0,123	15 (300 °C)	
JW 407	1,028	-	1,085	0,123	15	
JW 636	0,998	0,05 g Eu-Acetat	2,09**	1,370	5	
Probennummer	Sr-Acetat[g]	Dotierung	Kernpartikel	DBU-Phosphat [g]	TEA-Cl [g]	Synthesedauer [min]
JW 398	1,028	-	0,197 g JW 396	1,206	0,518	20
JW 401	0,977	0,030 g CoCO ₃	0,197 g JW 399	1,206	0,518	30
JW 406	0,977	0,033 g MnCO ₃	0,197 g JW 399	1,206	0,518	30
JW 408	0,925	0,084 g Gd-Acetat und 0,076 g Na-Oleat	0,197 g JW 396	1,206	0,518	30
JW 412	0,977	0,055 g Zn-Acetat	0,2 g JW 407	1,206	0,518	30
JW 413	0,977	0,055 g Mg-Oleat	0,2 g JW 407	1,206	0,518	30

Tabelle 4.5: Übersicht über die Sr₁₅(PO₄)₃Cl-Synthesen sowie die Kern-Schale-Synthesen.

Temperatur der Synthese (soweit nicht anders angegeben): 270 °C

* Phosphatquelle enthielt rund 27 w% freies DBU

** Oleylaminophosphat

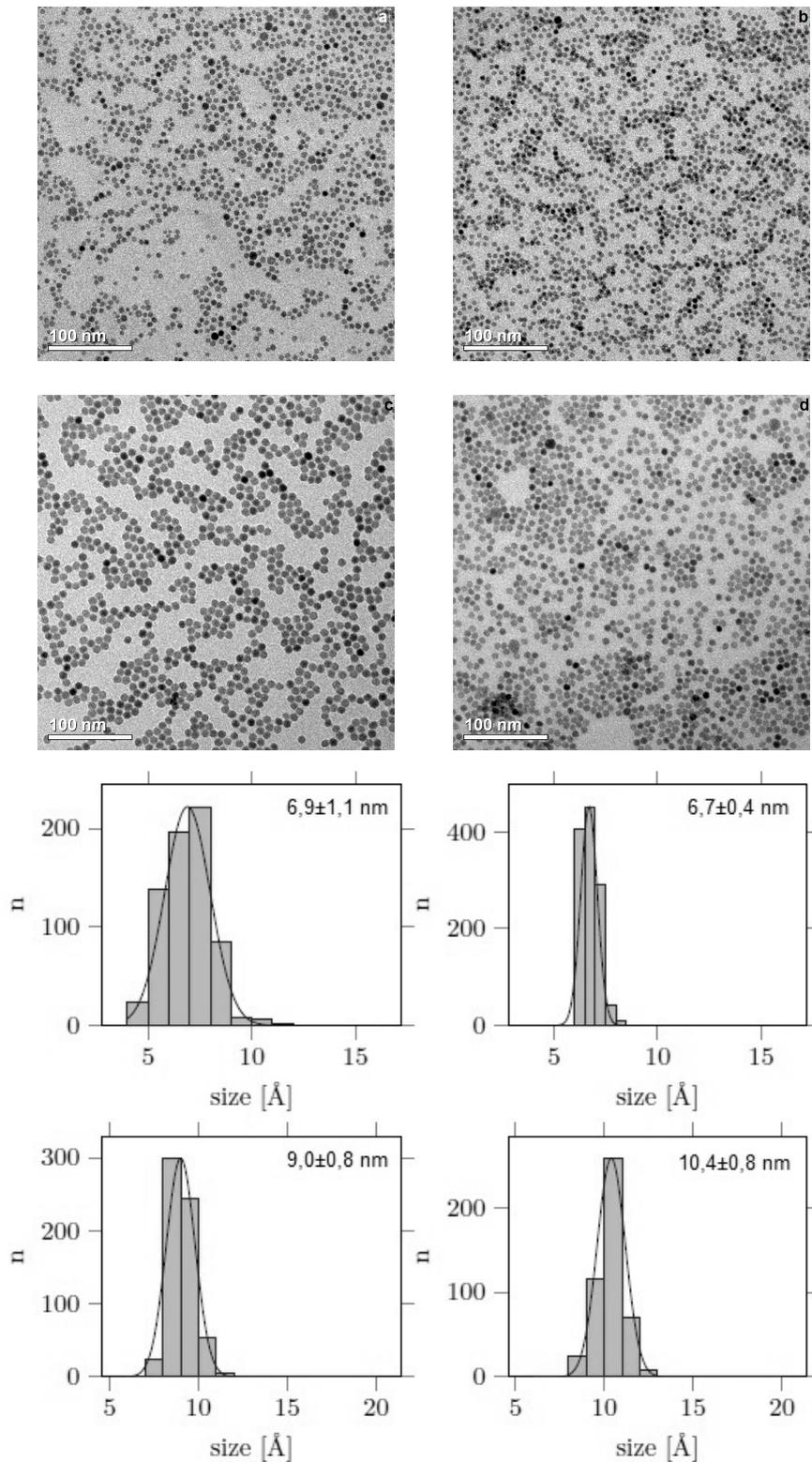


Abbildung 4.1: TEM-Aufnahmen und die daraus bestimmte Teilchengrößenverteilung der β - $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Gd}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel mit $x = 0,2$ (oben links), $x = 0,4$ (oben rechts), $x = 0,5$ (unten links) und $x = 0,6$ (unten rechts).

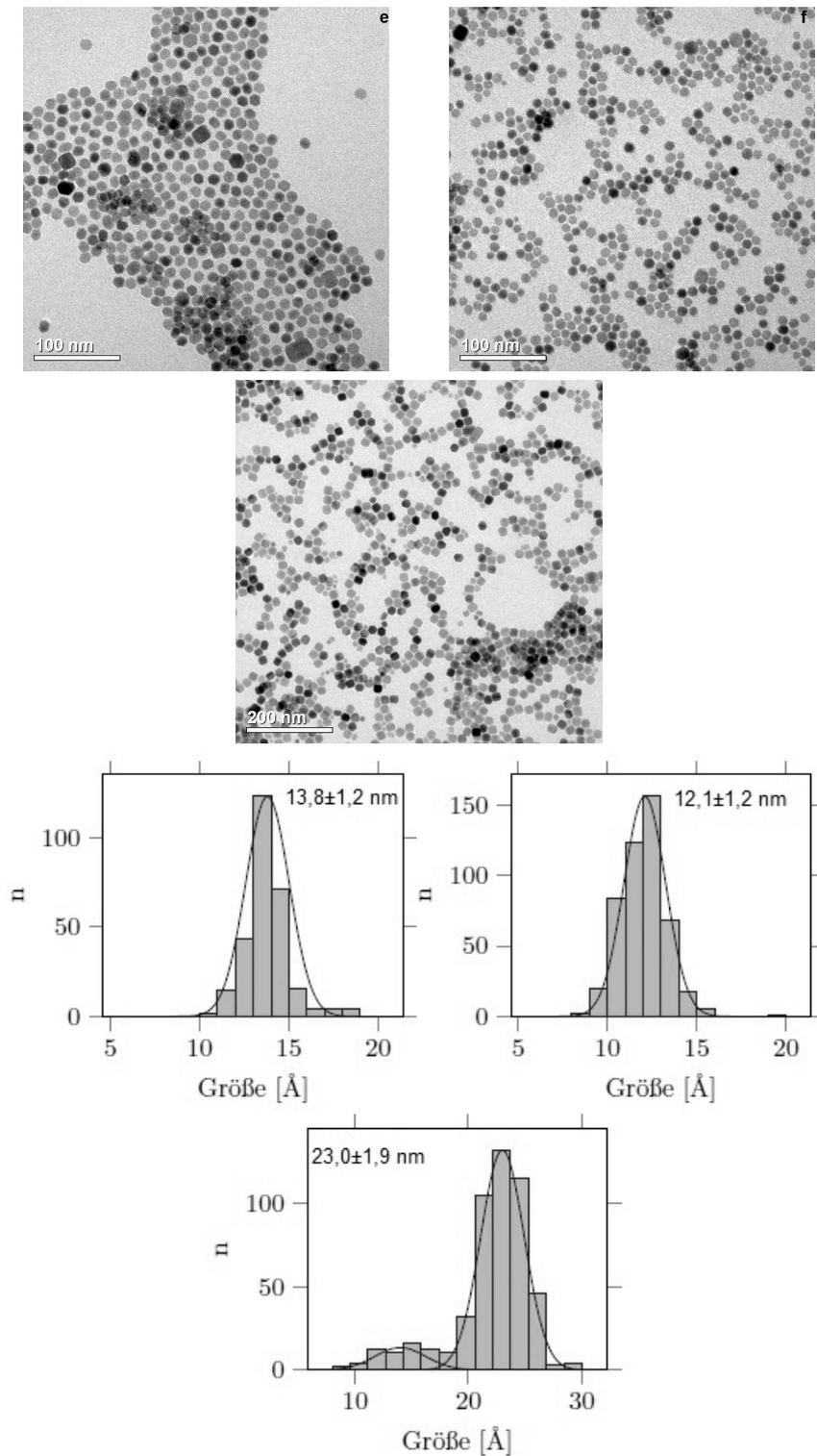


Abbildung 4.2: TEM-Aufnahmen und die daraus bestimmte Teilchengrößenverteilung der $\beta\text{-Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Gd}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel mit $x = 0,7$ (oben links), $x = 0,75$ (oben rechts) und $x = 0,8$ (unten).

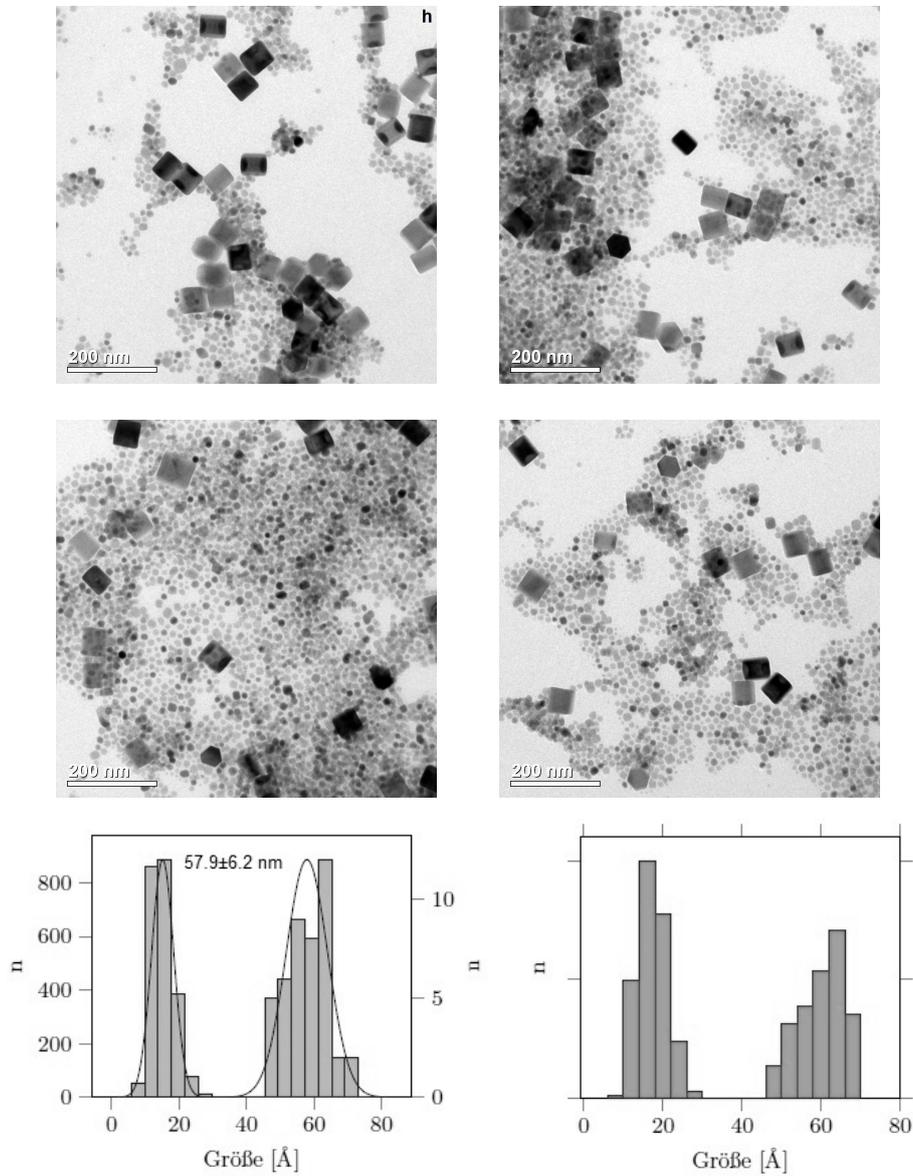


Abbildung 4.3: TEM-Aufnahmen und die daraus bestimmte anzahl- (links) und volumengewichtete (rechts) Teilchengrößenverteilung der β - $\text{Na}_{1,5-x}\text{Sr}_x\text{Gd}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel mit $x = 1$. Aufgrund der geringen Anzahl an Partikeln der β -Phase wurden die Partikelgrößenverteilung über vier TEM-Bilder aufsummiert.

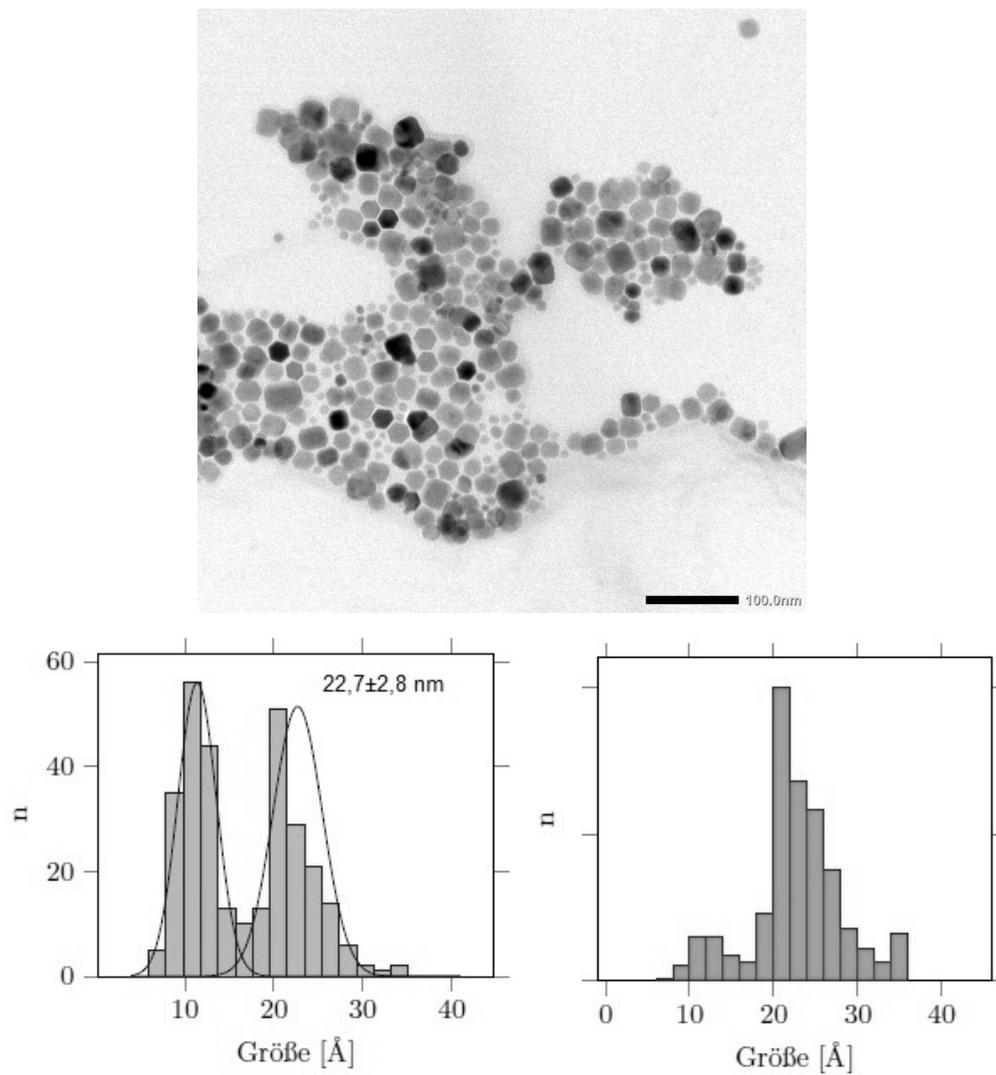


Abbildung 4.4: TEM-Aufnahme und die daraus bestimmte anzahl- (links) und volumengewichtete (rechts) Teilchengrößenverteilung der $\text{NaSrGdF}_6@ \beta\text{-Na}_{1,125}\text{Sr}_{0,75}\text{Gd}_{1,125}\text{F}_6$ -Kern-Schale-Partikel (rechts).

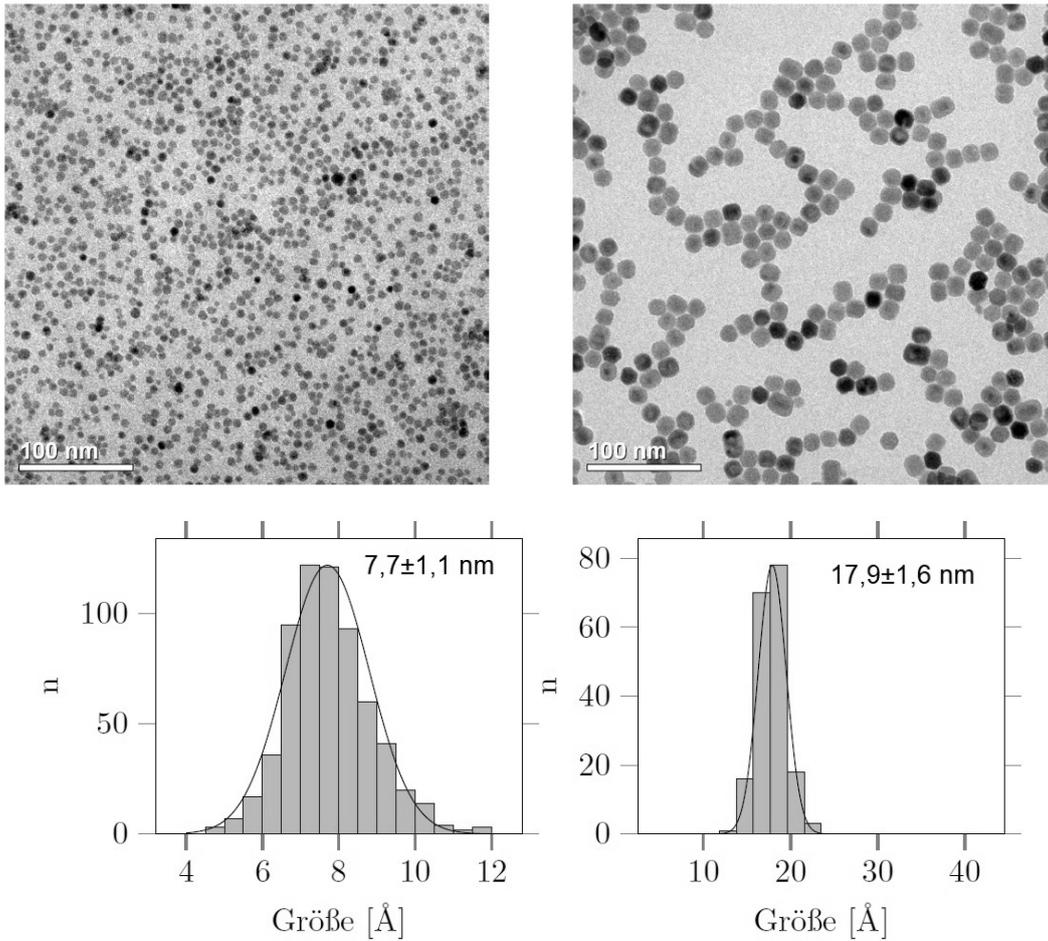


Abbildung 4.5: TEM-Aufnahmen und die daraus bestimmte Teilchengrößenverteilung der $\text{NaCeF}_4:\text{Tb}^{3+}$ Kern- (links) und $\text{NaCeF}_4:\text{Tb}^{3+}@\text{NaSrGdF}_6$ -Kern-Schale-Partikel (rechts).

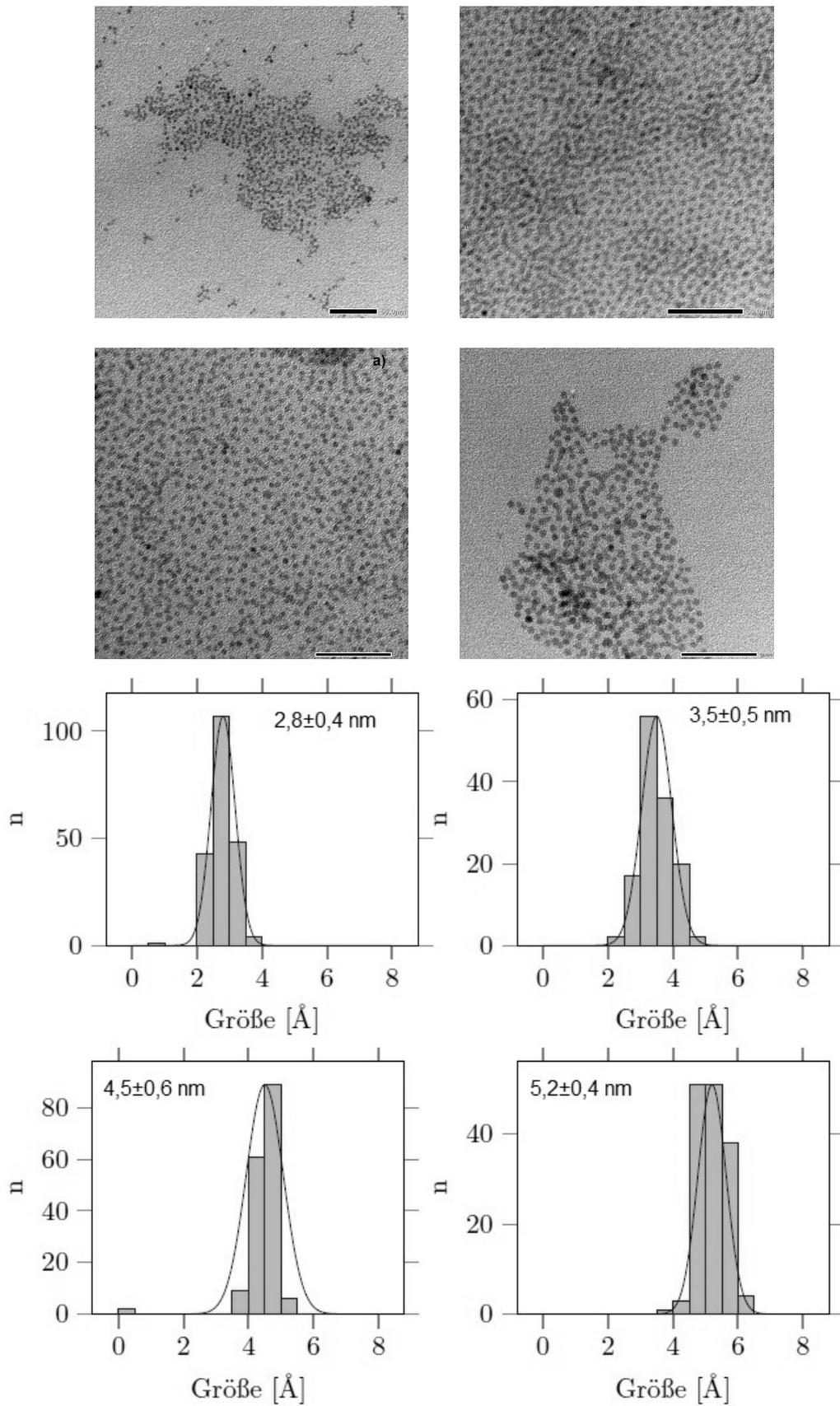


Abbildung 4.6: TEM-Aufnahmen und die daraus bestimmte Teilchengrößenverteilung Teilchengrößenverteilung der $\beta\text{-Na}_{1,5-x}\text{Sr}_x\text{Eu}_{1,5-x}\text{F}_6$ -Nanopartikel mit $x = 0$ (oben links), $x = 0,1$ (oben rechts), $x = 0,2$ (unten links) und $x = 0,3$ (unten rechts).

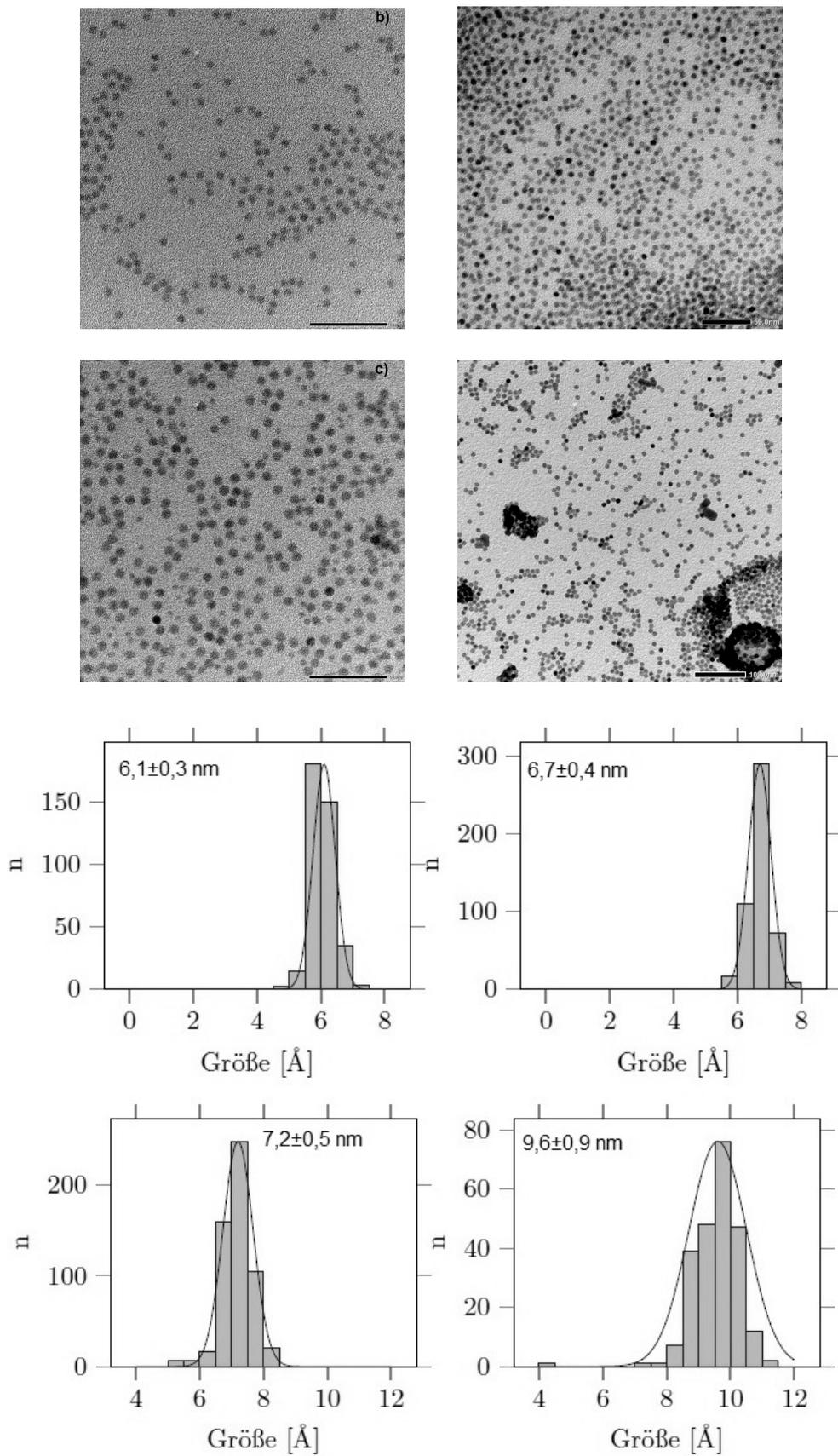


Abbildung 4.7: TEM-Aufnahmen und die daraus bestimmte Teilchengrößenverteilung Teilchengrößenverteilung der β - $\text{Na}_{1,5-x}\text{Sr}_x\text{Eu}_{1,5-x/2}\text{F}_6$ -Nanopartikel mit $x = 0,4$ (oben links), $x = 0,5$ (oben rechts), $x = 0,6$ (unten links) und $x = 0,7$ (unten rechts).

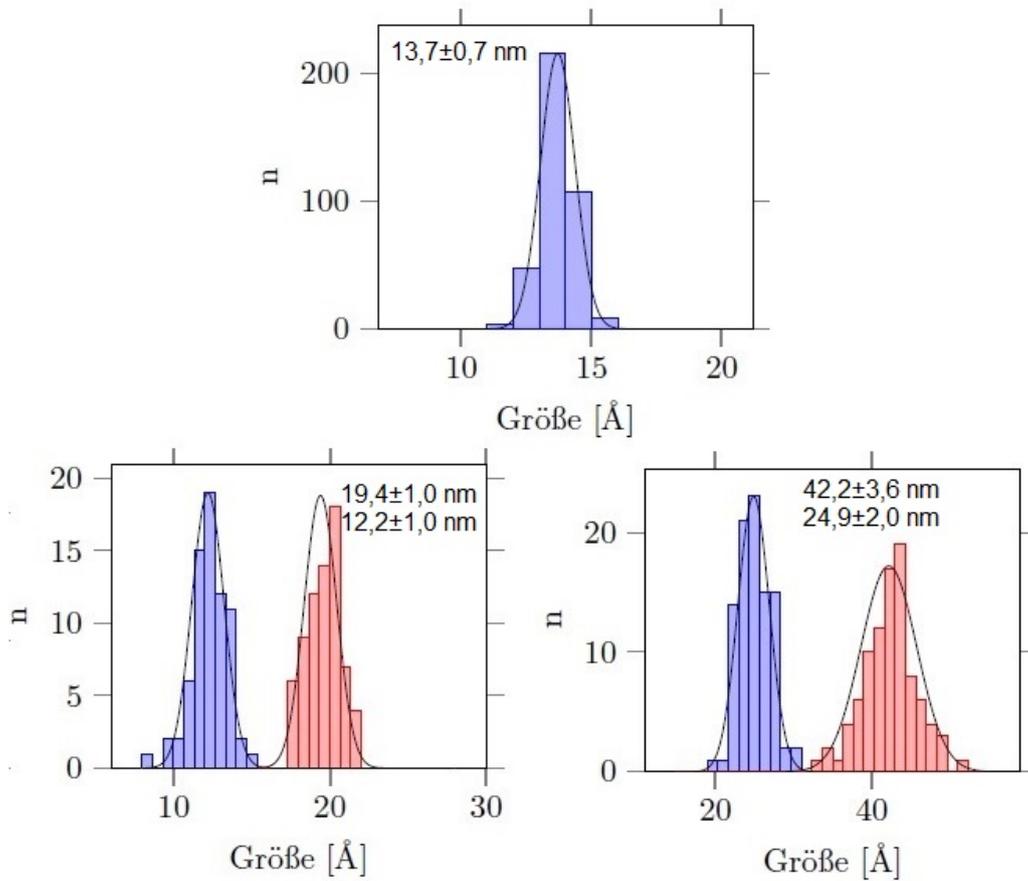
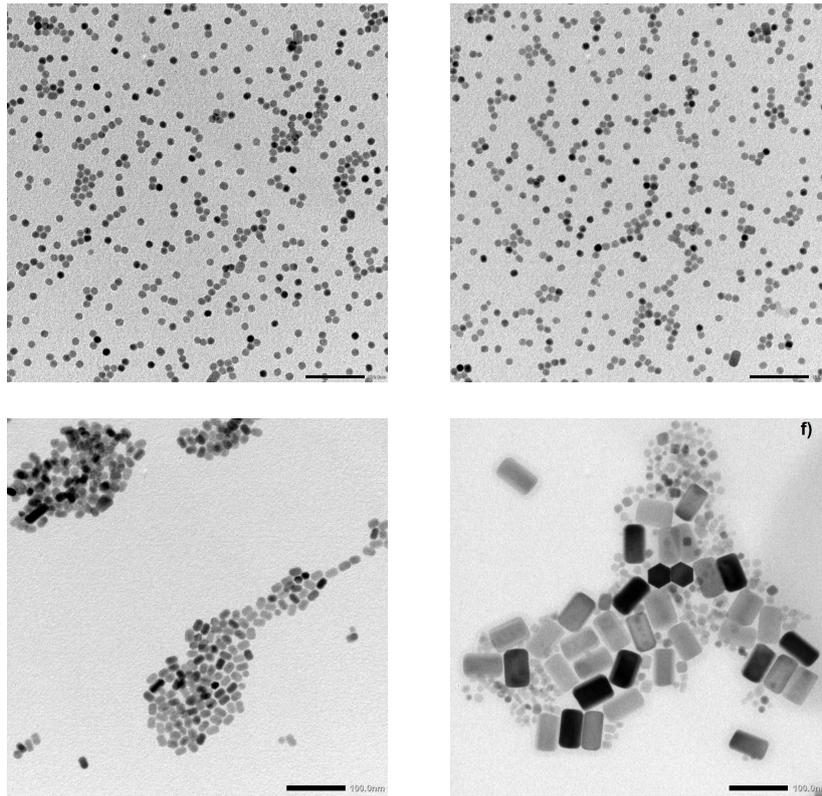


Abbildung 4.8: TEM-Aufnahmen und die daraus bestimmte Teilchengrößenverteilung Teilchengrößenverteilung der β - $\text{Na}_{1,5-x}\text{Sr}_x\text{Eu}_{1,5-x}\text{F}_6$ -Nanopartikel mit $x = 0,8$ (oben, Partikelgrößenverteilung aus zwei TEM-Aufnahmen bestimmt), $x = 0,9$ (unten links) und $x = 1$ (unten rechts). Für die elongierten Partikel ist die Länge in rot und die Partikelbreite in blau dargestellt.

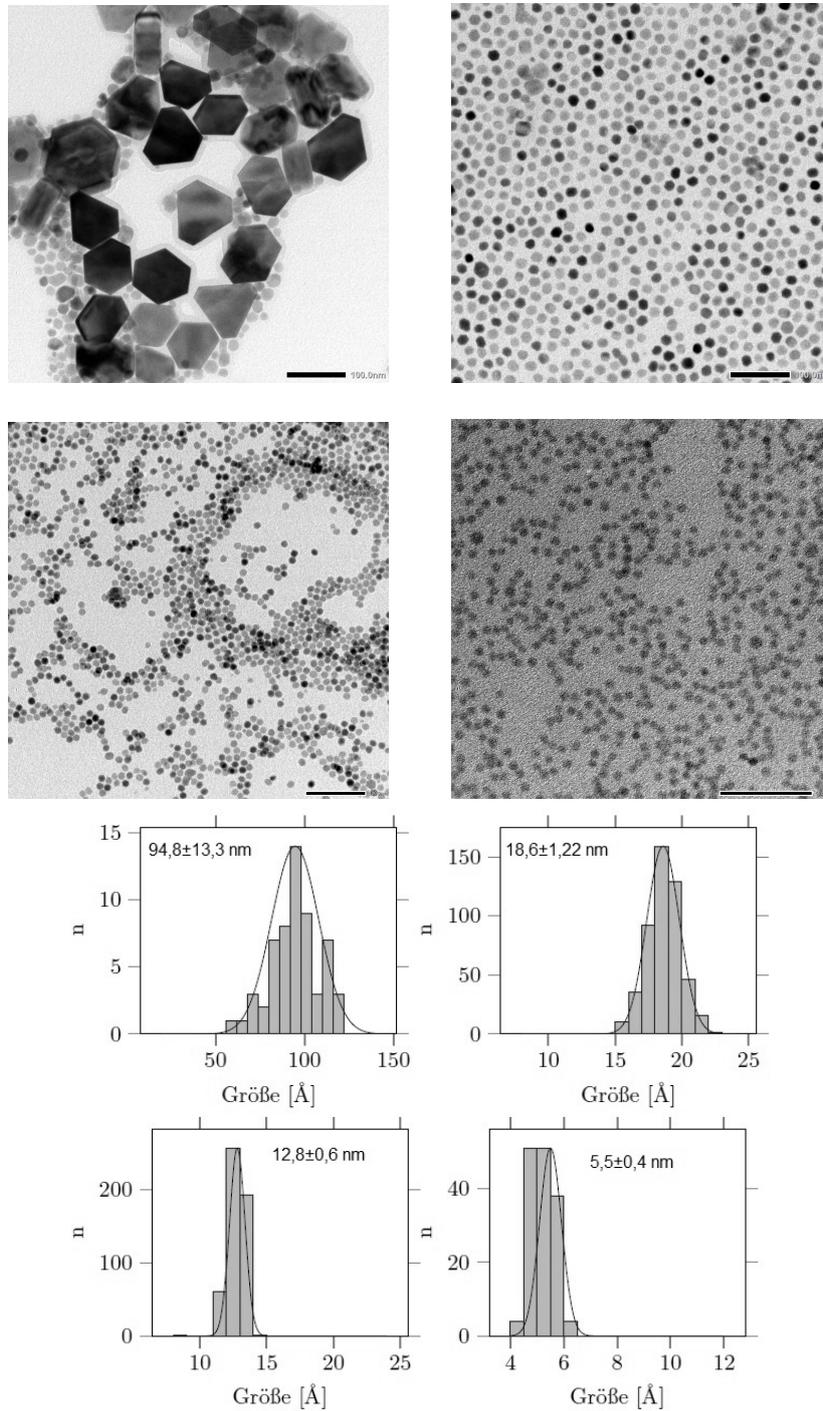


Abbildung 4.9: TEM-Aufnahmen und die daraus bestimmte Teilchengrößenverteilung der β - $\text{Na}_{1,25}\text{Sr}_{0,5}\text{RE}_{1,25}\text{F}_6$ -Nanopartikel mit RE = Ho (oben links), RE = Dy (oben rechts), RE = Tb (unten links) und RE = Sm (unten rechts).

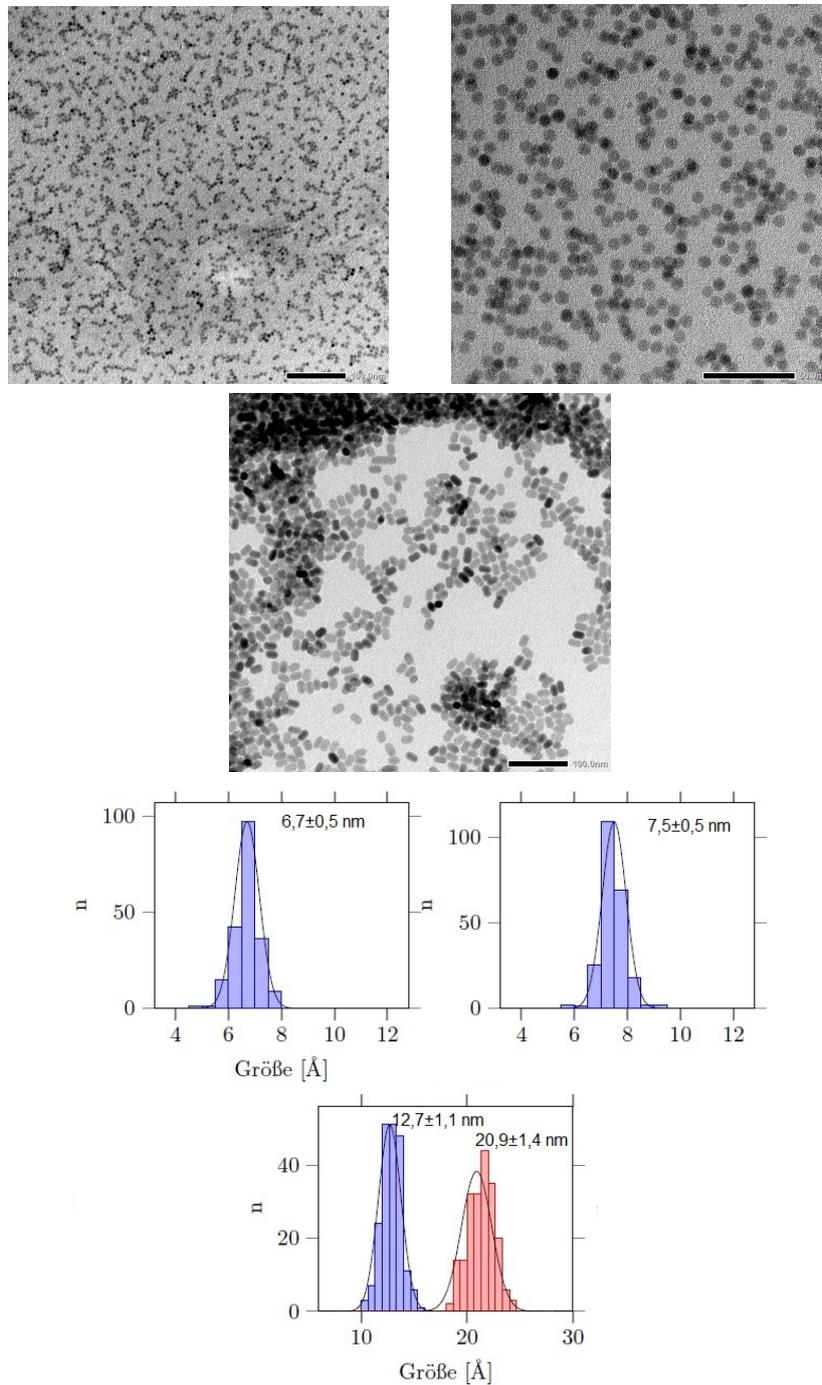


Abbildung 4.10: TEM-Aufnahmen und die daraus bestimmte Teilchengrößenverteilung der β - $\text{Na}_{1,25}\text{Sr}_{0,5}\text{RE}_{1,25}\text{F}_6$ -Nanopartikel mit RE = Nd (oben links), RE = Pr (oben rechts) und RE = Ce (unten). Für die elongierten Partikel ist die Länge in rot und die Partikelbreite in blau dargestellt.

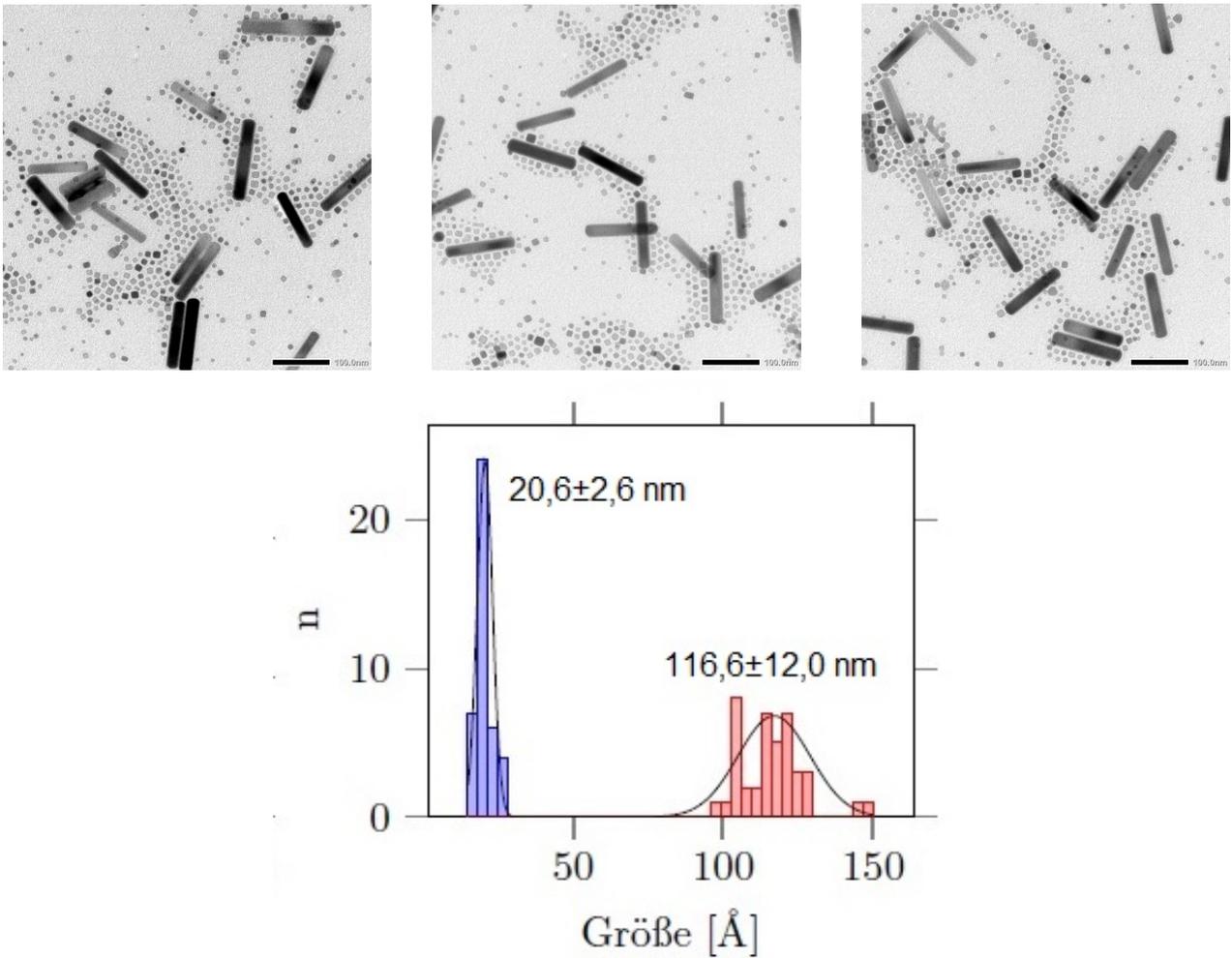


Abbildung 4.11: TEM-Aufnahmen und die daraus bestimmte Teilchengrößenverteilung der β - $\text{Na}_{1,25}\text{Sr}_{0,5}\text{La}_{1,25}\text{F}_6$ -Nanopartikel. Die Länge der Partikel ist in rot und die Partikelbreite in blau dargestellt. Aufgrund der geringen Anzahl an Partikeln der β -Phase wurden die Partikelgrößenverteilung über drei TEM-Bilder aufsummiert.

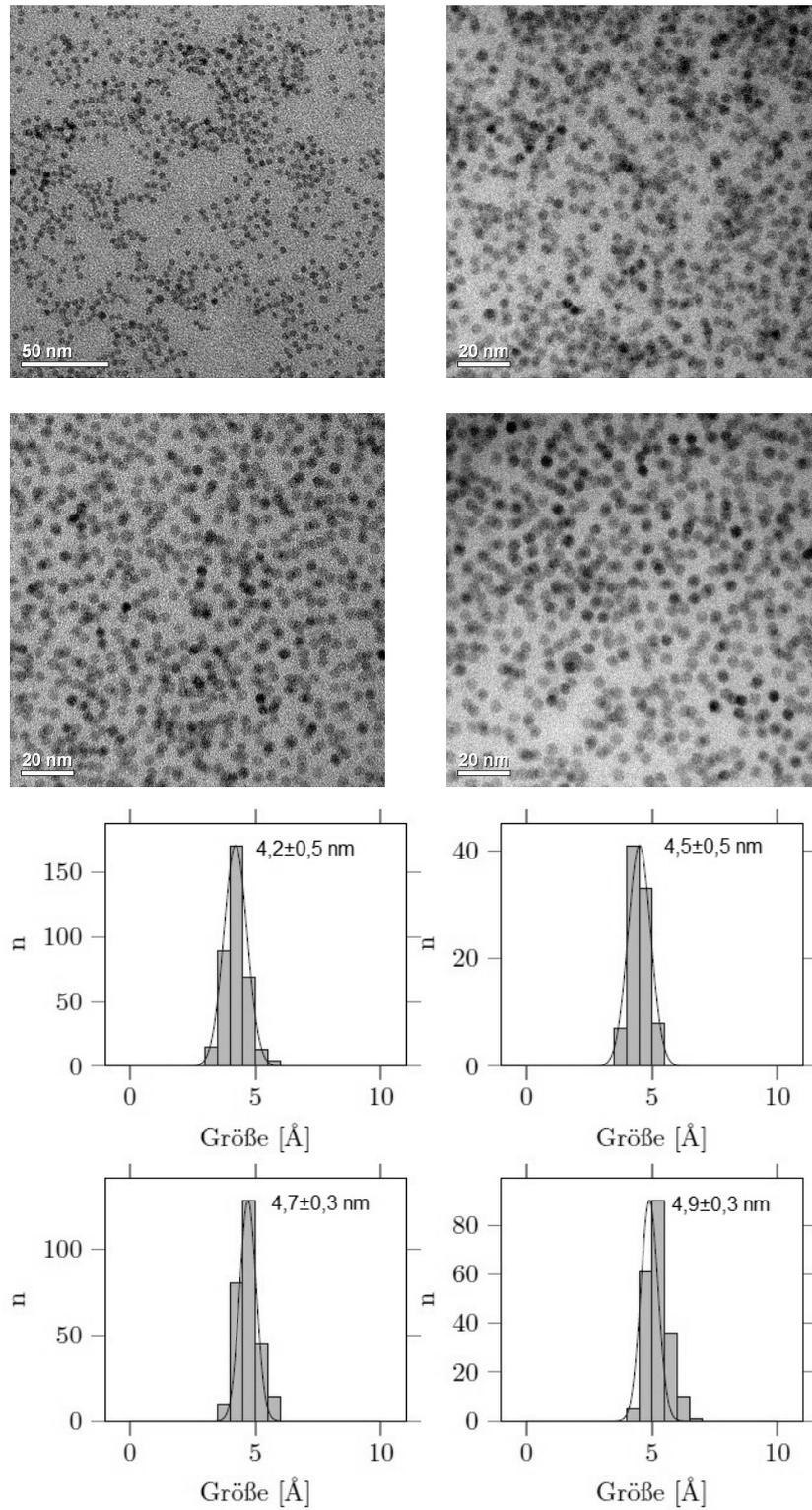


Abbildung 4.12: TEM-Aufnahmen und die daraus bestimmte Teilchengrößenverteilung der β - $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Ca}_x\text{Gd}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel mit $x = 0,15$ (oben links), $x = 0,25$ (oben rechts), $x = 0,35$ (unten links) und $x = 0,43$ (unten rechts).

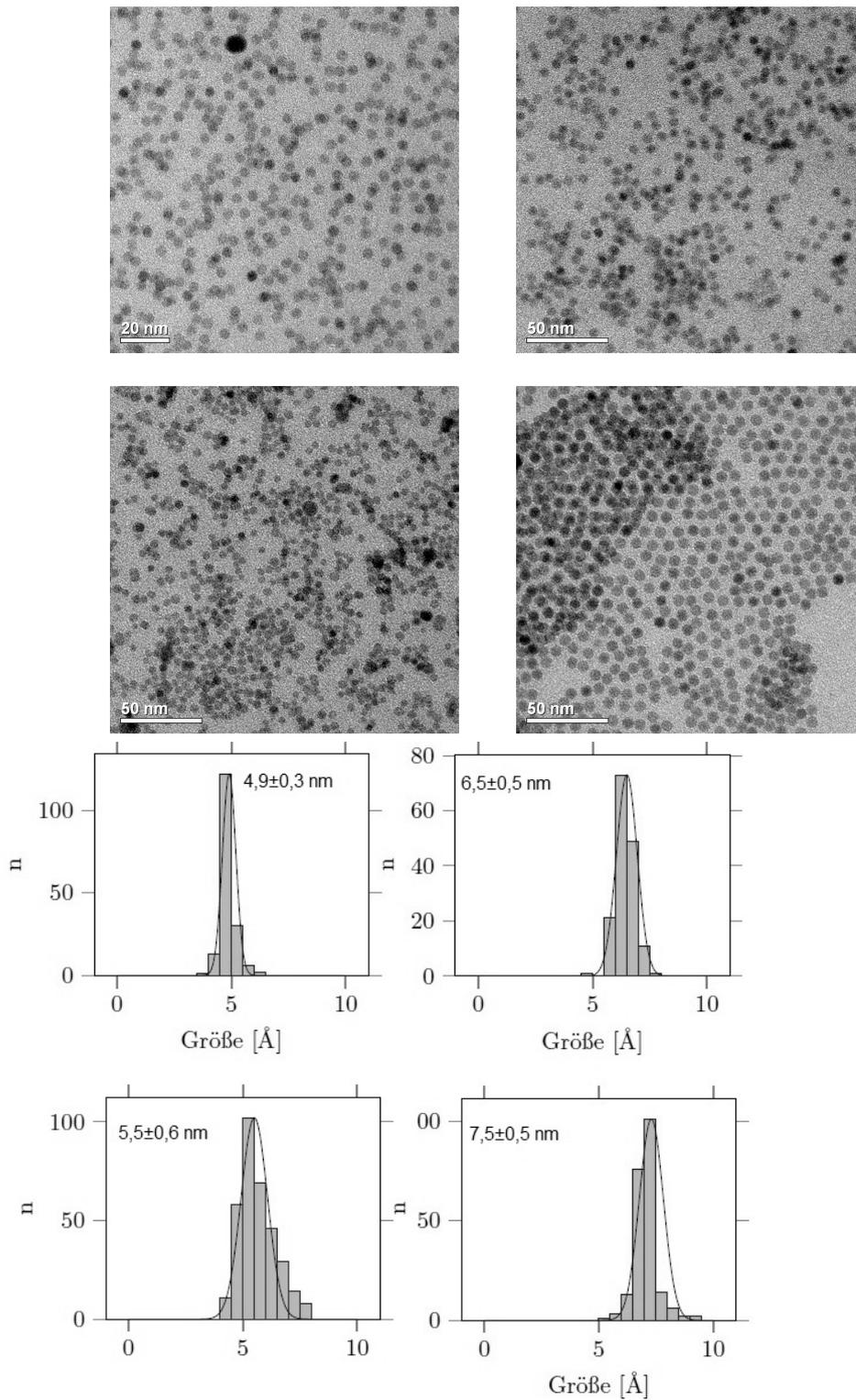


Abbildung 4.13: TEM-Aufnahmen und die daraus bestimmte Teilchengrößenverteilung der β - $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Ca}_x\text{Gd}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel $x = 0,5$ (oben links), $x = 0,6$ (oben rechts), $x = 0,67$ (unten links) und $x = 0,86$ (unten rechts).

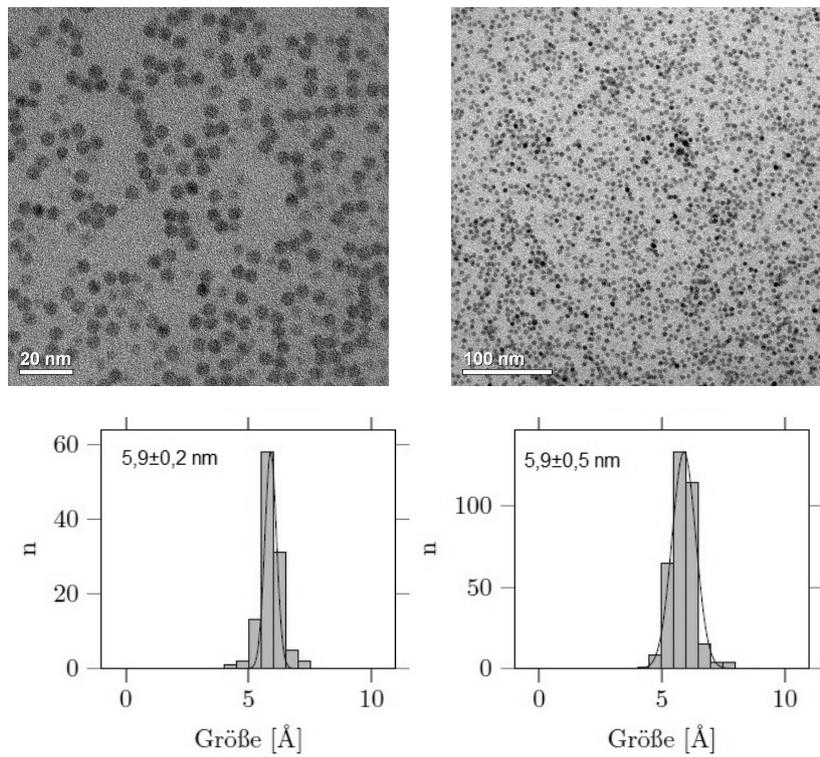


Abbildung 4.14: TEM-Aufnahmen und die daraus bestimmte Teilchengrößenverteilung der $\beta\text{-Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Ca}_x\text{Gd}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel $x = 0,92$ (links) und $x = 1$ (rechts).

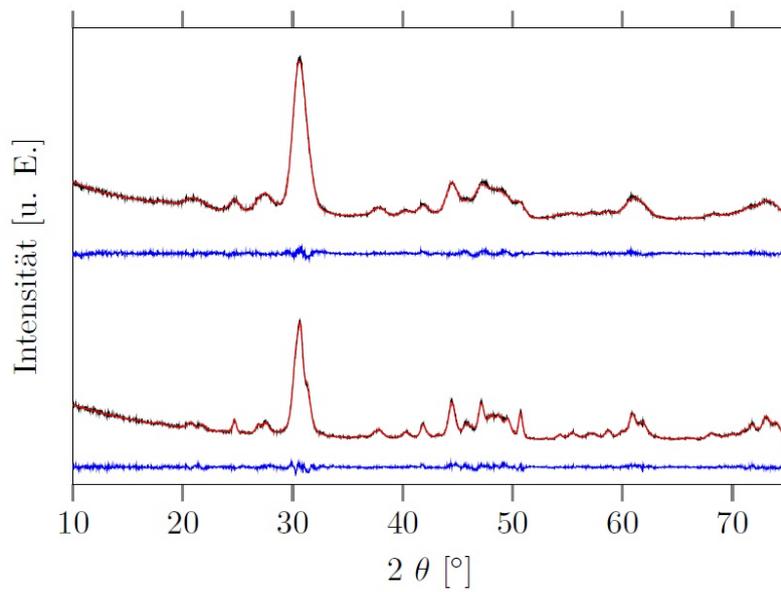


Abbildung 4.15: Röntgenpulverdiffraktogramm (schwarz), berechnetes Diffraktogramm nach der Rietveld-Anpassung (rot) und Residuum (blau) der $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ -Nanopartikel bei stöchiometrischer Menge an Phosphat und Chlorid (oben) und zehnfachem Chloridüberschuss (unten).

Probennummer	JW357	JW373
Material	$\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ stöchiometrisch	$\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ 10 Cl
berechnete Größe [nm]	7,8	10,5x14,3
Gitterparameter a/b [Å]	9,87307	9,87615
Gitterparameter c [Å]	7,20641	7,19570
Anzahl angepasster Parameter	30	30
χ^2	1,93	1,97

Abbildung 4.16: Eckdaten der Rietveld-Anpassungen in Abbildung 4.15

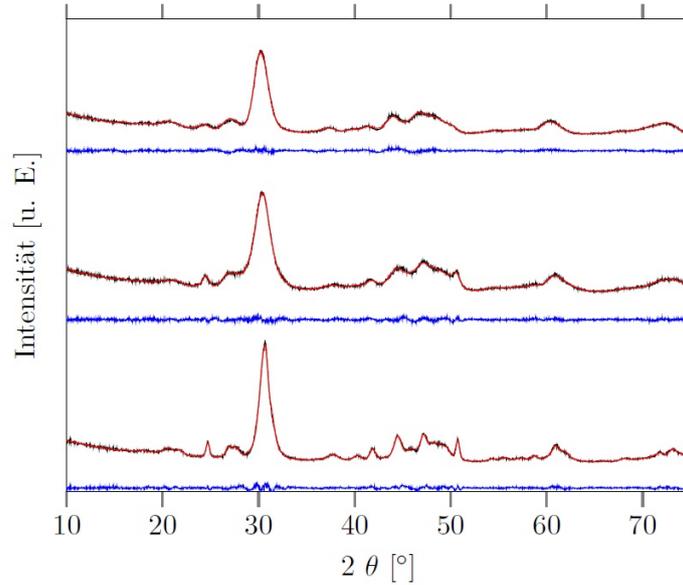


Abbildung 4.17: Röntgenpulverdiffraktogramm (schwarz), berechnetes Diffraktogramm nach der Rietveld-Anpassung (rot) und Residuum (blau) der $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ -Nanopartikel bei zehnpromutigem Phosphat- und Chloridunterschuss (oben) sowie mit zehnpromutigem Phosphat- und doppeltem Chloridüberschuss nach 1 min (Mitte) und 45 min (unten).

Probennummer	JW399	JW363	JW375
Material	$\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ 0,9 Cl/ PO_4	$\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ 2 Cl 1,1 PO_4	$\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ 2 Cl 1,1 PO_4
berechnete Größe [nm]	5,8	3,1x9,5	7,2x20,0
Gitterparameter a/b [Å]	9,97242	9,86769	9,87220
Gitterparameter c [Å]	7,27947	7.21032	7,19718
Anzahl angepasster Parameter	33	31	33
χ^2	2,14	1,78	2,41

Abbildung 4.18: Eckdaten der Rietveld-Anpassungen in Abbildung 4.17

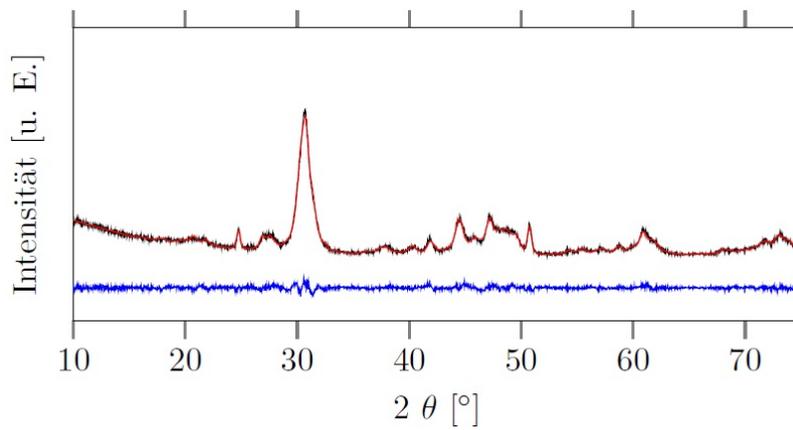


Abbildung 4.19: Röntgenpulverdiffraktogramm (schwarz), berechnetes Diffraktogramm nach der Rietveld-Anpassung (rot) und Residuum (blau) der $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$: 3% Eu^{3+} -Nanopartikel.

Probennummer	JW636
Material	$\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ 3 % Eu^{3+}
berechnete Größe [nm]	7,7x23,3
Gitterparameter a/b [Å]	9,88921
Gitterparameter c [Å]	7,19507
Anzahl angepasster Parameter	30
χ^2	1,72

Abbildung 4.20: Eckdaten der Rietveld-Anpassungen in Abbildung 4.19

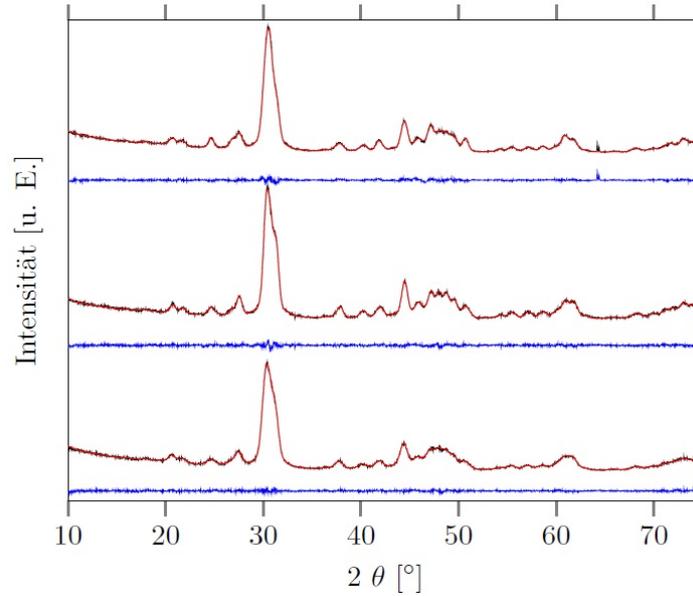


Abbildung 4.21: Röntgenpulverdiffraktogramm (schwarz), berechnetes Diffraktogramm nach der Rietveld-Anpassung (rot) und Residuum (blau) der $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}@\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$: ME-Nanopartikel mit undotierter Schale (oben), ME = Co^{2+} (Mitte) und ME = Mn^{2+} (unten).

Probennummer	JW398	JW401	JW406
Material	$\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ Kern/Schale	$\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ Kern/Schale (Co^{2+})	$\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ Kern/Schale (Mn^{2+})
berechnete Größe [nm]	9,9x13,5	13,0x8,6	9,7x7,4
Gitterparameter a/b [Å]	9,87480	9,87644	9,88927
Gitterparameter c [Å]	7,19719	7,18826	7,19871
Anzahl angepasster Parameter	33	48	33
χ^2	2,11	1,50	1,35

Abbildung 4.22: Eckdaten der Rietveld-Anpassungen in Abbildung 4.21

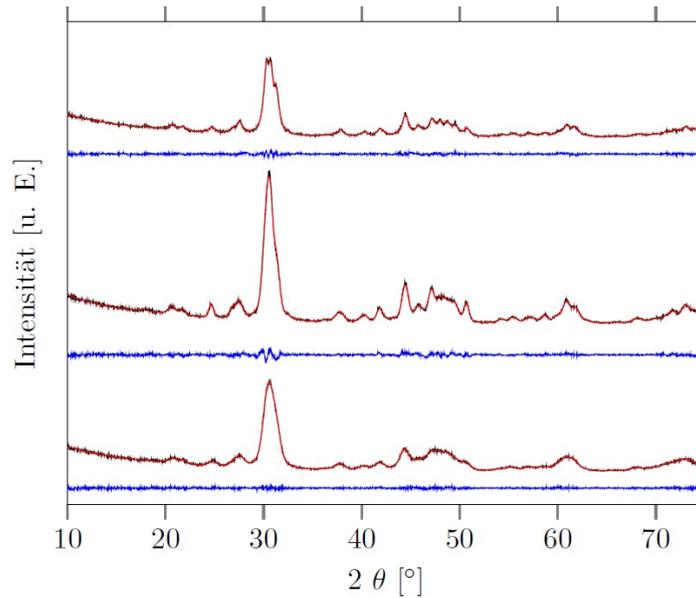


Abbildung 4.23: Röntgenpulverdiffraktogramm (schwarz), berechnetes Diffraktogramm nach der Rietveld-Anpassung (rot) und Residuum (blau) der $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}@\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$: ME-Nanopartikel mit ME = Gd^{3+} und Na^+ (oben), ME = Zn^{2+} (Mitte) und ME = Mg^{2+} (unten).

Probennummer	JW408	JW412	JW413
Material	$\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ Kern/Schale Gd^{3+}	$\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ Kern/Schale Zn^{2+}	$\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ Kern/Schale Mg^{2+}
berechnete Größe [nm]	10,9	11,5x15,0	7,6x6,5
Gitterparameter a/b [Å]	9,88551	9,87780	9,91825
Gitterparameter c [Å]	7,19334	7,20110	7,22490
Anzahl angepasster Parameter	33	48	48
χ^2	1,46	1,87	1,14

Abbildung 4.24: Eckdaten der Rietveld-Anpassungen in Abbildung 4.23

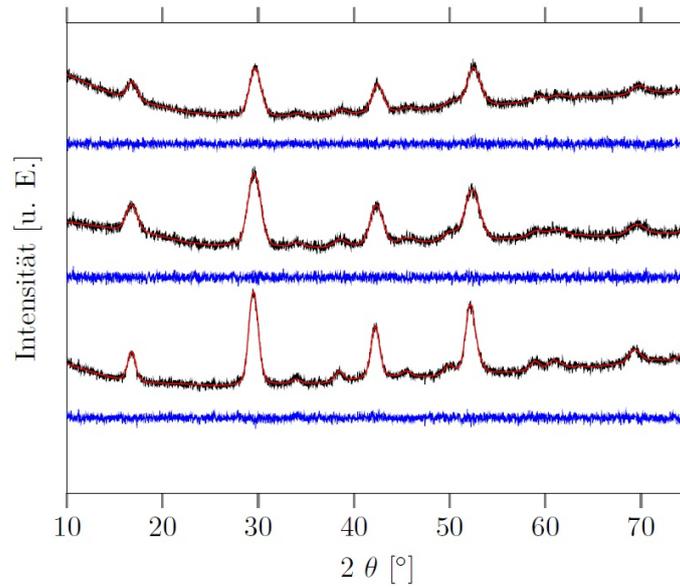


Abbildung 4.25: Röntgenpulverdiffraktogramm (schwarz), berechnetes Diffraktogramm nach der Rietveld-Anpassung (rot) und Residuum (blau) der β - $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Gd}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel mit $x = 0,2$ (oben), $x = 0,4$ (Mitte) und $x = 0,5$ (unten).

Probennummer	JW539	JW537	JW508
Material	$\beta\text{-Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Gd}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$		
	$x = 0,2$	$x = 0,4$	$x = 0,5$
berechnete Größe [nm]	6,3	6,1	7,8
Gitterparameter a/b [Å]	6,06244	6,07664	6,09244
Gitterparameter c [Å]	3,62964	3,64010	3,65314
Anzahl angepasster Parameter	30	36	30
χ^2	1,05	1,01	1,09

Abbildung 4.26: Eckdaten der Rietveld-Anpassungen in Abbildung 4.25

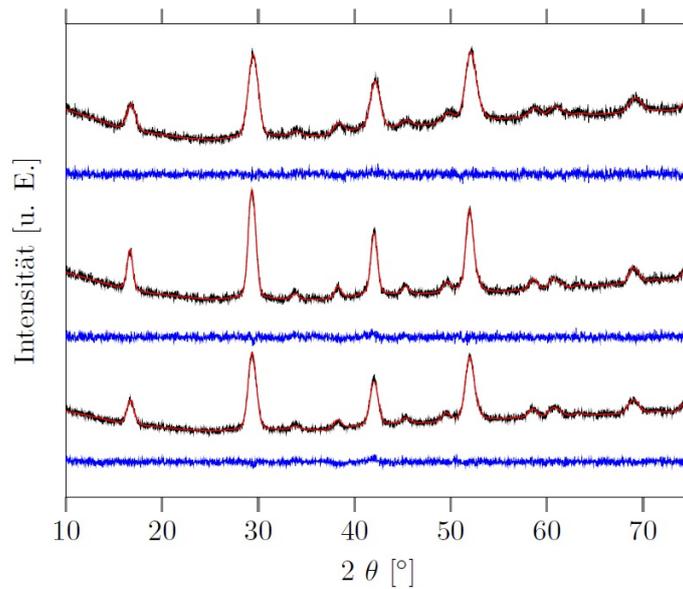


Abbildung 4.27: Röntgenpulverdiffraktogramm (schwarz), berechnetes Diffraktogramm nach der Rietveld-Anpassung (rot) und Residuum (blau) der β - $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Gd}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel mit $x = 0,6$ (oben), $x = 0,7$ (Mitte) und $x = 0,75$ (unten).

Probennummer	JW505	JW506	JW507
Material	$\beta\text{-Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Gd}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$		
	$x = 0,6$	$x = 0,7$	$x = 0,75$
berechnete Größe [nm]	7,6	10,9	9,3
Gitterparameter a/b [Å]	6,10158	6.10258	6,10967
Gitterparameter c [Å]	3,66640	3,66752	3,68078
Anzahl angepasster Parameter	30	30	30
χ^2	1,10	1,84	1,21

Abbildung 4.28: Eckdaten der Rietveld-Anpassungen in Abbildung 4.27

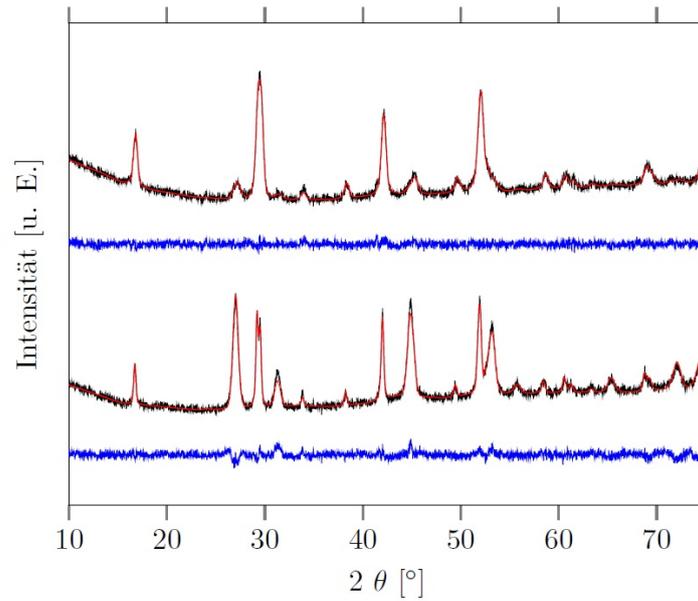


Abbildung 4.29: Röntgenpulverdiffraktogramm (schwarz), berechnetes Diffraktogramm nach der Rietveld-Anpassung (rot) und Residuum (blau) der β - $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Gd}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel mit $x = 0,8$ (oben) und $x = 1$ (unten).

Probennummer	JW509	JW512
Material	$\beta\text{-Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Gd}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ $x = 0,8$	$x = 1$
berechnete Größe [nm]	16,0	33,5
Gitterparameter a/b [Å]	6,11025	6,11516
Gitterparameter c [Å]	3,67912	3,68681
Anteil der α -Phase	4,8%	52,6 %
Anzahl angepasster Parameter	36	40
χ^2	1,38	1,72

Abbildung 4.30: Eckdaten der Rietveld-Anpassungen in Abbildung 4.29

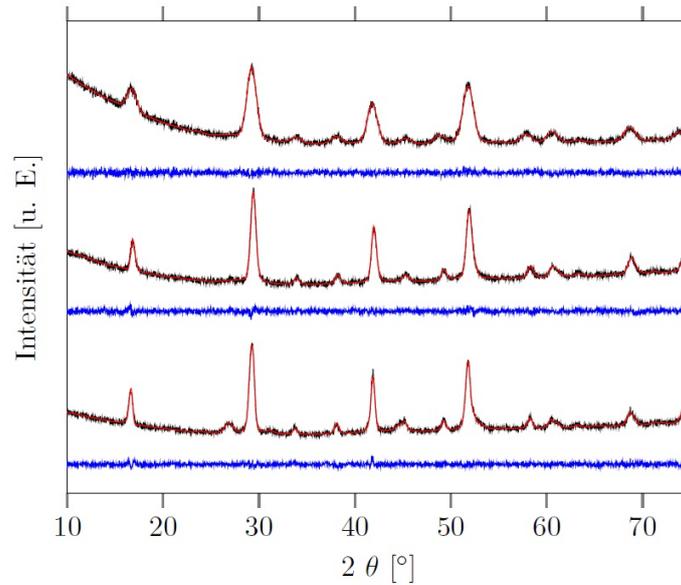


Abbildung 4.31: Röntgenpulverdiffraktogramm (schwarz), berechnetes Diffraktogramm nach der Rietveld-Anpassung (rot) und Residuum (blau) der NaCeF_4 : 25% Tb^{3+} -Kernpartikel (oben), der NaCeF_4 : 25% Tb^{3+} @ NaSrGdF_6 -Kern-Schale-Partikel (Mitte) und der $\beta\text{-Na}_{1,125}\text{Sr}_{0,75}\text{Gd}_{1,125}\text{F}_6$ @ NaSrGdF_6 -Kern-Schale-Partikel (unten).

Probennummer	JW487	JW516	JW536
Material	$\beta\text{-NaCeF}_4$ 25% Tb	$\beta\text{-NaCeF}_4$:25% Tb @ NaSrGdF_6	$\beta\text{-Na}_{1,125}\text{Sr}_{0,75}\text{Gd}_{1,125}\text{F}_6$ @ NaSrGdF_6
berechnete Größe [nm]	7,6	13,8	17,2
Gitterparameter a/b [Å]	6,11768	6,12010	6,12401
Gitterparameter c [Å]	3,73368	3,70114	3,69827
Anteil der α -Phase	-	-	5,2 %
Anzahl angepasster Parameter	33	33	39
χ^2	1,09	1,18	1,22

Abbildung 4.32: Eckdaten der Rietveld-Anpassungen in Abbildung 4.31

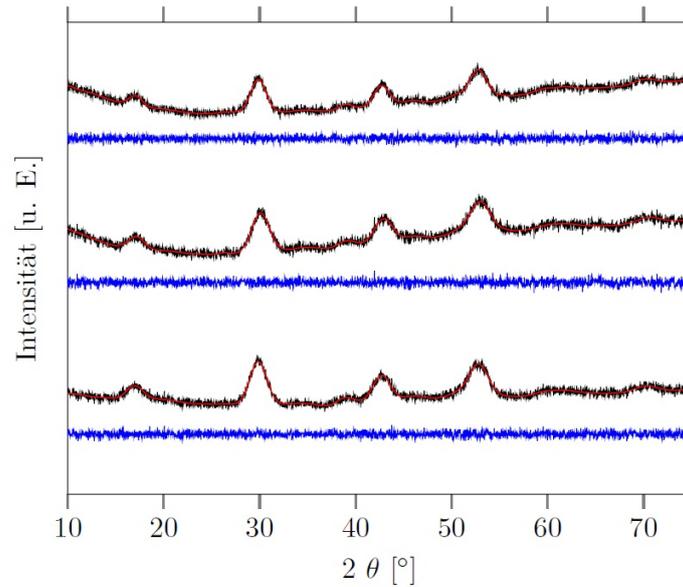


Abbildung 4.33: Röntgenpulverdiffraktogramm (schwarz), berechnetes Diffraktogramm nach der Rietveld-Anpassung (rot) und Residuum (blau) der β - $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Ca}_x\text{Gd}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel mit $x = 0,15$ (oben), $x = 0,18$ (Mitte) und $x = 0,25$ (unten).

Probennummer	JP16	JP15	JP14
Material	$\beta\text{-Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Ca}_x\text{Gd}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$		
	$x = 0,15$	$x = 0,18$	$x = 0,25$
berechnete Größe [nm]	4,7	3,9	4,1
Gitterparameter a/b [Å]	6,04125	6,02294	6,03900
Gitterparameter c [Å]	3,62206	3,59979	3,61050
Anzahl angepasster Parameter	37	37	37
χ^2	1,06	1,06	1,03

Abbildung 4.34: Eckdaten der Rietveld-Anpassungen in Abbildung 4.33

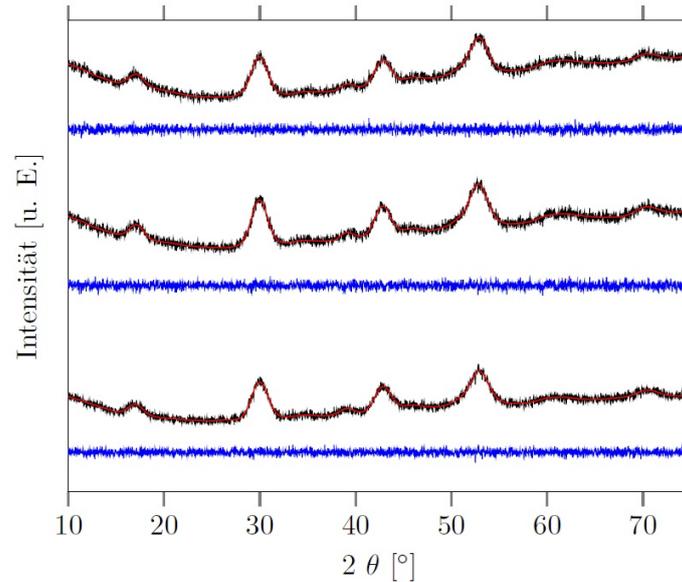


Abbildung 4.35: Röntgenpulverdiffraktogramm (schwarz), berechnetes Diffraktogramm nach der Rietveld-Anpassung (rot) und Residuum (blau) der β - $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Ca}_x\text{Gd}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel mit $x = 0,35$ (oben), $x = 0,43$ (Mitte) und $x = 0,5$ (unten).

Probennummer	JP12	JP11	JP10
Material	$\beta\text{-Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Ca}_x\text{Gd}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$		
	$x = 0,35$	$x = 0,43$	$x = 0,5$
berechnete Größe [nm]	4,5	4,6	4,4
Gitterparameter a/b [Å]	6,03297	6,03890	6,02758
Gitterparameter c [Å]	3,59678	3,60034	3,59609
Anzahl angepasster Parameter	37	37	37
χ^2	1,01	1,04	1,02

Abbildung 4.36: Eckdaten der Rietveld-Anpassungen in Abbildung 4.35

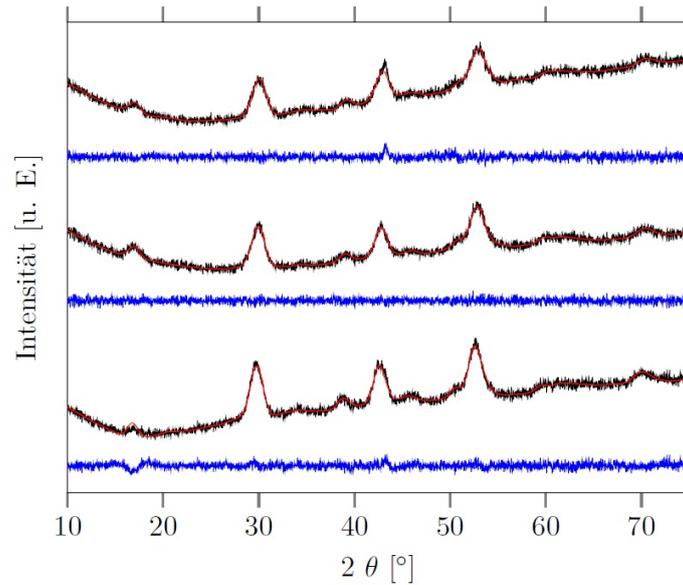


Abbildung 4.37: Röntgenpulverdiffraktogramm (schwarz), berechnetes Diffraktogramm nach der Rietveld-Anpassung (rot) und Residuum (blau) der β - $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Ca}_x\text{Gd}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel mit $x = 0,6$ (oben), $x = 0,67$ (Mitte) und $x = 0,75$ (unten).

Probennummer	JP9	JP8	JP6
Material	$\beta\text{-Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Ca}_x\text{Gd}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$		
	$x = 0,6$	$x = 0,67$	$x = 0,75$
berechnete Größe [nm]	5,8	6,1	6,3
Gitterparameter a/b [Å]	6,02771	6,03362	6,05256
Gitterparameter c [Å]	3,58093	3,59611	3,60775
Anzahl angepasster Parameter	37	37	37
χ^2	1,12	1,02	1,28

Abbildung 4.38: Eckdaten der Rietveld-Anpassungen in Abbildung 4.37

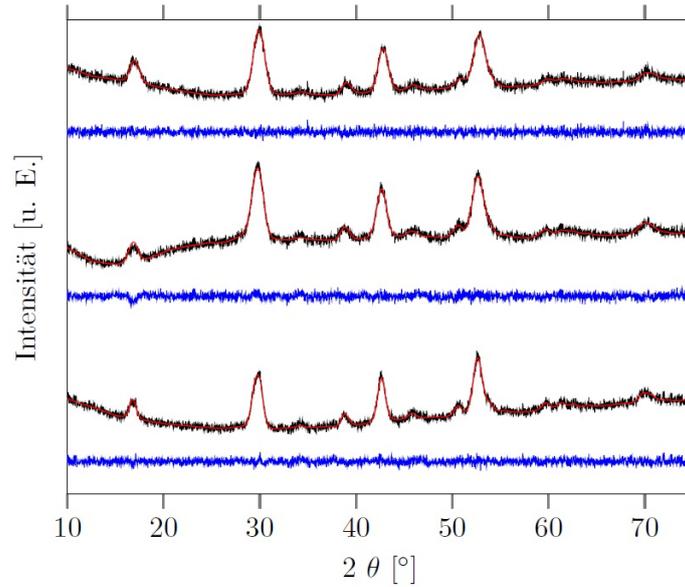


Abbildung 4.39: Röntgenpulverdiffraktogramm (schwarz), berechnetes Diffraktogramm nach der Rietveld-Anpassung (rot) und Residuum (blau) der β - $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Ca}_x\text{Gd}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel mit $x = 0,86$ (oben), $x = 0,92$ (Mitte) und $x = 1$ (unten).

Probennummer	JP5	JP4	JP3
Material	$\beta\text{-Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Ca}_x\text{Gd}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$		
	$x = 0,86$	$x = 0,92$	$x = 1$
berechnete Größe [nm]	7,2	7,4	9,3
Gitterparameter a/b [Å]	6,03151	6,04561	6,04395
Gitterparameter c [Å]	3,59368	3,60577	3,60276
Anzahl angepasster Parameter	37	37	37
χ^2	1,12	1,13	1,14

Abbildung 4.40: Eckdaten der Rietveld-Anpassungen in Abbildung 4.39

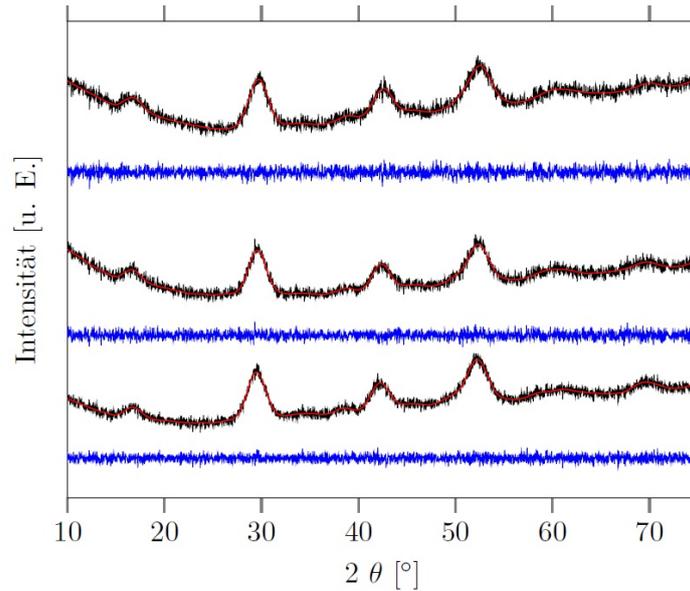


Abbildung 4.41: Röntgenpulverdiffraktogramm (schwarz), berechnetes Diffraktogramm nach der Rietveld-Anpassung (rot) und Residuum (blau) der β - $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Eu}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel mit $x = 0$ (oben), $x = 0,1$ (Mitte) und $x = 0,2$ (unten).

Probennummer	JP40	JP39	JP38
Material	$\beta\text{-Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Eu}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$		
	$x = 0$	$x = 0,1$	$x = 0,2$
berechnete Größe [nm]	3,8	4,1	3,9
Gitterparameter a/b [Å]	6,05817	6,07423	6,08474
Gitterparameter c [Å]	3,61084	3,63557	3,66976
Anzahl angepasster Parameter	37	36	36
χ^2	1,01	1,00	1,05

Abbildung 4.42: Eckdaten der Rietveld-Anpassungen in Abbildung 4.41

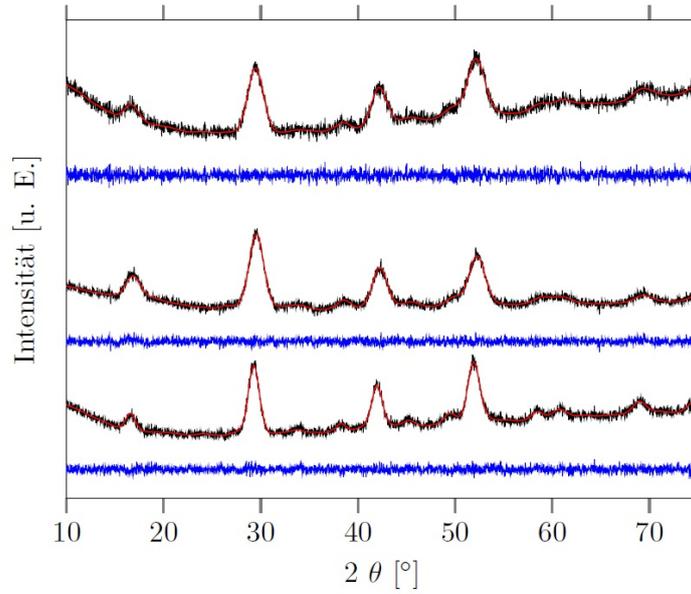


Abbildung 4.43: Röntgenpulverdiffraktogramm (schwarz), berechnetes Diffraktogramm nach der Rietveld-Anpassung (rot) und Residuum (blau) der β - $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Eu}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel mit $x = 0,3$ (oben), $x = 0,4$ (Mitte) und $x = 0,5$ (unten).

Probennummer	JP37	JP36	JP30
Material	$\beta\text{-Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Eu}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$		
	$x = 0,3$	$x = 0,4$	$x = 0,5$
berechnete Größe [nm]	4,7	5,0	6,9
Gitterparameter a/b [Å]	6,09494	6,09063	6,11638
Gitterparameter c [Å]	3,66700	3,65848	3,68161
Anzahl angepasster Parameter	36	36	36
χ^2	1,00	1,08	1,05

Abbildung 4.44: Eckdaten der Rietveld-Anpassungen in Abbildung 4.43

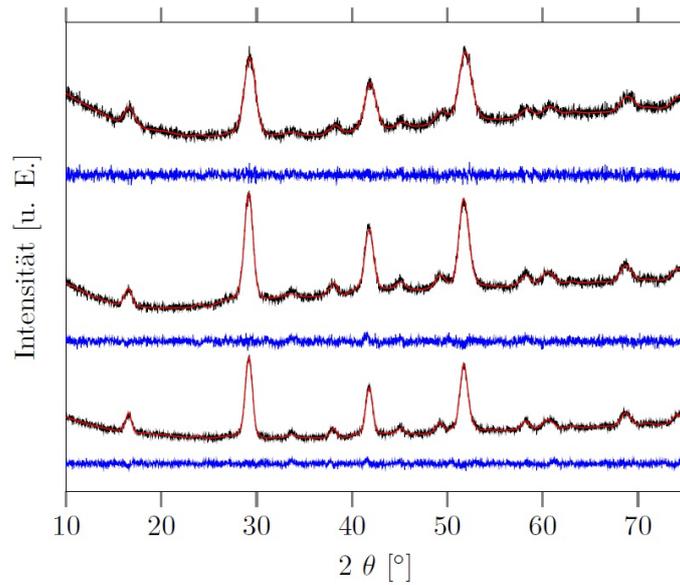


Abbildung 4.45: Röntgenpulverdiffraktogramm (schwarz), berechnetes Diffraktogramm nach der Rietveld-Anpassung (rot) und Residuum (blau) der β - $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Eu}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel mit $x = 0,6$ (oben), $x = 0,7$ (Mitte) und $x = 0,8$ (unten).

Probennummer	JP31	JP32	JP33
Material	$\beta\text{-Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Eu}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$		
	$x = 0,6$	$x = 0,7$	$x = 0,8$
berechnete Größe [nm]	6,6	8,4	10,5
Gitterparameter a/b [Å]	6,12089	6,13093	6,13094
Gitterparameter c [Å]	3,69058	3,69701	3,70021
Anzahl angepasster Parameter	36	37	37
χ^2	1,10	1,16	1,26

Abbildung 4.46: Eckdaten der Rietveld-Anpassungen in Abbildung 4.45

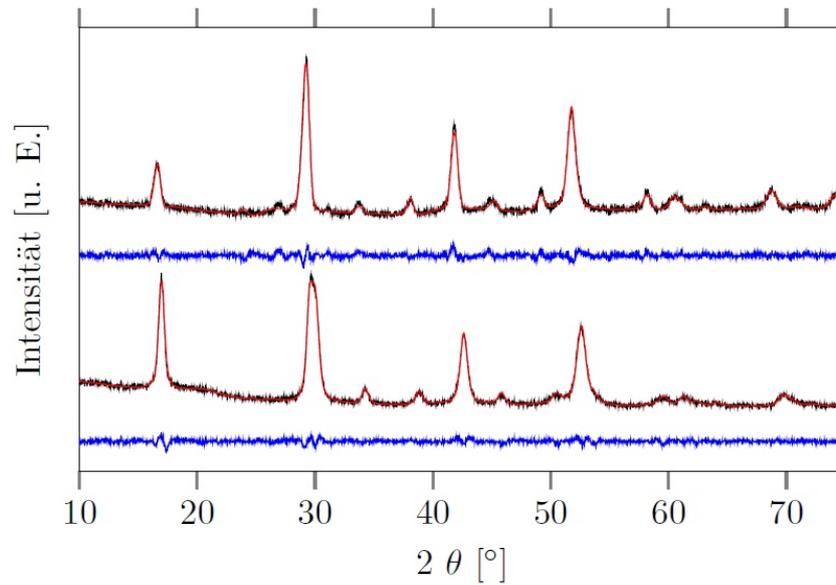


Abbildung 4.47: Röntgenpulverdiffraktogramm (schwarz), berechnetes Diffraktogramm nach der Rietveld-Anpassung (rot) und Residuum (blau) der β - $\text{Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Eu}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$ -Nanopartikel mit $x = 0,9$ (oben) und $x = 1$ (unten).

Probennummer	JP34	JP52
Material	$\beta\text{-Na}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{Sr}_x\text{Eu}_{1,5-\frac{x}{2}}\text{F}_6$	
	$x = 0,9$	$x = 1$
berechnete Größe [nm]	13,6	34,5x45,7
Gitterparameter a/b [Å]	6,12857	6,13269
Gitterparameter c [Å]	3,70429	3,70711
Anteil der α -Phase	-	43,5 %
Anzahl angepasster Parameter	37	39
χ^2	1,60	3,47

Abbildung 4.48: Eckdaten der Rietveld-Anpassungen in Abbildung 4.47

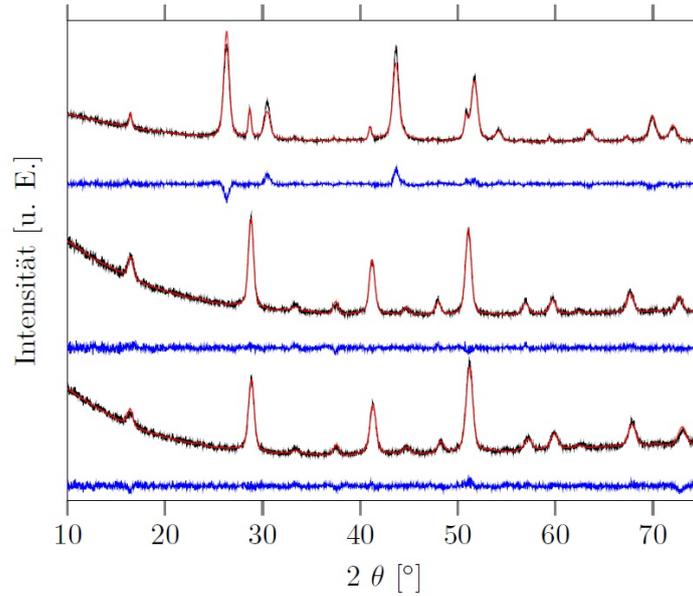


Abbildung 4.49: Röntgenpulverdiffraktogramm (schwarz), berechnetes Diffraktogramm nach der Rietveld-Anpassung (rot) und Residuum (blau) der β - $\text{Na}_{1,25}\text{Sr}_{0,5}\text{RE}_{1,25}\text{F}_6$ -Nanopartikel mit RE = La (oben), RE = Ce (Mitte) und RE = Pr (unten).

Probennummer	JP51	JP50	JP49
Material	$\beta\text{-Na}_{1,25}\text{Sr}_{0,5}\text{RE}_{1,25}\text{F}_6$		
	RE = La	RE = Ce	RE = Pr
berechnete Größe [nm]	28,4x33,6	12,8x14,7	11,8
Gitterparameter a/b [Å]	6,21321	6,19114	6,17998
Gitterparameter c [Å]	3,81841	3,79082	3,76819
Anteil der α -Phase	85,3%	-	- %
Anzahl angepasster Parameter	39	36	36
χ^2	2,91	1,21	1,32

Abbildung 4.50: Eckdaten der Rietveld-Anpassungen in Abbildung 4.49

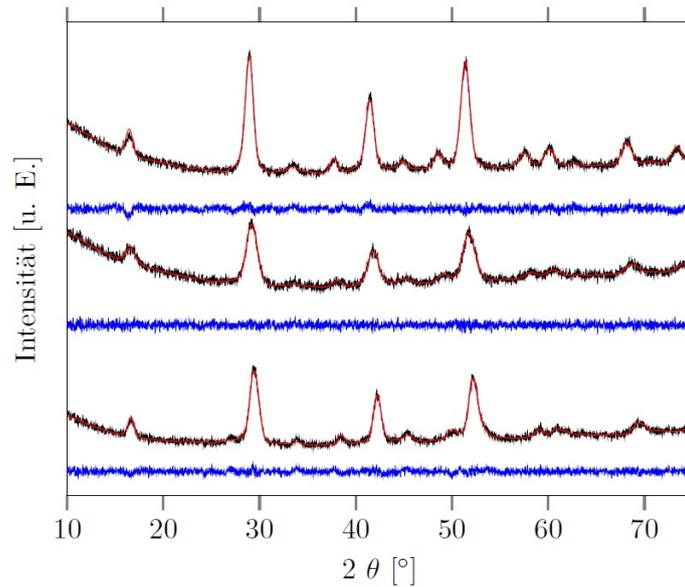


Abbildung 4.51: Röntgenpulverdiffraktogramm (schwarz), berechnetes Diffraktogramm nach der Rietveld-Anpassung (rot) und Residuum (blau) der β - $\text{Na}_{1,25}\text{Sr}_{0,5}\text{RE}_{1,25}\text{F}_6$ -Nanopartikel mit RE = Nd (oben), RE = Sm (Mitte) und RE = Tb (unten).

Probennummer	JP48	JP47	JP44
Material		$\beta\text{-Na}_{1,25}\text{Sr}_{0,5}\text{RE}_{1,25}\text{F}_6$	
	RE = Nd	RE = Sm	RE = Tb
berechnete Größe [nm]	8,8	6,6	9,0
Gitterparameter a/b [Å]	6,16275	6,13171	6,08294
Gitterparameter c [Å]	3,74556	3,70203	3,64100
Anzahl angepasster Parameter	36	36	36
χ^2	1,41	1,13	1,22

Abbildung 4.52: Eckdaten der Rietveld-Anpassungen in Abbildung 4.51

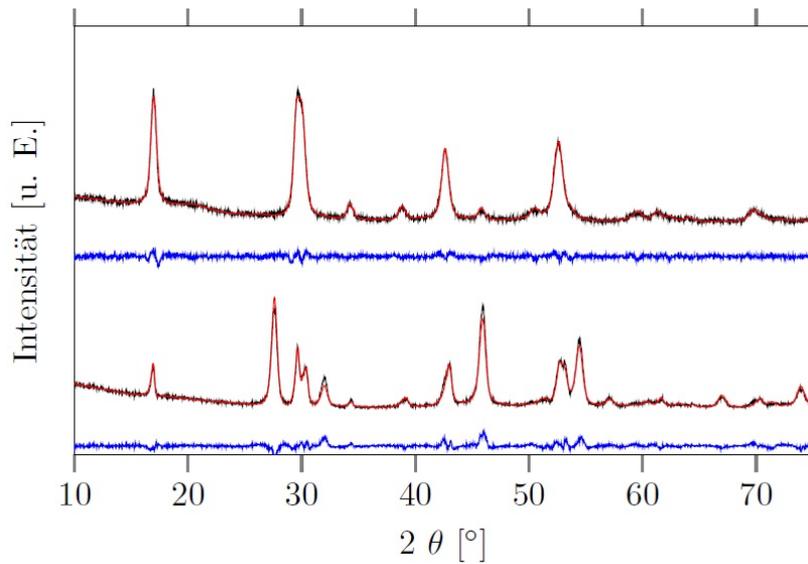


Abbildung 4.53: Röntgenpulverdiffraktogramm (schwarz), berechnetes Diffraktogramm nach der Rietveld-Anpassung (rot) und Residuum (blau) der β - $\text{Na}_{1,25}\text{Sr}_{0,5}\text{RE}_{1,25}\text{F}_6$ -Nanopartikel mit RE = Dy (oben) und RE = Ho (unten).

Probennummer	JP45	JP46
Material	$\beta\text{-Na}_{1,25}\text{Sr}_{0,5}\text{RE}_{1,25}\text{F}_6$	
	RE = Dy	RE = Ho
berechnete Größe [nm]	11,2	12,8
Gitterparameter a/b [Å]	6,05259	6,01850
Gitterparameter c [Å]	3,61678	3,56036
Anteil der α -Phase	-	52,0 %
Anzahl angepasster Parameter	36	39
χ^2	1,71	4,74

Abbildung 4.54: Eckdaten der Rietveld-Anpassungen in Abbildung 4.53

Danksagung

Diese Arbeit konnte nur durch die tatkräftige Unterstützung einer ganzen Reihe von Personen verwirklicht werden, bei denen ich mich von Herzen bedanken möchte:

Allen voran möchte ich Prof. Dr. Markus Haase danken, dafür dass er diese Arbeit ermöglicht hat, mir stets mit guten Ratschlägen und Ideen zur Seite stand und mir viele Freiheiten bei meiner Arbeit gelassen hat.

Prof. Dr. Uwe Beginn möchte ich für seinen Einsatz als Zweitgutachter danken.

Ich möchte auch meinen Kollegen und Weggefährten danken: Dr. Christian Homann, von dem ich von der Chemie bis zur Filmkunst viel lernen konnte, Dr. Jacqueline Czerny, Philipp Rissiek und Dennis Schöpfer, die während unserer gemeinsamen Zeit zu guten Freunden geworden sind, Dr. Frederike Carl für die gute Gesellschaft im Büro sowie Dr. Sara Espinoza und Jonas Klein.

Meinen Master- bzw. Bachelorandinnen Jennifer Pader und Regina Fromm danke ich für die angenehme und produktive Zusammenarbeit.

Ein großer Dank gilt auch Henning Eickmeier für die Messung meiner zahlreichen TEM-Proben und Marianne Gather-Steckhan, die allen technischen Schwierigkeiten zum Trotz die vielen XRF-Messungen durchführen konnte.

Allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe AC I möchte ich für die stets angenehme Arbeitsatmosphäre danken, vor allem Dr. Ulrich Wahlbrink, Dr. Karsten Kömpe, Kerstin Rücker und Anna Hodge, aber auch allen anderen, die kürzer oder länger mit dabei waren.

Ich möchte meiner Familie und meinen Freunden für die glückliche Zeit abseits der Arbeit danken. Ganz besonders möchte ich meiner Freundin Nele danken, die mich stets unterstützt und vielleicht auch dazu angetrieben hat, diese Arbeit jetzt endlich zu vollenden.

Ich möchte diese Arbeit aber auch meiner Oma Christel und meinem Opa Günter widmen, von denen ich mich in diesem allerletzten Jahr meiner Promotion leider zu früh verabschieden musste.