

**Untersuchungen zum Aufbau von
NaEuF₄/NaGdF₄-Kern/Schale-
Nanopartikeln mittels
spektroskopischer Methoden**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

im Fachbereich Biologie/Chemie
der Universität Osnabrück

vorgelegt von

Simon Dühren

geb. 04.04.1987 in Osnabrück

Osnabrück, Dezember 2015

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 2011 bis Dezember 2015 am Institut für Chemie neuer Materialien der Universität Osnabrück in der Arbeitsgruppe Anorganische Chemie 1 (Materialforschung) unter der Leitung von Prof. Dr. Markus Haase durchgeführt.

Teilergebnisse dieser Arbeit wurden bzw. werden in folgenden Artikeln vorab publiziert:

1. Dühren, S.; Rinkel, T.; Haase, M. Size Control of Nearly Monodisperse β -NaGdF₄ Particles Prepared from Small α -NaGdF₄ Nanocrystals. *Chemistry of Materials* **2015**, 27 (11), 4033-4039, DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b01013
2. Dühren, S.; Haase, M. Study on the Intermixing of Core and Shell in NaEuF₄/NaGdF₄ Core/Shell Nanocrystals. *Chemistry of Materials* **2015**, *accepted*, DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b03846.

Gutachter der Dissertationsschrift:

1. Gutachter: Prof. Dr. Markus Haase
Anorganische Chemie 1 - Materialforschung
2. Gutachter: Prof. Dr. Lorenz Walder
Organische Chemie 2 - Molekulare Elektrochemie

Universität Osnabrück
Fachbereich Biologie/Chemie
Institut für Chemie neuer Materialien

„Wer den Kern sucht, muss die Schale brechen.“

Erasmus von Rotterdam

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	vii
Kurzfassung	ix
Abstract	xi
1. Einleitung	1
1.1. Natriumseltenerdfluorid-Nanopartikel	1
1.2. Eigenschaften von Kern/Schale-Nanopartikeln	3
1.3. Motivation und Zielsetzung	5
2. Theoretische Grundlagen	7
2.1. Synthese einheitlicher Nanopartikel in Lösung	7
2.2. Lumineszenz von Eu^{3+} -dotierten NaGdF_4 -Nanopartikeln	13
2.3. Sensibilisierung von Lanthanoidionen	16
3. Synthese- und Analysemethoden	19
3.1. Synthesemethoden	19
3.1.1. Herstellung von Ausgangsstoffen	19
3.1.2. Syntheseapparatur für die Herstellung der Nanopartikel	20
3.1.3. Synthese kleiner NaREF_4 -Vorläuferpartikel	21
3.1.4. Synthese von monodispersen β - NaREF_4 -Nanopartikeln unter Verwendung von α -Vorläuferpartikeln	23
3.1.5. Synthese von $\text{NaEuF}_4/\text{NaGdF}_4$ -Kern/Schale-Nanopartikeln	25
3.1.6. Sensibilisierung der NaREF_4 -Partikel durch Ligandenaustausch	27
3.2. Analysemethoden	28
3.2.1. Röntgenpulverdiffraktometrie	28
3.2.2. Transmissionselektronenmikroskopie	29
3.2.3. Fluoreszenzspektroskopie	30
3.2.4. UV/Vis-Spektroskopie	31
3.2.5. Röntgenfluoreszenzanalyse	32
3.2.6. Thermogravimetrie	32

4. Ergebnisse und Diskussion	33
4.1. Synthese monodisperser β -NaREF ₄ -Nanopartikel aus kristallinen Vorläuferpartikeln	33
4.1.1. Größenkontrollierte Synthese von monodispersen β -NaGdF ₄ -Nanopartikeln	34
4.2. Synthese von NaEuF ₄ /NaGdF ₄ -Kern/Schale-Nanopartikeln	46
4.3. Untersuchungen zum Aufbau der NaEuF ₄ /NaGdF ₄ -Kern/Schale-Nanopartikel mit Hilfe der Eu ³⁺ -Lumineszenzspektroskopie	56
4.4. Oberflächenanalyse der NaEuF ₄ /NaGdF ₄ -Kern/Schale-Nanopartikel durch Einsatz von Eu ³⁺ -sensibilisierenden Liganden	69
4.4.1. Eu ³⁺ -Sensibilisierung von NaEuF ₄ -Nanokristallen mit unterschiedlichen FRET-Liganden	69
4.4.2. Zeitabhängige Messung des Ligandenaustausches an der Oberfläche von NaEuF ₄ -Nanopartikeln	73
4.4.3. Quantifizierung der Eu ³⁺ -Ionen an der Oberfläche der Kern/Schale-Nanopartikel durch 2-NA-Sensibilisierung	77
4.5. Abschließende Diskussion über den Aufbau der NaEuF ₄ /NaGdF ₄ -Kern/Schale-Nanopartikel	83
5. Zusammenfassung und Ausblick	87
6. Literatur	91
A. Anhang	101
Tabellenverzeichnis	127
Abbildungsverzeichnis	129
Erklärung	143
Danksagung	145
Lebenslauf	147

Abkürzungsverzeichnis

α	kubische Kristallphase von NaREF ₄
β	hexagonale Kristallphase von NaREF ₄
Abs	Absorption
bzw.	beziehungsweise
cps	counts per second
d	Tag
d.h.	das heißt
et al.	und andere (lat.: et alii)
FRET	Förster-Resonanzenergietransfer
Gew-%	Gewichtsprozent
h	Stunde
Int.	Intensität
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
λ	Wellenlänge
λ_{em}	Emissionswellenlänge
λ_{exc}	Anregungswellenlänge
λ_{max}	Wellenlängenmaximum
Ln ³⁺	dreiwertiges Lanthanoidion
MEK	Methylethylketon
NaREF ₄	Natriumseltenerdfluorid
NP	Nanopartikel
RE	rare earth / Seltene Erden
s.(o.)	siehe (oben)
sog.	sogenannte
T	Temperatur
TEM	Transmissionselektronenmikroskop(ie)
TMAF	Tetramethylammoniumfluorid-Tetrahydrat
XRD	Röntgenpulverdiffraktogramm /-diffraktometrie
XRF	Röntgenfluoreszenzanalyse
U/min	Umdrehungen pro Minute
UV	ultraviolett
vgl.	vergleiche
Vol-%	Volumenprozent
w.E.	willkürliche Einheit
z.B.	zum Beispiel

Kurzfassung

Nanopartikel aus Natriumseltenerdfluoriden (NaREF_4) erlangen aufgrund ihrer besonderen optischen und magnetischen Eigenschaften zunehmend Beachtung im Bereich der Lebenswissenschaften und bei optoelektronischen Anwendungen. Einige NaREF_4 -Materialien wie z.B. NaYF_4 , NaGdF_4 und NaLuF_4 sind geeignete Wirtsgitter für eine Dotierung mit Seltenerdelementen wie z.B. Eu^{3+} , Tb^{3+} , Nd^{3+} , Pr^{3+} und Er^{3+} , die Lumineszenzübergänge im sichtbaren Bereich aufweisen. Um NaREF_4 -Nanopartikel mit hoher Lumineszenzquantenausbeute zu erhalten oder um multifunktionale Nanomaterialien herzustellen, können über einen Kern/Schale-Aufbau mehrere Materialien innerhalb eines Partikels vereint werden. Bislang wurde jedoch nur in wenigen Studien der Kern/Schale-Aufbau von NaREF_4 -Nanopartikeln detailliert untersucht und die meisten dieser Studien basierten auf elektronenmikroskopischen Analysemethoden. Vor diesem Hintergrund wurde im Rahmen dieser Arbeit der Syntheseverlauf von nahezu monodispersen $\text{NaEuF}_4/\text{NaGdF}_4$ -Kern/Schale-Nanopartikeln als Modellsystem untersucht, wobei zur Herstellung der Partikel zwei verschiedene Synthesemethoden verwendet wurden. Neben Untersuchungen durch Röntgendiffraktometrie und Transmissionselektronenmikroskopie wurden zusätzlich Methoden der optischen Spektroskopie eingesetzt, mit denen eine quantitative Bestimmung der Durchmischung zwischen dem Eu^{3+} -haltigen Kern und der Gd^{3+} -haltigen Schale innerhalb des Nanopartikels möglich war. Durch den Einsatz spezieller, sensibilisierender Oberflächenliganden konnte zudem der Eu^{3+} -Anteil auf der Oberfläche der Kern/Schale-Nanopartikel ermittelt werden. Obwohl beide Syntheseverfahren zu $\text{NaEuF}_4/\text{NaGdF}_4$ -Kern/Schale-Nanopartikeln führten, die in Form, Größe und Kristallstruktur sehr ähnlich waren, wurden deutliche Unterschiede in der Durchmischung von NaEuF_4 -Kern- und NaGdF_4 -Schalenmaterial sichtbar. Aus den quantitativen, spektroskopischen Untersuchungen zum Kern/Schale-Aufbau ging hervor, dass in Abhängigkeit zur verwendeten Synthesemethode unterschiedlich stark ausgeprägte Eu^{3+} -Dotierungskonzentrationen und -gradienten in der NaGdF_4 -Schale der synthetisierten Kern/Schale-Nanopartikel vorlagen.

Abstract

Nanoparticles consisting of sodium rare earth fluorides (NaREF_4) exhibit unique optical and magnetic properties and therefore gain more and more attention in life sciences and opto-electronic applications. Some NaREF_4 materials like NaYF_4 , NaGdF_4 and NaLuF_4 represent suitable host lattices for doping with rare earth elements like Eu^{3+} , Tb^{3+} , Nd^{3+} , Pr^{3+} , and Er^{3+} which show strong luminescence in the visible spectral range. To increase the quantum yield of NaREF_4 nanoparticles or to obtain multi-functional nanomaterials, particles are often prepared with a core/shell structure using different materials for the shell. The core/shell structure of NaREF_4 nanoparticles, however, has been investigated in detail in only a few studies yet, which are mostly based on advanced electron microscopy techniques.

In the work presented here, $\text{NaEuF}_4/\text{NaGdF}_4$ core/shell nanoparticles were prepared by two different synthesis methods and were used as model system to investigate in detail the core/shell structure of a NaREF_4 nanomaterial. Apart from standard X-Ray diffraction and electron microscopy techniques, optical spectroscopy methods were used to quantitatively determine the intermixing of Eu^{3+} -core and Gd^{3+} -shell material within the core/shell nanoparticles. Additionally, Eu^{3+} -sensitizing ligands were used to analyze the amount of Eu^{3+} -ions on the surface of the core/shell nanoparticles.

Although both synthesis procedures yielded nearly monodispersed $\text{NaEuF}_4/\text{NaGdF}_4$ core/shell nanoparticles of similar shape, size and crystal structure, a significant difference was observed for the intermixing of NaEuF_4 core and NaGdF_4 shell material. The quantitative, spectroscopic measurements showed that the core/shell nanoparticles consist of a Eu^{3+} -doped NaGdF_4 shell. The Eu^{3+} -concentrations in the shell were observed to depend on the synthesis method and were found to vary from the core/shell interface to the outer surface of the particles.

1. Einleitung

1.1. Natriumseltenerdfluorid-Nanopartikel

Auch wenn manchen der Begriff „Nano“ nur als abstrakte Vorsilbe bekannt ist, begegnen uns im Alltag schon viele Produkte, die nanostrukturierte bzw. nanopartikuläre Materialien enthalten. Nanopartikuläres Titandioxid in Sonnencremes z.B. kann vor schädlicher UV-Strahlung schützen, ohne dabei einen weißen Rückstand auf der Haut zu hinterlassen. Nanopartikel aus Silber zeigen antibakterielle Wirkung, die z.B. gegen schlechte Gerüche helfen können und nanostrukturierte Oberflächen von Abgaskatalysatoren in Fahrzeugen können dazu beitragen, den Anteil von umweltschädlichen Gasen zu reduzieren [1].

Nanomaterialien zeichnen sich allgemein dadurch aus, dass ihre Abmessungen in mindestens einer der drei Raumdimensionen auf einen Größenbereich von 1-100 nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) beschränkt sind. Während bei der Reduzierung der Strukturgröße in einer Raumrichtung auf den Nanometerbereich von Nanoschichten/-lagen (z.B. bei Gassensoren [2]) gesprochen wird, werden Strukturen, die in zwei Raumrichtungen nur wenige Nanometer umfassen, Nanodrähte bzw. Nanoröhren (z.B. Kohlenstoff-Nanoröhren [3]) genannt. Nanopartikel dagegen gehören zur dritten Untergruppe der Nanomaterialien und sind in ihrer Größe in allen drei Raumdimensionen auf einen Bereich von 1-100 nm beschränkt. Sie liegen damit in einem Größenbereich zwischen größeren Molekülen und Viren und besitzen im Vergleich zu größeren Partikeln eine sehr große Partikeloberfläche im Verhältnis zum Partikelvolumen. Aufgrund ihrer geringen Größe zeigen Nanopartikel besondere Eigenschaften, die zum einen durch ihr großes Oberflächen/Volumen-Verhältnis hervorgerufen werden, wie z.B. höhere Umsätze durch nanopartikuläre Katalysatoren. Zum anderen kann sich die elektronische Struktur von Nanopartikeln abhängig von ihrer Größe ändern, sodass sogenannte Quanteneffekte entstehen. Die größenabhängigen Quanteneffekte werden z.B. bei der sog. „Plasmonenbande“ von rötlich gefärbten Goldnanopartikeln oder anhand einer vergrößerten Bandlücke bei Halbleiternanopartikeln (z.B. CdSe) deutlich [4].

In den vergangenen Jahren sind zunehmend Nanopartikel aus Natriumseltenerdfluoriden (NaREF_4 ; RE: engl.: rare earth = Seltene Erden) in den Fokus der Nanopartikelforschung gerückt. Neben Scandium, Yttrium und Lanthan umfassen die Seltenen Erden auch die Reihe der Lanthanoide (Cer bis Lutetium), die als dreiwertige Ionen (Ln^{3+}) in NaREF_4 -Wirtsgittern wie NaLaF_4 , NaYF_4 und NaLuF_4 oft interessante Lumineszenzeigenschaften und teilweise magnetische Eigenschaften zeigen.

Die optischen Eigenschaften der Ln^{3+} -Ionen beruhen auf strahlenden Elektronenübergängen innerhalb der 4f-Energieniveaus und zwischen 4f- und 5d-Energieniveaus, die aufgrund der Vielzahl von 4f-Energiezuständen der Ln^{3+} -Ionen zu Emissionen vom ultravioletten bis in den nahen infraroten Spektralbereich führen [5]. Verglichen mit Lanthanoid-Chelatverbindungen, Halbleiternanopartikel und organischen Farbstoffmolekülen zeigen Ln^{3+} -haltige anorganische Materialien schmalbandige Emissionslinien, lange Lebensdauern der angeregten Zustände, hohe chemische Stabilität, geringe Toxizität und ein vermindertes Ausbleichen durch Lichteinstrahlung [6].

Die magnetischen Eigenschaften vieler Ln^{3+} -Ionen gehen auf ihre nur teilweise besetzte f-Schale zurück. Vor allem Gd^{3+} , das die höchste Anzahl an ungepaarten f-Elektronen aufweist und damit ein starkes paramagnetisches Moment besitzt, wird meist in Form von Chelat-Verbindungen als Kontrastmittel für die Magnetresonanztomographie (MRT) verwendet [7, 8].

NaREF_4 -Nanopartikel finden in den letzten Jahren aufgrund der besonderen optischen und magnetischen Eigenschaften sowie wegen der relativ geringen Toxizität vor allem im Bereich der Lebenswissenschaften viel Beachtung. Einerseits sollen Krankheiten und biologische Prozesse in Organismen durch optische Analysemethoden in Kombination mit bildgebenden Verfahren wie der Magnetresonanztomographie untersucht werden [6, 8–17]. Andererseits werden darüber hinaus bereits therapeutische Ansätze erforscht, in denen NaREF_4 -Nanopartikel als Wirkstoff- und Genlieferanten oder in photodynamischen Therapien zur Tumorbehandlung eingesetzt werden [18–21]. Aber auch in anderen Anwendungsbereichen wie z.B. als Konvertermaterial in der Photovoltaik [22, 23], als Lasermaterial [24], als Lumineszenzmaterial in Sicherheitsdruckfarben [25, 26] oder als Nanothermometer [27, 28] wird der Einsatz von NaREF_4 -Nanopartikeln untersucht.

Für einen Großteil der Anwendungen ist es wichtig, dass die NaREF_4 -Nanopartikel in „monodisperser“ Form vorliegen. Das bedeutet, dass die Partikel in Form und Größe einheitlich sind und nur eine schmale Partikelgrößenverteilung aufweisen. Die Herstellung von nahezu monodispersen NaREF_4 -Nanopartikeln ist über verschiedene Synthesemethoden in ölsäurebasierten Lösungsmitteln möglich, wie z.B. durch Kopräzipitation der entsprechenden Metallsalze [29–31], in solvothermalen [32, 33] oder mikrowellenba-

sierten Syntheseverfahren [34] oder durch die thermische Zersetzung von geeigneten Edukten [35–37]. Trotz der ähnlichen chemischen Eigenschaften der Seltenen Erden, ist die Bildung der NaREF_4 -Nanopartikel abhängig vom verwendeten Seltenerdion. Die Wahl des Seltenerdions nimmt zusammen mit den Synthesebedingungen Einfluss auf Form und Größe der Partikel, aber auch in welchem Ausmaß Partikel der kubischen α -Struktur oder der hexagonalen β -Kristallphase gebildet werden. Mai et al. haben in einer umfassenden Arbeit die Elemente der Seltenen Erden in drei Gruppen eingeteilt (s. Tabelle 1.1), abhängig von dem Wachstumsverhalten, das bei Synthese von NaREF_4 -Nanopartikeln durch Zersetzung von Metall-Trifluoracetaten in ölsäurehaltigen Lösungsmitteln beobachtet wird [35].

Tabelle 1.1. Einteilung der Seltenen Erden in drei Gruppen entsprechend dem Wachstumsverhalten von NaREF_4 -Nanopartikeln nach Mai et al. [35].

Gruppe	Seltene Erden
I	Praseodym, Neodym
II	Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium
III	Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium, Lutetium, Yttrium

Diese empirische Einteilung besagt, dass Synthesen unter gleichen Synthesebedingungen und mit Seltenen Erden aus einer Gruppe zu ähnlichen NaREF_4 -Nanopartikeln führen, während bei denselben Synthesebedingungen aber mit Seltenen Erden aus einer anderen Gruppe Partikel mit anderer Größe oder Kristallstruktur entstehen.

1.2. Eigenschaften von Kern/Schale-Nanopartikeln

Neben der Synthese von Nanopartikeln mit enger Größenverteilung werden die Forschungsanstrengungen zunehmend darauf ausgerichtet, bereits im nanoskaligen Größenbereich Materialien herzustellen, die über eine komplexere Struktur verfügen. Im Gebiet der Nanopartikel stellt die nächst komplexere Struktur ein Kern/Schale-Aufbau dar, bei dem die Partikel aus einem inneren Kern eines Materials und einer den Kern umhüllenden Schale eines anderen Materials bestehen. Auf diese Weise lassen sich die Eigenschaften von zwei verschiedenen Materialien in einem Nanopartikel vereinen. Durch eine Kern/Schale-Struktur können darüber hinaus lumineszierende NaREF_4 -Nanopartikel in vielfältiger Weise optimiert werden.

Eines der wichtigsten Ziele bei lumineszierenden NaREF_4 -Nanopartikeln besteht darin, die Lumineszenzquantenausbeute durch eine Umhüllung mit einem geeigneten Material

zu erhöhen. Bei hoch-dotierten lumineszierenden NaREF₄-Materialien kann die Energie, die nach Anregung mit einer externen Lichtquelle absorbiert wurde, über längere Distanzen von einem Dotierungsion zum nächsten transportiert werden, bevor die Energie durch Lichtemission wieder abgegeben wird. Nanopartikel besitzen, wie oben bereits angesprochen, in Relation zu ihrem Volumen eine sehr große Oberfläche, sodass bei Nanopartikeln Energie besonders schnell bis an die Partikeloberfläche transportiert wird. An der Partikeloberfläche sind zum einen meist stabilisierende, organische Moleküle gebunden und zum anderen häufig Defekte vorhanden, die die Anregungsenergien über nicht-strahlende Prozesse abbauen („löschen“). Um dies zu umgehen, wird in der Regel der aktive, lumineszierende NaREF₄-Kern mit einer „passiven“, d.h. nicht-dotierten NaREF₄ Schale (z.B. NaYF₄ oder NaGdF₄) umhüllt, damit ein Transport zur Partikeloberfläche verhindert wird und die Anregungsenergie innerhalb des aktiven Kerns verbleibt [38, 39]. Auf diese Weise konnte insbesondere die Effizienz der Lichtemission von sog. „Upconversion“ Nanopartikeln gesteigert werden, die nach Anregung durch langwelliges Licht (z.B. nah-infrarotes Licht) Emissionen von kürzerwelligem Licht (z.B. grünem Licht) zeigen [40–42]. Weitere Arbeiten verwenden eine definierte Abfolge mehrerer verschiedener NaREF₄-Schichten, um den Energietransport und die Emissionseigenschaften von Kern/Schale-Nanopartikeln gezielt einzustellen [43, 44]. In Hinblick auf einen Einsatz von NaREF₄-Nanopartikeln in den Lebenswissenschaften und der Medizin, besteht über einen Kern/Schale-Aufbau außerdem die Möglichkeit, aktive Kernmaterialien mit biokompatiblen Materialien zu umhüllen, um so eventuelle toxische Reaktionen bei Verwendung solcher Partikel in Organismen zu reduzieren. Erste Ansätze hierzu basieren auf Kern/Schale-Nanopartikeln aus NaREF₄-Kernmaterialien und Schalenmaterialien aus Siliziumdioxid [45, 46] oder Calciumfluorid [47, 48], die eine höhere Biokompatibilität als das NaREF₄-Kernmaterial aufweisen sollen.

Weiterhin können durch das Zusammenführen von verschiedenen Materialien über einen Kern/Schale-Aufbau auch multifunktionale Nanopartikel synthetisiert werden, die beispielsweise aus einem magnetischen Kern aus Eisenoxid (F₃O₄) und einer lumineszierenden NaREF₄-Schale bestehen und somit über mehrere verschiedene Nachweismethoden detektiert werden können [49, 50].

Für die Herstellung von Kern/Schale-Nanopartikeln werden in der Regel zunächst monodisperse Nanopartikel synthetisiert und aufgereinigt, die anschließend als Kernpartikel in einem zweiten Syntheseschritt über eine geeignete Methode mit dem Schalenmaterial umhüllt werden. Die Synthese vieler Kern/Schale-Nanopartikel aus NaREF₄-Materialien erfolgt in ölsäurehaltigen Lösungsmitteln bei höheren Temperaturen. Die Methoden lassen sich hinsichtlich des Ausgangsstoffes für die Schale grundsätzlich in zwei Kategorien einteilen:

Zur ersten Kategorie gehören Synthesemethoden, in denen das Schalenmaterial in molekularer Form (z.B. NaOH, NH₄F) den Kernpartikeln im Lösungsmittel zugeführt wird [10, 13] oder als gelöste molekulare Verbindungen neben den Kernpartikeln vorliegen und bei Erreichen einer bestimmten Temperatur durch eine thermische Zersetzung die nötigen Ionen für das Schalenwachstum freisetzen (z.B. Trifluoracetate) [51, 52]. Zum Aufbau von mehreren Schalen auf einem Partikel werden bei einigen Syntheseverfahren auch Kombinationen aus verschiedenen molekularen Edukten verwendet [53, 54]. In der zweiten Kategorie werden für das Schalenwachstum die Kernpartikeln gemeinsam mit kleinen, kristallinen Nanopartikeln im Lösungsmittel erhitzt. Dies führt zu einem Ostwald-Reifungsprozess, bei dem die zusätzlichen Partikel die erforderlichen Bestandteile für das Wachstum der Schale freisetzen, weil sie entweder einen kleineren Durchmesser im Vergleich zu den Kernpartikeln besitzen [55, 56] oder in einer thermodynamisch weniger stabilen Kristallphase vorliegen [57, 58].

1.3. Motivation und Zielsetzung

In vielen bisherigen Arbeiten über NaREF₄-Kern/Schale-Nanopartikel liegt der Fokus auf der Herstellung und Optimierung der Partikel. In der Regel wurde das Ziel verfolgt, verbesserte Lumineszenzeigenschaften oder multifunktionale Partikel zu erhalten. Nur wenige Studien beschäftigen sich mit einer detaillierten Untersuchung von Aufbau und Struktur der Kern/Schale-Nanopartikel. Hierbei wurden einzelne Nanopartikel in aufwendigen bildgebenden und teilweise elementspezifischen Verfahren untersucht, wie z.B. durch Rastertransmissionselektronenmikroskopie (STEM: Scanning Transmission Electron Microscopy) in Kombination mit Weitwinkelmessungen von Dunkelfeldabbildungen (HAADF: High Angle Annular Darkfield), Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS: Electron Energy Loss Spectroscopy) oder energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX: Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy) [42, 53, 59]. Dank des mittlerweile beachtlichen Fortschritts bezüglich des Auflösungsvermögens dieser analytischen Methoden konnte die Kern/Schale-Struktur bei verschiedenen NaREF₄ Systemen direkt nachgewiesen werden [41, 60]. Jedoch sind diese Art von Methoden aufgrund technischer Faktoren der Messinstrumente limitiert [61] und beschränken sich ihrer Natur gemäß auf eine stichprobenartige Messung von einzelnen Nanopartikeln einer Probe [62]. Zudem können auf diese Weise keine Aussagen über die Beschaffenheit der Nanopartikeloberfläche getroffen werden. Deren Kenntnis ist aber von sehr großer Bedeutung, da die Oberfläche der Nanopartikel die Grenzfläche zwischen dem Partikel und dem umgebenden Medium darstellt, an der Teile des Partikels mit Komponenten des

Mediums reagieren können. Genaue Informationen über die Oberflächenbeschaffenheit von Nanopartikeln ist daher wichtig für Anwendungen in der Katalyse, bei der Stoffe an der Partikeloberfläche umgesetzt werden, oder auch im biotechnischen Bereich, um Rückschlüsse über Toxizität und Biokompatibilität von Nanopartikeln im Organismus ziehen zu können [8, 63].

Die vorliegende Forschungsarbeit hatte daher zum Ziel, äußerlich vergleichbare NaEuF₄/NaGdF₄-Kern/Schale-Nanopartikel aus zwei verschiedenen Syntheseverfahren mit Analysemethoden auf Basis der optischen Spektroskopie sowie durch den Einsatz spezieller Oberflächenliganden sehr genau zu untersuchen.

Im ersten Teil der Arbeit wurde die Keimbildung und das Wachstum von NaGdF₄-Nanopartikeln untersucht, um ein Verfahren für die Herstellung von NaREF₄-Nanopartikeln mit Seltenerdionen der Gruppe II (Sm, Eu, Gd, Tb) zu entwickeln, mit dem einheitliche (monodisperse) Partikel unterschiedlicher mittlerer Größe synthetisiert werden können. Auf dieser Grundlage wurden anschließend über zwei verschiedene Synthesemethoden monodisperse NaEuF₄/NaGdF₄-Kern/Schale-Nanopartikel hergestellt. Entsprechend den oben genannten Kategorien von Kern/Schale-Synthesemethoden wurden bei der ersten Methode molekulare und bei der zweiten Methode kristalline Ausgangsstoffe für das NaGdF₄-Schalenwachstum der Partikel verwendet, um den Einfluss der Ausgangsstoffe auf den Syntheseverlauf der Kern/Schale-Nanopartikel zu untersuchen.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden monodisperse NaEuF₄/NaGdF₄-Kern/Schale-Partikel beider Synthesemethoden mittels optischer Eu³⁺-Spektroskopie und unter Verwendung von Eu³⁺-sensibilisierenden Oberflächenliganden untersucht. Aus diesen Analysemethoden sollen quantitative Informationen über den Aufbau und die Oberflächenbeschaffenheit der NaREF₄-Kern/Schale-Nanopartikel gewonnen und der Einfluss der verwendeten Synthesemethode bestimmt werden.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Synthese einheitlicher Nanopartikel in Lösung

Die Kristallisation von Festkörperpartikeln in Lösung erfolgt über die Zusammenlagerung von gelösten Ionen oder Molekülen, die vereinfacht als „Monomere“ bezeichnet werden. Die Grundlage für das Verständnis zur Bildung von monodispersen, d. h. in Form und Größe einheitlicher Nanopartikel liefert das Modell von LaMer und Dinegar, das den zeitlichen Verlauf der Monomerkonzentration bei der Bildung von Festkörperpartikeln in Lösung beschreibt (s. Abbildung 2.1) [64].

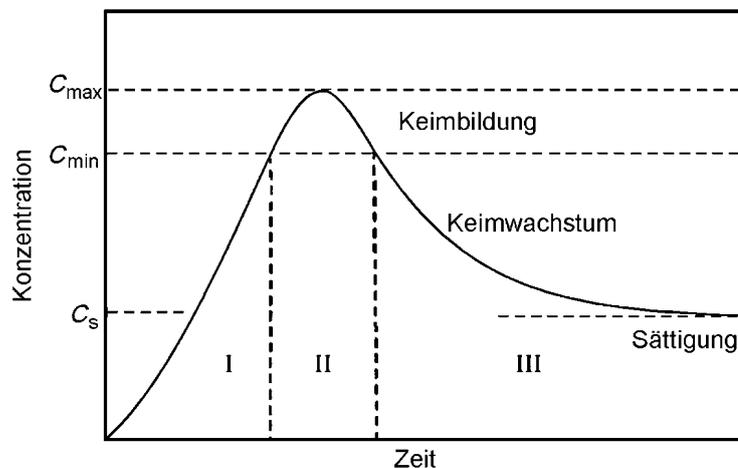


Abbildung 2.1. Modell von LaMer und Dinegar zum zeitlichen Verlauf der Monomerkonzentration bei der Bildung von Festkörperpartikeln in Lösung. (Überarbeitetes Diagramm, entnommen aus [4]).

Dieser Verlauf kann im Wesentlichen in drei verschiedene Phasen unterteilt werden. In Phase I werden z.B. durch thermische Zersetzung oder andere Reaktionen Monomere freigesetzt, wodurch sich die Monomerkonzentration c kontinuierlich erhöht. Auch wenn in dieser Phase eine übersättigte Lösung vorliegt, sobald die Monomerkonzentration die Sättigungsgrenze c_s überschritten hat, findet noch keine Kristallisation von

Partikeln statt, da zu diesem Zeitpunkt die Energiebarriere für die Bildung erster Festkörperpartikel zu hoch ist. Erst wenn die kritische Keimbildungskonzentration c_{min} erreicht wird, beginnt Phase II, in der die homogene Nukleation von Kristallkeimen erfolgt. Vor allem durch die Bildung der Kristallkeime aber auch durch die Anlagerung von Monomeren an bereits gebildeten Keimen (Wachstum) verringert sich die Anzahl der Monomere in Lösung, sodass die Monomerkonzentration nach Erreichen des Maximums (c_{max}) kontinuierlich abfällt. Sobald die Monomerkonzentration c_{min} erreicht ist, werden keine neuen Kristallkeime mehr gebildet und die Wachstumsphase (III) setzt ein. In diesem Abschnitt wachsen die entstandenen Keime gleichmäßig in übersättigter Lösung bis die Monomerkonzentration den Sättigungswert c_s erreicht, bei dem die Anlagerung von Monomer an die Partikel sowie die Abspaltung von Monomer im Gleichgewicht sind. Diese Grenze beschreibt somit das Löslichkeitsgleichgewicht des (makrokristallinen) Feststoffs in Lösung.

Bereits LaMer und Dinegar erkannten, dass eine wichtige Voraussetzung für die Herstellung monodisperser Partikel in Lösung darin besteht, die Keimbildungsphase (II) von der Wachstumsphase (III) zu trennen. Nur wenn in einem kurzen zeitlichen Abschnitt alle Kristallkeime gebildet werden und sich während dieser Zeit nur wenige Monomere an die bereits gebildeten Keime anlagern, d.h. die Wachstumsgeschwindigkeit viel kleiner als die Keimbildungsgeschwindigkeit ist, können die vorhandenen Keime gleichmäßig zu einheitlichen Partikeln heranwachsen. Für die Synthese monodisperser Partikel im Nanometerbereich sind darüber hinaus weitere Voraussetzungen nötig, die im Folgenden anhand des LaMer-Modells näher beschrieben werden.

Monomerfreisetzung und Nukleation

Die Freisetzung von Monomeren in Lösung erfolgt bei der Synthese von vielen oxidischen, fluoridhaltigen oder Halbleiter-Nanopartikeln in der Regel durch die thermische Zersetzung von Vorläuferverbindungen (engl.: Precursors) in höher siedenden, langkettigen Lösungsmitteln wie Ölsäure, Oktadecen, Oleylamin, Trioctylphosphin oder Trioctylphosphinoxid. Hierbei werden generell zwei verschiedene Methoden angewandt.

Bei der Synthese von Halbleiter-Nanopartikeln (sog. „Quantendots“) wird häufig die Heißeinjektionsmethode verwendet. Hierzu wird das Lösungsmittel auf eine Temperatur oberhalb des Zersetzungspunktes der molekularen Vorläuferverbindungen erhitzt und diese erst anschließend dem Lösungsmittel hinzugefügt, meist per Injektion [65]. Dadurch werden die Edukte schlagartig zersetzt und die Monomerkonzentration steigt innerhalb sehr kurzer Zeit stark an. Aufgrund der hohen Monomerkonzentration können sich viele Kristallkeime bilden, wodurch wiederum so viel Monomer verbraucht wird, dass das System schnell in die Wachstumsphase (III) übergeht. In dieser Phase können

die Keime schließlich gleichmäßig aber nur noch gering wachsen. Ein wichtiger Faktor für die finale Größe der Partikel ist daher die Anzahl der Keime, die während der Synthese gebildet werden. Eine große Anzahl an Kristallkeimen führt zu kleineren Partikeln (Nanopartikel) während eine kleinere Anzahl zu größeren, makrokristallinen Partikeln führt.

In der Synthese von Natriumseleternedfluorid-Nanopartikeln wird dagegen oft die Aufheizmethode angewendet. Hierbei werden die Vorläuferverbindungen zunächst bei Raumtemperatur in dem Lösungsmittel gelöst und anschließend in der Reaktionslösung auf eine Temperatur oberhalb der Zersetzungstemperatur der Edukte erhitzt. Einige Vorläuferverbindungen (z.B. Trifluoracetate) besitzen eine definierte Zersetzungstemperatur, ab der die Edukte sich in kurzer Zeit komplett zersetzen. Die Monomerkonzentration steigt ab diesem Zeitpunkt stark an und ein ähnlicher Syntheseverlauf wie bei der Heißinjektionsmethode findet statt [35]. Anstelle von molekularen Vorläuferverbindungen können jedoch auch kristalline Vorläuferpartikel eingesetzt werden, die dieselbe chemische Zusammensetzung wie die finalen Nanopartikel aufweisen, aber im Vergleich zu diesen in einer metastabilen Kristallphase vorliegen und sich bei höheren Temperaturen in die thermodynamisch stabilere Kristallphase umwandeln [66]. Auch bei dieser Methode entstehen monodisperse Nanopartikel. Jedoch ist bisher ungeklärt, wie im Detail bei diesen Synthesen die Nukleationsphase verläuft und wie die Anzahl der Kristallkeime und damit Größe der finalen Nanopartikel variiert werden kann. Mit dieser Fragestellung beschäftigt sich unter anderem der erste Teil dieser Arbeit.

Wachstum: Fokussierung und Ostwald-Reifung

Nach Erreichen der Wachstumsphase (III) wachsen die Nanopartikel aufgrund von Monomerdiffusion zur Partikeloberfläche und anschließender Reaktion von Monomer mit der Partikeloberfläche. Nach Wagner und später übernommen von Sugimoto kann das Wachstum von Nanopartikeln in Lösung für zwei Grenzfälle betrachtet werden [67, 68]. Wenn der Diffusionskoeffizient D der Monomere in Lösung deutlich kleiner als die Reaktionskonstante k_{AR} der Anlagerungsreaktion von Monomer an die Partikel ist, handelt es sich um ein diffusionskontrolliertes Wachstum mit folgender Wachstumsgeschwindigkeit:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{K_D}{r} \left(\frac{1}{r^*} - \frac{1}{r} \right) \quad (2.1)$$

Hierbei steht r für den Partikelradius, r^* für den kritischen Partikelradius von Partikeln, die kein Wachstum zeigen ($\frac{dr}{dt} = 0$), da sie exakt im Löslichkeitsgleichgewicht mit der Monomerkonzentration stehen und K_D für eine Reaktionskonstante, die proportional zu dem Diffusionskoeffizient D ist.

Im anderen Grenzfall findet ein rein kinetisch kontrolliertes Wachstum der Nanopartikel statt. Dies ist der Fall, wenn der Diffusionskoeffizient D deutlich größer als die Reaktionskonstante k_{AR} ist. Dann erhält man folgende Gleichung für die Wachstumsgeschwindigkeit:

$$\frac{dr}{dt} = K_R \left(\frac{1}{r^*} - \frac{1}{r} \right) \quad (2.2)$$

Dabei stellt K_R eine Reaktionskonstante dar, die proportional zur der Reaktionskonstante der Anlagerungsreaktion k_{AR} ist.

Damit wird deutlich, dass das Wachstum der Partikel stark von deren Radien bzw. Größen abhängig ist. Bei hoher Übersättigung der Lösung, also zum Zeitpunkt hoher Monomerkonzentration kurz nach Beginn der Wachstumsphase, zeigen die oben genannten Wachstumskurven Verläufe, wie schematisch in Abbildung 2.2 dargestellt.

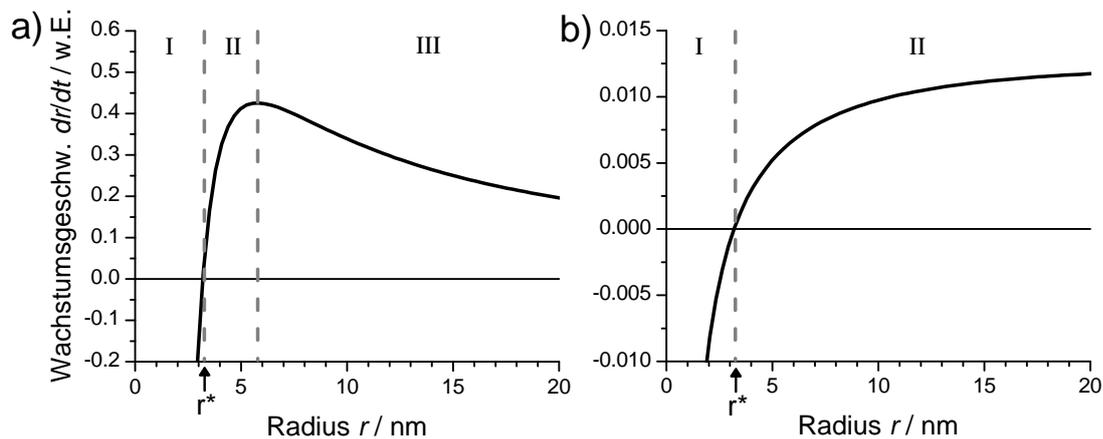


Abbildung 2.2. a) Diffusionskontrollierte Wachstumsgeschwindigkeit und b) kinetisch kontrollierte Wachstumsgeschwindigkeit eines Nanopartikels in Lösung in Abhängigkeit zum Radius r bei einer Übersättigung von $S = 2,5$. Partikel mit dem kritischen Partikelradius r^* zeigen kein Wachstum ($\frac{dr}{dt} = 0$).

Wie Sugimoto als einer der ersten beschrieben hat, kann bei einem diffusionskontrollierten Wachstum der Partikel, wie in Abbildung 2.2 a) gezeigt, der Verlauf in drei verschiedene Bereiche eingeteilt werden. Partikel mit Radien kleiner als der kritische Partikelradius r^* zeigen eine negative Wachstumsgeschwindigkeit und lösen sich dementsprechend auf (I). Im Bereich zwischen r^* und dem Maximum der Wachstumskurve (II) zeigt diese eine positive Steigung, sodass kleinere Partikel langsamer als größere Partikel wachsen und eine Verbreiterung der Partikelgrößenverteilung zu beobachten ist. Im dritten Bereich (III) ist jedoch die Steigung der Wachstumskurve negativ, was zur Folge hat, dass kleinere Partikel in diesem Größenbereich schneller wachsen als größere Partikel und sich daher im Syntheseverlauf der mittleren Parti-

kelgröße annähern. Größere Partikel hingegen wachsen langsamer und nähern sich ebenfalls der mittleren Partikelgröße an. Weil hierdurch die Standardabweichung σ (Breite) der Partikelgrößenverteilung abnimmt, wird dieser Effekt gemeinhin auch als „Fokussierung“ der Partikelgrößen bezeichnet [69]. Eine entscheidende Voraussetzung für ein fokussiertes Wachstum von Nanopartikeln besteht darin, dass der Wert $2r^*$ kleiner ist, als die Radien aller in der Lösung vorhandenen Nanopartikel [68]. Der Wert des kritischen Radius r^* kann wie folgt berechnet werden [70]:

$$r^* = \frac{2\gamma V_m}{RT \ln S} \quad (2.3)$$

Dabei steht γ für die Oberflächenenergie und V_m für das Molvolumen eines Feststoffs in Lösung, R für die Gaskonstante, T für die absolute Temperatur und S für die Übersättigung, die als $S = c_{\text{mono}}/c_s$ mit der Monomerkonzentration c_{mono} in der Lösung und der Gleichgewichtskonzentration c_s des (makrokristallinen) Feststoffs definiert ist.

Es wird deutlich, dass sich der kritische Radius r^* antiproportional zur Übersättigung S verhält. Eine hohe Übersättigung ist daher Voraussetzung für eine Fokussierung der Partikelgrößenverteilung und damit für die Synthese von monodispersen Nanopartikeln. Bei einem kinetisch kontrolliertem Wachstum der Partikel, wie in Abbildung 2.2 b) dargestellt, zeigen die Partikel ein Wachstumsverhalten vergleichbar mit den ersten beiden Bereichen (I & II) eines diffusionskontrollierten Partikelwachstums. Im Unterschied dazu bleibt die Steigung der Wachstumskurve immer positiv, sodass generell eine Defokussierung der Partikel stattfindet, d.h. die Standardabweichung σ der Partikelgrößenverteilung nimmt zu. Wenn jedoch im flachen, rechten Teil von Bereich II der Wachstumskurve die Zunahme der Standardabweichung σ einer Partikelgrößenverteilung geringer ist, als die Zunahme des mittleren Partikeldurchmessers \bar{r} , tritt eine relative Fokussierung der Partikelgrößen ein, bei der die prozentuale Standardabweichung der Partikelgrößenverteilung bezogen auf den mittleren Partikeldurchmesser (σ/\bar{r}) abnimmt [58].

Im Verlauf der Wachstumsphase (III) verringert sich durch das Partikelwachstum die Monomerkonzentration in der Lösung und die Übersättigung nimmt demzufolge ab. Dadurch verschiebt sich der kritische Radius r^* zu größeren Werten und erreicht schließlich den Bereich der Partikelgrößenverteilung. Ab diesem Zeitpunkt geben kleinere Partikel mit dem Radius $r < r^*$ Monomer an die Lösung ab und lösen sich auf, während größere Partikel mit dem Radius $r > r^*$ durch Aufnahme der Monomere wachsen. Die Monomerabspaltung bzw. -aufnahme steht im Zusammenhang mit der Größe der Partikels, weil jedes Partikel mit dem Radius r nach der Gibbs-Thomson-Gleichung

(s. 2.4) eine spezifische Gleichgewichtsmonomerkonzentration c_r in Lösung aufweist [68].

$$c_r = c_s \exp\left(\frac{2\gamma V_m}{RT r}\right) \quad (2.4)$$

Dabei steht c_s für die Gleichgewichtskonzentration des entsprechenden makrokristallinen Materials, γ für die Oberflächenenergie, V_m für das Molvolumen, R für die Gaskonstante und T für die absolute Temperatur.

Nur wenn die Monomerkonzentration der Lösung c_{mono} der Gleichgewichtsmonomerkonzentration c_r eines Partikels entspricht, spaltet dieses weder Monomer ab, noch nimmt es Monomer auf. In diesem speziellen Fall sind der kritische Radius und der Partikelradius identisch (vgl. Gleichung 2.3). Falls die Gleichgewichtsmonomerkonzentration c_r eines kleineren Partikels höher ist als die Monomerkonzentration der Lösung ($c_r > c_{\text{mono}}$), gibt dieses Partikel Monomer in die Lösung ab. Größere Partikel besitzen entsprechend der Gibbs-Thomson-Gleichung (s. 2.4) eine niedrigere Gleichgewichtsmonomerkonzentration c_r , sodass Partikel mit $c_r < c_{\text{mono}}$ Monomer aufnehmen und wachsen. Bei geringer Monomerkonzentration und folglich geringer Übersättigung ($S \rightarrow 1$) der Lösung findet daher ein Monomertransfer von kleineren zu größeren Partikeln statt. Dieser Prozess wird im Allgemeinen als „Ostwald-Reifung“ bezeichnet und führt zu dem, dass sich kleinere Partikel auflösen und die Gesamtzahl der Partikel in Lösung sinkt. Zum anderen verbreitert sich die Partikelgrößenverteilung (Defokussierung) und es entsteht eine uneinheitliche (polydisperse) Partikelprobe, da kleinere Partikel in der Größe abnehmen, während größere Partikel in der Größe zunehmen.

Der Monomertransfer während der Ostwald-Reifung kann aber auch für ein fokussiertes Wachstum von Nanopartikeln ausgenutzt werden, indem zu den in der Lösung vorhandenen Partikeln eine zweite Partikelart hinzugefügt wird, die sich durch zwei Aspekte unterscheiden kann. Zum einen kann eine Lösung mit einer bimodalen (zweifachen) Partikelgrößenverteilung erstellt werden, indem zu den vorhandenen Partikeln deutlich kleinere Partikel desselben Materials hinzugefügt werden. Aufgrund der geringen Größe besitzen die kleineren Partikel eine hohe spezifische Gleichgewichtsmonomerkonzentration in der Lösung und zeigen deshalb eine hohe Löslichkeit. Die kleineren Partikel spalten so viel Monomer ab, dass die Monomerkonzentration in der Lösung über die Gleichgewichtsmonomerkonzentration der vorhandenen (größeren) Partikel ansteigt. Die größeren Partikel der bimodalen Verteilung wachsen dann unter Übersättigungsbedingungen ($S > 1$), wodurch eine Fokussierung ihrer Partikelgrößenverteilung eintritt. [55, 56]. Zum anderen können Partikel eingesetzt werden, die die gleiche chemische Zusammensetzung besitzen, aber in einer weniger stabilen Kristallphase vorliegen. Diese

metastabile Kristallphase (z.B. α -NaREF₄) weist eine höhere makrokristalline Löslichkeit ($\hat{=} c_s$) und/oder höhere Oberflächenenergien γ als die stabile Kristallphase (z.B. β -NaREF₄) auf. Daher zeigen Partikel der weniger stabilen Kristallphase entsprechend der Gibbs-Thomson-Gleichung (2.4) eine höhere spezifische Gleichgewichtsmonomerkonzentration und lösen sich dementsprechend leichter auf [57]. In beiden Methoden dienen die zugesetzten, leichter löslichen Partikel als Monomer-Reservoir, wodurch während der Synthese eine konstant hohe Übersättigung und damit ein fokussiertes Wachstum der vorher vorhandenen Partikel erreicht werden kann [68]. Letzteres Verfahren wurde in dieser Arbeit als eine von zwei Methoden verwendet, um monodisperse Kern/Schale-Nanopartikel herzustellen.

Verhinderung von Agglomeration

Eine wichtige Voraussetzung für die Synthese von Nanopartikeln besteht außerdem darin, stabile Kolloide herzustellen. Die Partikeloberflächen können dazu elektrostatisch durch eine elektrolytische Doppelschicht oder sterisch durch langkettige Tenside (z.B. Ölsäure) abgesättigt werden, wodurch eine Agglomeration der Partikel, d.h. eine irreversible Verbindung von Partikeln untereinander, verhindert werden kann [68]. In dieser Arbeit wurden die Partikel mit Ölsäure als Oberflächenligand stabilisiert.

2.2. Lumineszenz von Eu³⁺-dotierten

NaGdF₄-Nanopartikeln

Eu³⁺-dotierte NaGdF₄-Materialien (NaGdF₄:Eu) basieren auf NaGdF₄ als Wirtsgitter, in dem ein bestimmter prozentualer Anteil an Eu³⁺-Ionen Gitterplätze von Gd³⁺-Ionen besetzen. Je nach Eu³⁺-Dotierungsgrad können Nanopartikel solcher Materialien verschiedene optische Eigenschaften aufweisen. NaEuF₄ und NaGdF₄ sowie viele weitere Natriumseltenerdfluoride zeigen im Absorptionsspektrum schmale und schwache Absorptionslinien, die von den f-f-Übergängen der dreiwertigen Lanthanoidionen im Kristallgitter herrühren. Die relativ kernnahen 4f-Elektronen der Lanthanoidionen sind durch die vollständig gefüllten 5s- und 5p-Orbitale, die die 4f-Orbitale räumlich umschließen, stark abgeschirmt, sodass die Umgebung der Lanthanoidionen nur einen geringen Einfluss auf diese Elektronen hat. Die Abschirmung hat zur Folge, dass nur eine schwache Kopplung zwischen 4f-Elektronen und Gitterschwingungen stattfindet und die Energiezustände der f-f-Übergänge nur eine geringe Kristallfeldaufspaltung wenige 100 cm⁻¹ aufweisen [71]. Daraus resultieren bei den dreiwertigen Lanthanoidionen scharfe Absorptionslinien mit vernachlässigbarer Phononenprogression. Die

geringen Absorptionskoeffizienten der meisten dreiwertigen Lanthanoidionen ergeben sich aus den geringen Übergangswahrscheinlichkeiten der f-f-Übergänge, die nach der Auswahlregel von Laporte verboten sind, da sich bei diesen Übergängen die Parität nicht ändert.

Emissionseigenschaften

Eu³⁺-dotierte Materialien zeichnen sich durch eine charakteristische Lumineszenz im rot-orangen Spektralbereich aus und werden daher schon seit geraumer Zeit als effektive rot-emittierende Leuchtstoffe verwendet [71, 72]. Auch NaGdF₄:Eu-Nanopartikel weisen eine rötliche Lumineszenz auf, die aus den elektronischen Übergängen des angeregten ⁵D₀-Energieniveaus von Eu³⁺ in dessen ⁷F_J-Grundniveaus (mit $J = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) resultiert. Die Emissionslinie mit der höchsten Intensität bei der Wellenlänge $\lambda = 615$ nm ist dem ⁵D₀ → ⁷F₂-Übergang zuzuordnen, der repräsentativ für das Ensemble der ⁵D₀-Übergänge in Abbildung 2.3 (linker Teil) dargestellt ist. Die Natriumseltenerdfluoride gehören zu den Wirtsgittern mit niederenergetischen Gitterschwingungen (Phononen), sodass die strahlungslose Relaxation von angeregten Zuständen über Gitterschwingungen nur bei kleinen Energieabständen zwischen den Energieniveaus stattfindet. Daher treten bei geringer Europium-Dotierung auch Lumineszenz-Übergänge aus den energetisch höher liegenden ⁵D₁- und ⁵D₂-Energieniveaus in die Grundzustände auf, da die Energieabstände zwischen diesen Niveaus ausreichend groß sind. Repräsentativ für die höher energetischen ⁵D₁- und ⁵D₂-Übergänge sind auch hier die am intensivsten strahlenden Übergänge ⁵D₁ → ⁷F₂ mit grünlich-gelben Licht der Wellenlänge $\lambda = 555$ nm und ⁵D₂ → ⁷F₃ mit bläulichem Licht der Wellenlänge $\lambda = 509$ nm im Energiediagramm (s. Abbildung 2.3) eingezeichnet.

Anregungseigenschaften

Im NaGdF₄:Eu-Wirtsgitter können Eu³⁺-Ionen grundsätzlich über zwei verschiedene Wege angeregt werden. Auf der einen Seite können die Europiumionen direkt angeregt werden, indem durch Absorption von Licht höherer Energie ($\hat{=}$ kürzere Wellenlänge) höhere Energieniveaus erreicht werden. Eine besonders effiziente Eu³⁺-Anregung ist mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 394$ nm durch den Übergang vom Grundzustand (⁷F₀) in das ⁵L₆-Niveau möglich (s. Abbildung 2.3 links), da dieser Übergang eine vergleichsweise hohe Oszillatorstärke aufweist. Befinden sich Eu³⁺-Ionen in näherer Nachbarschaft zu Gd³⁺-Ionen, wie das bei Eu³⁺-dotierten NaGdF₄-Nanopartikeln der Fall ist, kann die Anregung der Eu³⁺-Ionen auf der anderen Seite auch durch Energiemigration (EM) von angeregten Gd³⁺-Ionen erfolgen. Wenn ein Gd³⁺-Ion mit ultraviolettem Licht der Wellenlänge $\lambda = 272$ nm vom Grundzustand (⁸S_{7/2}) in die ⁶I_J-Niveaus angeregt wird, kann die Energie nach strahlungsloser Relaxation in die ⁵H_J-Niveaus eines benachbarten Eu³⁺-Ions übertragen werden, wo anschließend strahlungslose Relaxation bis zu den

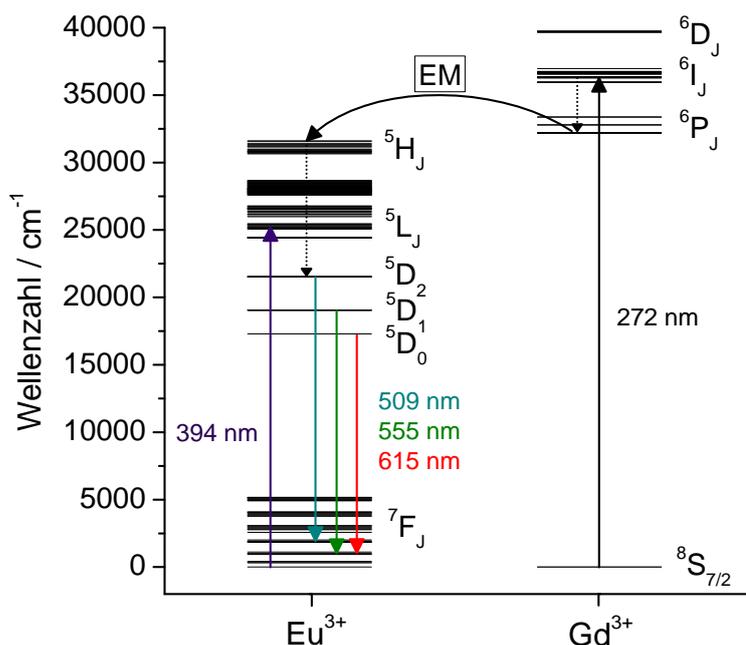


Abbildung 2.3. Energiediagramm von benachbarten Eu^{3+} - und Gd^{3+} -Ionen im $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}$ -Kristallgitter. Bei geringem Eu^{3+} -Dotierungsgrad kann eine effiziente Anregung der ${}^5\text{D}_J$ -Niveaus der Eu^{3+} -Ionen sowohl über die direkte Anregung von Eu^{3+} bei $\lambda = 394 \text{ nm}$ als auch durch das benachbarte Gd^{3+} -Ion bei $\lambda = 272 \text{ nm}$ erfolgen. Gd^{3+} wird durch ultraviolettes Licht über den ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{I}_J$ -Übergang angeregt und kann anschließend die Energie an ein Eu^{3+} -Ion in kurzer Distanz durch Energiemigration (EM) übertragen. Das angeregte Eu^{3+} -Ion relaxiert zunächst über Gitterschwingungen strahlungslos auf die ${}^5\text{D}_J$ -Energieniveaus und zeigt dann die charakteristischen Linienemissionen im sichtbaren Wellenlängenbereich der ${}^5\text{D}_J \rightarrow {}^7\text{F}_J$ -Übergänge von Eu^{3+} .

emittierenden ${}^5\text{D}_J$ -Niveaus stattfindet. Zwar kann die Energie von angeregten Gd^{3+} -Ionen zunächst auch über mehrere benachbarte Gd^{3+} -Ionen übertragen werden bevor ein Eu^{3+} -Ion erreicht wird, jedoch ist der Energietransfer von direkt benachbarten Gd^{3+} - und Eu^{3+} -Ionen am wahrscheinlichsten. Daher ist das Auftreten eines $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ -Energietransfers in Anregungsspektren ein eindeutiges Indiz für sehr geringe Abstände zwischen diesen Ionen im Wirtsgitter.

Kreuzrelaxation

Bei höheren Eu^{3+} -Dotierungskonzentrationen tritt bei Natriumseltenerdfluoriden wie auch in vielen weiteren Wirtsgittern der Effekt der Kreuzrelaxation zwischen benachbarten Eu^{3+} -Ionen auf. Hierbei können die Energiedifferenzen zwischen den ${}^5\text{D}_1$ - und ${}^5\text{D}_0$ -Niveaus bzw. ${}^5\text{D}_2$ - und ${}^5\text{D}_0$ -Niveaus auf ein benachbartes Eu^{3+} -Ion übertragen werden, das hierdurch vom Grundzustand in höhere ${}^7\text{F}_J$ -Zustände angeregt wird (s. blaue

Pfeile in Abbildung 2.4). Durch diesen Prozess nimmt die Intensität der strahlenden Übergänge von den höheren 5D_1 - und 5D_2 -Zuständen ab, während die Emissionsintensität vom 5D_0 -Niveau zunimmt. Über das Verhältnis der Strahlungsintensitäten von Übergängen der energetisch höheren 5D_1 - und 5D_2 -Niveaus im Vergleich zum 5D_0 -Niveau kann die mittlere Eu^{3+} -Dotierungskonzentration des Materials bestimmt werden, da mit zunehmenden Dotierungsgrad der mittlere Abstand zwischen den Eu^{3+} -Ionen im Wirtsgitter abnimmt und vermehrt Kreuzrelaxation auftritt.

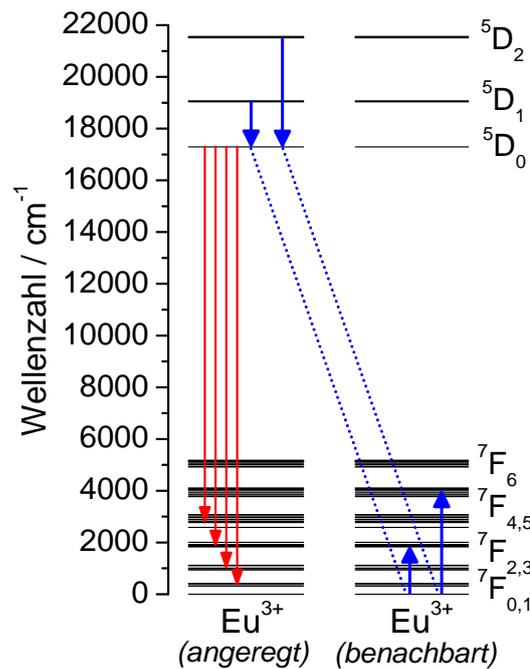


Abbildung 2.4. Eu^{3+} -Kreuzrelaxation. Angeregte Eu^{3+} -Ionen in direkter Nachbarschaft können durch wechselseitige Energietransfers (blaue Pfeile) höhere Energieniveaus entvölkern. Dies führt zu einer Abnahme der Emissionsintensität dieser Niveaus, während die rötliche Emission der dominanten $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ -Übergänge (rote Pfeile) erhalten bleibt. Bei steigender Eu^{3+} -Dotierungskonzentration wird der mittlere Abstand zwischen Eu^{3+} -Ionen immer geringer, wodurch der Effekt der Kreuzrelaxation immer stärker zunimmt.

2.3. Sensibilisierung von Lanthanoidionen

Im vorherigen Kapitel wurde bereits angesprochen, dass dreiwertige Lanthanoidionen in der Regel nur geringe molare Absorptionskoeffizienten besitzen, weil die direkte Anregung der f-f-Übergänge aufgrund der Auswahlregel zur Parität verboten ist. Lanthanoidionen können aber nicht nur direkt oder durch benachbarte Lanthanoidionen angeregt werden, sondern auch durch eine Energieübertragung von geeigneten,

angeregten Liganden, die an dem Ion gebunden sind. Bei diesen sog. „sensibilisierenden“ Liganden handelt es sich häufig um organische Moleküle mit aromatischen Strukturen, die starke Absorptionsbänder im ultravioletten Spektralbereich aufweisen. Die Lanthanoid-Sensibilisierung läuft prinzipiell in drei Schritten ab und wird auch „Antennen-Effekt“ genannt, wie es am Beispiel von Eu^{3+} -dotierten NaGdF_4 -Nanopartikeln mit 2-Naphthoesäure als sensibilisierender Ligand deutlich wird (s. Abbildung 2.5).

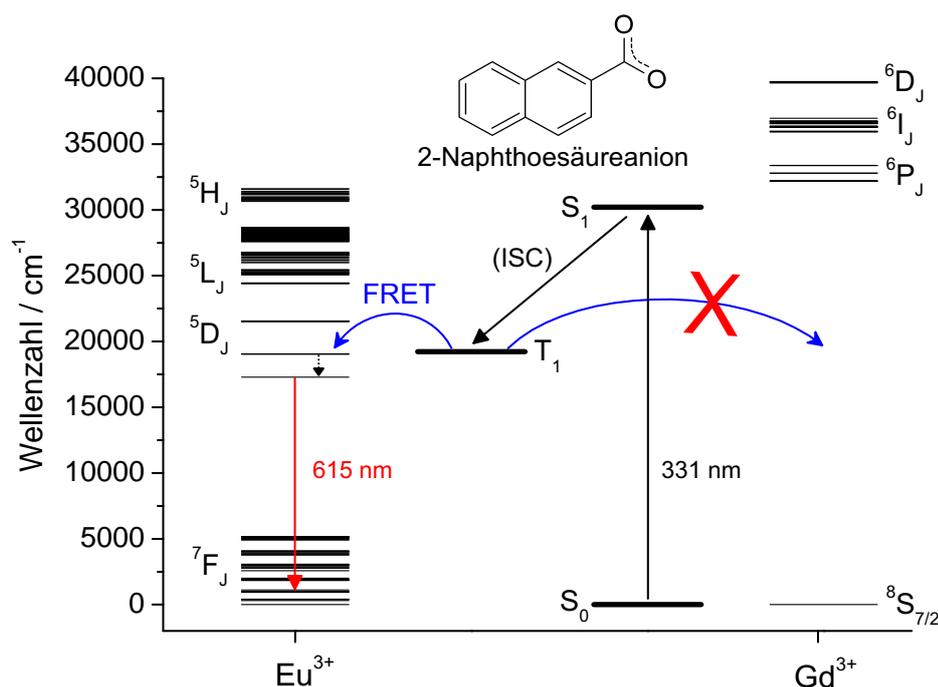


Abbildung 2.5. Energiediagramm eines 2-Naphthoesäureanions als sensibilisierender Ligand an der Oberfläche von Eu^{3+} -dotierten NaGdF_4 -Nanopartikeln. Der Ligand kann über breite Absorptionsbänder im UV-Bereich in den S_1 -Zustand angeregt werden und geht anschließend in den energieärmeren T_1 -Zustand über (Intersystem crossing; ISC). Von diesem Zustand ist ein Energietransfer (FRET) auf das gebundene Eu^{3+} -Ion möglich, während ein gebundenes Gd^{3+} -Ion nicht über diesen Ligand angeregt werden kann. Somit werden durch den Einsatz von 2-Naphthoesäure als Ligand spezifisch nur Eu^{3+} -Ionen sensibilisiert. In der Abbildung sind aus Gründen der Übersicht nur die dominierenden Übergänge für die Sensibilisierung der roten Eu^{3+} -Emission eingezeichnet.

Im ersten Schritt kann das 2-Naphthoesäureanion effektiv UV-Licht ($\lambda_{max} = 331 \text{ nm}$) absorbieren und vom Singulett-Grundzustand S_0 in den ersten angeregten Singulett-Zustand S_1 übergehen. Dieser Übergang weist aufgrund einer hohen Oszillatorstärke einen sehr hohen Absorptionskoeffizienten auf. Durch die Bindung des 2-Naphthoesäureanions an schwere Lanthanoidionen (z.B. Gd, Eu) erhöht sich die Übergangswahrscheinlichkeit von dem Singulett-Zustand S_1 in den Triplett-Zustand T_1 , weshalb der

Ligand nicht-strahlend in den T_1 -Zustand übergeht (Intersystem crossing; ISC). Wenn der T_1 -Zustand ein ähnliches Energieniveau wie die angeregten Zustände des Lanthanoidions aufweist, wie es bei Naphthoesäure und Eu^{3+} der Fall ist [73], kann die Energie im zweiten Schritt über zwei kurzreichweitige Prozesse auf das Lanthanoidion übertragen werden [74]: 1. durch einen Elektronenaustauschmechanismus (Dexter Energietransfer), der eine gute Überlappung zwischen Liganden- und Lanthanoidorbitalen erfordert und 2. durch den Förster-Resonanzenergietransfer (FRET) über die Dipol-Dipol-Kopplung zwischen T_1 -Zustand des Liganden und 4f-Orbitalen des Lanthanoidions. Letzterer Mechanismus ist wahrscheinlicher bei der Sensibilisierung von Lanthanoidionen und dessen Effizienz η_{FRET} ist gegeben durch:

$$\eta_{FRET} = \frac{1}{(1 + (R/R_0)^6)} \quad (2.5)$$

mit dem Abstand R zwischen Ligand und Lanthanoidion sowie dem Abstand R_0 , bei dem 50% Energie übertragen werden und der spezifisch für jedes Liganden-Lanthanoid-Paar ist. Typische R_0 -Werte für die meisten Lanthanoide liegen zwischen 5-20 Å [74]. Daraus wird deutlich, dass ein effektiver Energietransfer zwischen Ligand und Lanthanoidion nur bei sehr kurzen Distanzen, also praktisch nur wenn der Ligand direkt an dem Ion gebunden ist, möglich ist. Es können daher nur Eu^{3+} -Ionen an der Oberfläche des Nanopartikels angeregt werden, die im Gegensatz zu denen im Inneren des Kerns auch mit den Schwingungsmoden der Oberflächenliganden koppeln und hierdurch verstärkt strahlungslose Relaxation durch Phononenprozesse (Energieabgabe durch Wärme) aufweisen. Die angeregten Eu^{3+} -Oberflächenionen zeigen deshalb im dritten und letzten Schritt nur die charakteristischen rötlichen Emissionen der ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ -Übergänge mit der stärksten Intensität bei $\lambda = 615 \text{ nm}$.

Bei Eu^{3+} -dotierten NaGdF_4 -Nanopartikeln befinden sich neben den Eu^{3+} -Ionen auch Gd^{3+} -Ionen an der Partikeloberfläche, an denen ebenfalls sensibilisierende Liganden binden können. Im Gegensatz zum dreiwertigen Europium besitzt das dreiwertige Gadolinium keine Energieniveaus in dem Bereich, in dem die angeregten Zustände, die in dieser Arbeit verwendeten sensibilisierenden Liganden, liegen. Somit kann von dem angeregten Liganden kein Energietransfer auf ein Gd^{3+} -Ion stattfinden, wie schematisch im Energiediagramm (Abbildung 2.5) auf der rechten Seite gezeigt. Durch den Einsatz von geeigneten Liganden kann folglich die Eu^{3+} -Ionenkonzentration an der Nanopartikeloberfläche ermittelt werden, weil selektiv nur Eu^{3+} durch Anregung des Liganden und anschließendem Energietransfer eine intensive Emission zeigt.

3. Synthese- und Analysemethoden

3.1. Synthesemethoden

3.1.1. Herstellung von Ausgangsstoffen

Für die Nanopartikelsynthesen in dieser Arbeit wurden neben kommerziell erhältlichen Chemikalien (s. Tabelle A.1 im Anhang) auch Ausgangsstoffe benötigt, deren Herstellung im Folgenden beschrieben wird.

Seltenerdoleate

Die Synthese der Seltenerdoleate (Ölsäuresalze von dreiwertigen Seltenerdionen) basiert auf einem Verfahren zur Herstellung von Metalloleaten von Park et al. [75]. Am Beispiel von Europiumoleat wird nachfolgend exemplarisch das Herstellungsverfahren erläutert. Nachdem zunächst 60 mmol hydratisiertes Europium(III)-chlorid (21,98 g) in 80 mL destilliertem Wasser vollständig gelöst wurden, werden 180 mmol Natriumoleat (54,72 g), 120 mL Ethanol und 210 mL n-Hexan der Lösung hinzugefügt. Das nun trübe Lösungsmittelgemisch wird kontinuierlich mit einem magnetischen Rührer bei hoher Umdrehungszahl durchmischt und für eine Dauer von 17 h unter Rückfluss bei der Siedetemperatur von Hexan (ca. 60 °C) erhitzt. Sobald im Anschluss das Gemisch auf Raumtemperatur (ca. 23 °C) abgekühlt ist und nicht mehr gerührt wird, bilden sich zwei flüssige Phasen aus. Während die untere, wässrige Phase weitestgehend Natriumchlorid enthält, befindet sich in der oberen, klaren Hexan-Phase gelöstes Europiumoleat, das die Hexan-Phase gelblich anfärbt. Daher wird die gelbliche Hexan-Phase abgetrennt und das Hexan mit Hilfe eines Rotationsverdampfers bei einer Temperatur von 60 °C entfernt. Man erhält Europiumoleat als wachsähnlichen, gelblichen Feststoff, der bis zur weiteren Verwendung im Kühlschrank bei 8 °C gelagert wird.

Die Herstellung von Gadoliniumoleat erfolgte nach demselben Verfahren, jedoch wurde 60 mmol Gadolinium(III)-chlorid (22,30 g) anstelle des Europium(III)-chlorids eingesetzt.

Gadoliniumtrifluoracetat

Für die Herstellung von Gadoliniumtrifluoracetat werden 10 mmol Gadolinium(III)-oxid (3,63 g) in eine Lösung aus 80 mmol Trifluoressigsäure (6,2 mL) und 12,4 mL destilliertes Wasser überführt. Die Lösung wird für 60 min auf eine Temperatur von ca. 90 °C unter Rückfluss erhitzt, damit das relativ schwerlösliche Gadolinium(III)-oxid vollständig gelöst wird. Anschließend wird die klare, farblose Lösung in einen Rotationsverdampfer überführt und überschüssige Trifluoressigsäure sowie Wasser bei 50 °C Badtemperatur entfernt, sodass Gadoliniumtrifluoracetat als weißes Pulver zurückbleibt. Das pulverförmige Produkt wird bei 60 °C in einem Trockenschrank für 17 h getrocknet und danach bei Raumtemperatur bis zur weiteren Verwendung gelagert.

3.1.2. Syntheseapparatur für die Herstellung der Nanopartikel

Im Rahmen dieser Arbeit wurden sämtliche Nanopartikelsynthesen mit einer Apparatur durchgeführt, die schematisch in Abbildung 3.1 dargestellt ist.

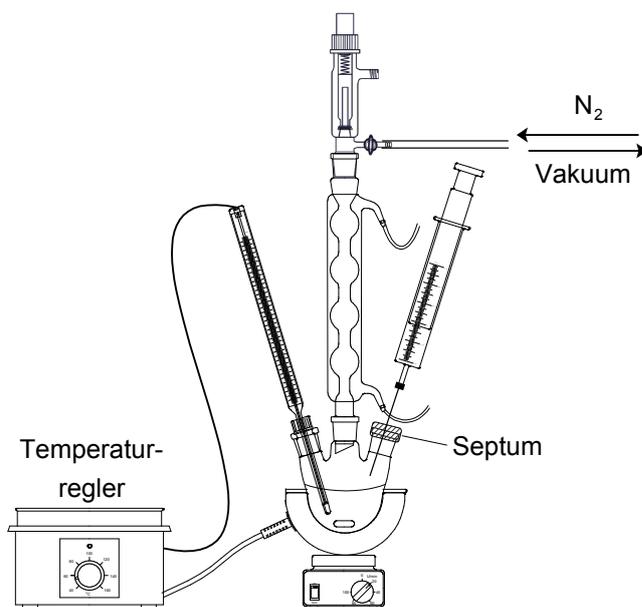


Abbildung 3.1. Schematischer Aufbau der Syntheseapparatur für die Herstellung von NaREF₄-Nanopartikeln in hoch-siedenden Lösungsmitteln.

Die Synthese von kolloidalen Nanopartikeln findet in einem hoch-siedenden Lösungsmittelgemisch statt, das in einem Dreihalskolben mit Hilfe eines magnetischen Rührers permanent durchmischt wird. Über eine Kombination aus Thermoelement, elektronischen Temperaturregler und elektrischen Heizpilz wird einerseits die Temperatur des Lösungsmittels kontinuierlich gemessen und andererseits das Lösungsmittel auf eine

vorgegebene Synthesetemperatur erhitzt. Der Reaktionskolben ist über einen Rückflusskühler mit einer Schlenk-Apparatur verbunden, mit der auf der einen Seite Sauerstoff und flüchtige Stoffe durch Anlegen eines Vakuums aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden können und auf der anderen Seite die Syntheseapparatur mit dem Schutzgas Stickstoff (N_2) befüllt werden kann. Ein Überdruck innerhalb der Syntheseapparatur seitens der Stickstoffzufuhr oder durch Gasentwicklung während der Nanopartikelsynthese kann durch ein Rückschlagventil am oberen Ende der Apparatur abgeführt werden. Über ein Septum am seitlichen Hals des Dreihalskolbens können mittels einer Glasspritze zusätzliche Edukte der Reaktionslösung hinzugefügt werden oder nach verschiedenen Synthesenzeiten Proben der Reaktionslösung entnommen werden.

3.1.3. Synthese kleiner $NaREF_4$ -Vorläuferpartikel

Für die Synthese von einheitlichen (monodispersen) $NaREF_4$ -Nanopartikeln wurden im Zuge dieser Arbeit zunächst in einem ersten Syntheseschritt kristalline $NaREF_4$ -Nanopartikel der α -Phase hergestellt, die später in dem zweiten Schritt des Syntheseverfahrens als sog. „Vorläuferpartikel“ eingesetzt wurden.

Synthese von $NaGdF_4$ -Vorläuferpartikeln mit variierendem Na/Gd-Verhältnis

Die Synthese von kleinen $NaREF_4$ -Vorläuferpartikeln (RE: Eu, Gd) wurde unter Einsatz von Tetramethylammoniumfluorid-Tetrahydrat (TMAF) und verschiedenen molaren Verhältnissen von Natriumoleat und entsprechenden Seltenerdoleaten durchgeführt. Zuerst wurde in einer Syntheseapparatur eine Stammlösung von 0,8 mmol/mL (0,1322 g/mL) TMAF in einem Lösungsmittelgemisch, bestehend aus zwei Teilen Oktadecen sowie jeweils einem Teil Ölsäure und Oleylamin, erstellt. Für die Herstellung von $NaGdF_4$ -Vorläuferpartikeln mit unterschiedlichen Na/Gd-Verhältnissen wurde in einer zweiten Syntheseapparatur eine Oleate-Lösung angefertigt, indem für ein molares Na/Gd-Verhältnis von x , 2 mmol Gadoliniumoleat (2,003 g) und $2 \cdot x$ mmol Natriumoleat in einem Lösungsmittelgemisch aus gleichen Teilen Ölsäure und Oktadecen gelöst wurden. Die Menge des Ölsäure/Oktadecen-Gemisches wurde hierbei so gewählt, dass nach Hinzufügen einer gewissen Menge der TMAF-Stammlösung die Reaktionslösung insgesamt ein Volumen von 40 mL umfasst. Die TMAF-Stammlösung und die Oleate-Lösung wurden bei durchgängiger Durchmischung mittels Magnetrührer für 30 min bei Raumtemperatur und anschließend für 60 min bei 100 °C unter Vakuum gesetzt, um flüchtige Substanzen und Sauerstoff aus den Apparaturen zu entfernen. Danach wurde bei 100 °C an beiden Aufbauten dreimal zwischen Vakuum und Fluten mit Stickstoffgas gewechselt und schließlich ein kontinuierlicher Stickstoffstrom eingestellt. Die Oleate-Lösung wurde anschließend unter Stickstoffatmosphäre auf 220 °C

erhitzt. Unter Verwendung einer Spritze und geeigneten Handschuhen wurde dann eine definierte Menge der heißen TMAF-Stammlösung langsam (1 mL/min) in die Oleate-Lösung gespritzt. Je nach eingesetztem Na/Gd-Verhältnis x wurde ein Volumen der TMAF-Lösung gewählt, das entsprechend $6 + 2x$ mmol Fluorid enthält, mit Berücksichtigung der thermischen Ausdehnung der Stammlösung von ca. 10 Vol-% bei 100 °C. Die Reaktionslösung wurde unter Einbezug der Injektionszeit der TMAF-Lösung insgesamt für 60 min bei 220 °C unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Nachdem die Lösung wieder auf Raumtemperatur abgekühlt war, wird die klare, gelbliche Syntheselösung mit gleicher Volumenmenge Ethanol vermischt. Hierdurch fielen die Vorläuferpartikel als wachsähnlicher Feststoff aus, der durch Zentrifugation bei 4500 U/min für 5 min von der Lösung getrennt wurde. Wenn die NaGdF₄-Vorläuferpartikelsynthese ohne Natriumoleat ($x = 0$) durchgeführt wurde, fielen keine Nanopartikel bei Zugabe von Ethanol aus, sondern die Reaktionslösung bildete zwei flüssige Phasen. In diesem Fall wurde die untere, ölige Phase mit der doppelten Volumenmenge an Aceton vermischt, um eine Fällung der kleinen GdF₃ Nanokristalle herbeizuführen.

Die Reinigung der kleinen Vorläuferpartikel erfolgte, indem der Feststoff in ca. 10 mL n-Hexan redispergiert und die Lösung kurz für 30 Sekunden zentrifugiert wurde. Der klare Überstand nach dem Zentrifugieren wurde in ein neues Zentrifugengefäß überführt und mit der doppelten Volumenmenge an Ethanol vermischt, damit die Partikel als Feststoff ausfallen. Nach der Abtrennung des Feststoffs durch erneutes Zentrifugieren für 5 min wurden die gefällten Partikel für 17 h bei 80 °C im Trockenschrank getrocknet. Anschließend wurden die Proben bis zur weiteren Verwendung bei Raumtemperatur gelagert.

Synthese weiterer α -NaREF₄-Vorläuferpartikel

Die α -NaEuF₄-Nanopartikel, die später als Vorläuferpartikel für die Synthese der β -NaEuF₄-Kernpartikel eingesetzt wurden, sind mit Natriumoleat und Europiumoleat in einem molaren Verhältnis von 1,0 hergestellt worden. Die Synthese, Reinigung und Aufbewahrung der Partikel erfolgte nach derselben Vorgehensweise wie bei den NaGdF₄ Vorläuferpartikeln (s.o.), mit der Ausnahme, dass zum einen eine Oleate-Lösung aus 4 mmol Europiumoleat (3,9853 g) und 4 mmol Natriumoleat (1,2176 g) gelöst in einem Gemisch aus 30 ml Ölsäure und 30 mL Oktadecen erstellt wurde und zum anderen in diese Reaktionslösung 22 mL der heißen TMAF-Stammlösung mit einem Fluoridgehalt von 16 mmol gespritzt wurde.

Die kleinen α -NaGdF₄-Vorläuferpartikel, die als Schalenmaterial in der späteren Synthese der β -NaEuF₄/NaGdF₄-Kern/Schale-Nanopartikel verwendet wurden, sind mit Natrium- und Gadoliniumoleatmengen in einem molaren Verhältnis von 0,6 synthetisiert worden, da Vorläuferpartikel mit einem geringeren molaren Na/Gd-Verhältnis

weniger β -NaGdF₄-Keime während des Aufheizens der Syntheselösung bilden. Für die Synthese der Eu³⁺-dotierten α -NaGdF₄-Partikel, die später als Vorläuferpartikel der Eu³⁺-dotierten β -NaGdF₄-Nanopartikel (0,5 - 12,5 % Eu³⁺) dienen, wurden je nach angegebenen Eu³⁺-Dotierungsgrad Teile des Gadoliniumoleats durch Europiumoleat ersetzt. Damit die dotierten β -Partikel aus der nachfolgenden Synthese eine ähnliche Größe wie die NaEuF₄/NaGdF₄-Kern/Schale-Partikel aufweisen, wurden bei allen dotierten α -Partikeln ein Verhältnis von 0,75 für die molaren Anteile von Natriumoleat zu Seltenerdoleaten (Gadolinium- und Europiumoleat) eingesetzt. Für die Synthesen von α -NaREF₄-Vorläuferpartikeln mit geringeren Mengen an Natriumoleat wurde entsprechend die Menge der zugegebenen TMAF-Stammlösung reduziert, damit in jedem Fall alle Metallionen stöchiometrisch in Metallfluoride (NaREF₄, REF₃ und NaF) umgesetzt werden können. Wie bei den α -NaEuF₄ Nanopartikeln wurden für die α -Vorläuferpartikel des NaGdF₄-Schalenmaterials und der Eu³⁺-dotierten NaGdF₄ Partikel, die Menge an Ölsäure und Oktadecen so eingestellt, dass das gesamte Volumen der Reaktionslösung nach Hinzugabe der TMAF-Stammlösung 80 mL umfasste. Übersichten über die Mengen der verwendeten Edukte für die Synthesen der NaREF₄-Vorläuferpartikel sind in den Tabellen A.2 und A.3 im Anhang dargestellt.

Thermogravimetrische Messungen zeigen einen Masseverlust von ca. 40 % für alle kleinen NaREF₄-Vorläuferpartikel, weil an der Oberfläche der Nanopartikel organische Liganden, vorwiegend Ölsäure-Moleküle, gebunden sind.

3.1.4. Synthese von monodispersen β -NaREF₄-Nanopartikeln unter Verwendung von α -Vorläuferpartikeln

Die Herstellung von einheitlichen (monodispersen) NaREF₄-Nanopartikel der β -Phase erfolgte in einem zweiten Syntheseschritt, indem die oben beschriebenen α -NaREF₄-Vorläuferpartikel in neuem Lösungsmittel redispersiert und je nach Synthese auf eine höhere Synthesetemperatur von 300-320 °C für unterschiedliche Synthesenzeiten erhitzt wurden.

Synthese von β -NaGdF₄-Nanopartikeln unterschiedlicher Größe

Zur Synthese von β -NaGdF₄-Nanopartikeln mit unterschiedlichen Durchmessern wurden jeweils 1 mmol der NaGdF₄-Vorläuferpartikel mit unterschiedlichem Na/Gd-Verhältnis (Na_xGdF_{3+x}) unter Berücksichtigung von 40 % organischem Material an der Partikeloberfläche in 15 mL Ölsäure und 15 mL Oktadecen in einem 100 mL-Dreihalskolben der Syntheseapparatur gelöst. Die Reaktionslösung wurde für 30 min bei Raumtemperatur und anschließend für 60 min bei 100 °C unter Vakuum entgast. Um

im Anschluss niedrig-siedende Substanzen und Sauerstoffreste zu entfernen wurde die Apparatur dreimal im Wechsel evakuiert und mit Stickstoff geflutet. Danach wurde die leicht gelbliche Reaktionslösung mit einer Aufheizgeschwindigkeit von ca. 20 °C/min auf 320 °C erhitzt und bei dieser Temperatur unter Stickstoffatmosphäre für 60 min gerührt. Nachfolgend kühlte die Reaktionslösung auf Raumtemperatur ab.

Die entstandenen Nanopartikel wurden dann mit dem gleichen Volumen an Ethanol gefällt und durch Zentrifugation bei 4500 U/min für 5 min als Feststoff von der Lösung getrennt. Die Reinigung der Partikel erfolgte durch Redispergieren des Produktes in 10 mL Hexan und anschließender Fällung mit 20 mL Ethanol. Nachdem die Partikel durch erneutes Zentrifugieren bei 4500 U/min für 5 min von der Lösung getrennt wurden, fand eine 30 minütige Trocknung des Produktes im Trockenschrank bei 80 °C statt.

Synthese von β -NaGdF₄-Nanopartikeln in Gegenwart von zusätzlichem Natriumoleat und TMAF

Diese β -NaGdF₄-Nanopartikel wurden in gleicher Weise hergestellt, wie die oben beschriebenen β -NaGdF₄-Nanopartikel unterschiedlicher Größe, mit der Ausnahme, dass der Lösung mit den α -Vorläuferpartikeln vor dem Aufheizen zusätzlich Natriumoleat und Tetramethylammoniumfluorid-Tetrahydrat (TMAF) hinzugefügt wurde. In allen Fällen wurden die Mengen von Natriumoleat und TMAF so gewählt, dass bei Einsatz von α -Na_xGdF_{3+x}-Vorläuferpartikeln mit geringerem Na/Gd-Verhältnis „fehlendes“ Natrium und Fluor ausgeglichen wurde und NaGdF₄-Nanopartikel mit Natrium und Gadolinium im äquimolaren Verhältnis entstehen konnten. Beispielsweise wurden 0,4 mmol Natriumoleat (0,122 g) und 0,4 mmol Tetramethylammoniumfluorid-Tetrahydrat (0,066 g) zu 1 mmol α -Vorläuferpartikel hinzugefügt, die zuvor mit einem Na/Gd-Verhältnis von 0,6 hergestellt wurden.

Synthese von Eu³⁺-dotierten NaGdF₄-Nanopartikeln (0,5 – 12,5% Eu³⁺)

Zur Herstellung der Eu³⁺-dotierten β -NaGdF₄-Nanopartikel wurde jeweils 1 mmol der Eu³⁺-dotierten α -NaGdF₄-Vorläuferpartikel (unter Berücksichtigung des organischen Materials: 0,427 g) in einem Gemisch aus 15 mL Ölsäure und 15 mL Oktadecen in einem 100 mL-Dreihalskolben gelöst. Der anschließende Syntheseablauf erfolgte in derselben Weise, wie oben bereits für Synthese der monodispersen β -NaGdF₄-Nanopartikel beschrieben. Die gereinigten β -NaGdF₄-Nanopartikel mit unterschiedlicher Eu³⁺-Dotierung wurden abschließend jedoch nur für 30 min an der Luft bei Raumtemperatur getrocknet und danach im Kühlschrank bei 8 °C aufbewahrt.

Synthese von β -NaEuF₄-Kernpartikeln

Die Synthese der β -NaEuF₄-Kernpartikel erfolgte, indem 10 mmol der kleinen α -

NaEuF₄ Vorläuferpartikel (unter Berücksichtigung des organischen Materials: 4,1817 g) in 20 mL Ölsäure und 20 mL Oktadecen in einem 100 mL-Dreihalskolben der Syntheseapparatur gelöst wurden. Das Reaktionsgemisch wurde in gleicher Weise, wie bereits oben für die Synthese der β -NaGdF₄-Nanopartikel beschrieben, entgast. Die leicht gelbliche Reaktionslösung wird dann mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 20 °C/min auf 300 °C erhitzt und bei dieser Synthesetemperatur unter N₂-Atmosphäre für 50 min gerührt. Das Abkühlen der Syntheselösung sowie das Fällens und die Reinigung der entstandenen β -NaEuF₄-Kernpartikel wurde nach der Vorgehensweise der oben beschriebenen β -NaGdF₄-Synthese durchgeführt. Die Trocknung der β -NaEuF₄-Kernpartikel fand bei Raumtemperatur an der Luft über eine Dauer von 19 h statt. Anschließend wurden die Partikel im Kühlschrank bei 8 °C aufbewahrt. Bei der thermogravimetrischen Analyse der β -NaEuF₄ Kernpartikel wurde ein organischer Anteil (Oberflächenliganden) von 23% gemessen.

3.1.5. Synthese von NaEuF₄/NaGdF₄-Kern/Schale-Nanopartikeln

Zur Synthese der NaEuF₄/NaGdF₄-Kern/Schale-Nanopartikel wurden die oben beschriebenen β -NaEuF₄-Kernpartikel gemeinsam mit einem Ausgangsstoff für die NaGdF₄-Schale gelöst in Ölsäure/Oktadecen auf eine höhere Synthesetemperatur (280-300 °C) erhitzt. Als Schalenmaterial wurden entweder kristalline α -NaGdF₄-Vorläuferpartikel (α -Methode) oder Natrium- und Gadoliniumtrifluoracetat (TFA-Methode) verwendet. In beiden Fällen wurde ein molares Verhältnis von 1:7 für NaEuF₄-Kernpartikel und NaGdF₄-Schalenmaterial in der Synthese verwendet, damit Kern/Schale-Nanopartikel entstehen, die ein achtfach größeres Volumen als die Kernpartikel besitzen und bei kugelförmigen Partikeln dementsprechend den doppelten Durchmesser aufweisen.

Einsatz von α -NaGdF₄-Vorläuferpartikeln als Schalenmaterial (α -Methode)

Bei der α -Methode wurde in einem 50 mL-Dreihalskolben 0,75 mmol β -NaEuF₄-Kernpartikel (unter Berücksichtigung des organischen Anteils: 0,2428 g) und 5,25 mmol α -NaGdF₄-Vorläuferpartikel (unter Berücksichtigung von 40% organischer Masse: 2,2418 g), die mit einem Na/Gd-Verhältnis von 0,6 hergestellt wurden (s.o.), in 12 mL Ölsäure und 12 mL Oktadecen gelöst. Um flüchtige Substanzen aus der Reaktionslösung und der Syntheseapparatur zu entfernen, wurde die Lösung zunächst für 30 min bei Raumtemperatur und anschließend bei 100 °C unter Vakuum gerührt. Nachdem die Apparatur dann dreimal mit Stickstoff geflutet und unter Vakuum entgast wurde, wurde die trübe Reaktionslösung unter Stickstoffatmosphäre mit einer Aufheizgeschwindigkeit von ca. 18 °C/min auf 300 °C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurde die nun klar gewordene Lösung für weitere 120 min mittels Magnetrührer durchmischt. Zur Analyse des

Syntheseverlaufs wurden bei Erreichen der Synthesetemperatur von 300 °C mit Hilfe einer Glasspritze und geeigneten Handschuhen alle 20 min eine Probe der Syntheselösung (4 mL) über das Septum der Apparatur entnommen. Jede Probe wurde direkt in 30 mL einer 1:2 Mischung aus Hexan und Ethanol injiziert, damit eine Fällung der Nanopartikel stattfindet und weiteres Partikelwachstum verhindert wird. Die Reinigung und Aufbewahrung der Kern/Schale-Partikelproben erfolgte in gleicher Weise, wie es bereits oben für die Eu^{3+} -dotierten β - NaGdF_4 -Nanopartikel beschrieben ist. Die Partikel der letzten entnommenen Probe nach 120 min stellen die finalen Kern/Schale-Nanopartikel der α -Methode dar.

Einsatz von Natrium- und Gadoliniumtrifluoracetaten als Schalenmaterial (TFA-Methode)

In der TFA-Methode wird durch die thermische Zersetzung von Natrium- und Gadoliniumtrifluoracetaten (Na-TFA, Gd-TFA) eine NaGdF_4 -Schale auf den Partikeln gebildet. Basierend auf einer leicht veränderten Vorgehensweise aus der Literatur von Zhang et al. [52] werden 0,375 mmol der β - NaEuF_4 -Kernpartikel (mit Einberechnung der organischen Ligandenmasse: 0,1214 g), 2,625 mmol Gd-TFA (1,3028 g) und 4,725 mmol Na-TFA (0,6426 g) in einem 50 mL-Dreihalskolben mit 12 mL Ölsäure und 12 mL Oktadecen vermischt. Der 1,8-fach höhere molare Anteil an Na-TFA im Vergleich zu Gd-TFA geht auf die von Zhang et al. beschriebene Methode zurück. Das Reaktionsgemisch wurde anfangs für 90 min bei Raumtemperatur unter Vakuum gerührt. Danach wurde es weiterhin unter Vakuum mit einer Aufheizgeschwindigkeit von ca. 4 °C/min auf 120 °C erhitzt und bei dieser Temperatur für weitere 30 min entgast, sodass eine klare Lösung entsteht. Um flüchtige Stoffe zu entfernen, wurde die Syntheseapparatur dreimal abwechselnd mit Stickstoff geflutet und evakuiert. Im Anschluss wurde die Syntheselösung unter Stickstoffatmosphäre schnell (Aufheizgeschwindigkeit betrug ca. 16 °C/min) auf 280 °C erhitzt und für 60 min bei dieser Temperatur gerührt. Nachdem die Reaktionslösung anfangs durch eine starke Gasentwicklung aufschäumt, wird die Lösung zunächst für ca. 50 min trübe und anschließend wieder klar. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur von 280 °C wurde alle 10 min eine 4 mL große Probe der Syntheselösung mittels Spritze durch das Septum entnommen und direkt in 30 mL einer 1:2 Mischung aus Hexan und Ethanol injiziert. In dem Gemisch fallen die Nanopartikel unmittelbar aus und ein weiteres Partikelwachstum wird verhindert. Die Partikelproben aus dieser Kern/Schale-Synthese wurden nach gleichem Verfahren wie für die Eu^{3+} -dotierten β - NaGdF_4 -Nanopartikel gereinigt und aufbewahrt. Die Partikel, die aus der letzten entnommenen Probe nach 60-minütiger Reaktionszeit isoliert wurden, repräsentieren die finalen Kern/Schale-Nanopartikel der TFA-Methode.

3.1.6. Sensibilisierung der NaREF₄-Nanopartikel durch Ligandenaustausch

Zur Detektion und quantitativen Bestimmung von Eu³⁺-Ionen an der Partikeloberfläche von NaREF₄-Nanokristallen wurden Oleatliganden, die nach der Partikelsynthese an der Oberfläche gebunden sind, partiell gegen sensibilisierende Liganden ausgetauscht. Dazu wurden verschiedene Stammlösungen hergestellt und der Ligandenaustausch mit einer einheitlichen Verfahrensweise durchgeführt.

Herstellung der Stammlösungen

Im ersten Schritt war es notwendig, eine Stammlösung eines geeigneten Puffers zu erstellen, damit beim nachfolgenden Ligandenaustausch die Acidität der sensibilisierenden Liganden gepuffert wird. Dazu wurden zunächst 0,5 mmol (0,399 g) Tetrabutylammoniumhydroxid · 30 H₂O und 1 mmol (0,316 mL) Ölsäure (Analytischer Standard) in 10 mL Ethanol vollständig gelöst. Große Teile von Ethanol und Wasser wurden dann mit Hilfe eines Rotationsverdampfers bei einer Temperatur von 40 °C von dem Ölsäure/Oleat-Puffer abgetrennt. Anschließend wurden Reste von flüchtigen Substanzen durch Anlegen von Vakuum über eine Schlenk-Apparatur für 60 min bei Raumtemperatur entfernt. Eine Stammlösung des Puffers wurde schließlich hergestellt, indem das farblose, ölige Produkt in 25 mL spektroskopisch reinem Chloroform komplett gelöst wurde.

Die Ligandenstammlösung wurde präpariert, indem ein berechneter Anteil der Pufferstammlösung zu einer Chloroformlösung, in der 2-Naphthoesäure als sensibilisierender Ligand gelöst war, hinzugefügt wurde. Die Anteile wurden hierbei so gewählt, dass die Ligandenstammlösung in spektroskopisch reinem Chloroform $1,5 \cdot 10^{-4}$ mol/L 2-Naphthoesäure und $3 \cdot 10^{-4}$ mol/L Puffer ($1,5 \cdot 10^{-4}$ mol/L Ölsäure und $1,5 \cdot 10^{-4}$ mol/L Tetrabutylammoniumoleat) enthielt.

Ligandenaustausch

Pulverproben von Nanopartikeln wurden verwendet, um kolloidale Lösungen in spektroskopisch reinem Chloroform herzustellen. Mit Hilfe eines Ultraschallbads und leicht erhöhten Temperaturen (ca. 50 °C) wurden etwa 15 mg des Nanopartikelpulvers zunächst in 10 mL einer 1:1 Mischung aus Ölsäure und Oktadecen redispergiert. Nach dem Abkühlen der Dispersion auf Raumtemperatur wurden die kolloidalen Nanopartikel durch Zugabe von 20 mL Ethanol gefällt und danach durch Zentrifugation für 5 min bei 4500 U/min von der Lösung abgetrennt. Die Nanopartikel wurden direkt danach wieder in 5 mL Hexan redispergiert, im Anschluss erneut mit 10 mL Ethanol gefällt und durch Zentrifugation für 5 min abgetrennt. Nach dem Entfernen des Überstands

durch Dekantieren wurde der Niederschlag bei Raumtemperatur für lediglich 1 min getrocknet und anschließend direkt und vollständig in 10 mL spektroskopisch reinem Chloroform gelöst. Über die Messung der UV-Vis-Absorption bei 272 nm von Gd^{3+} und bei 394 nm von Eu^{3+} wurden alle Nanopartikellösungen durch entsprechendes Verdünnen auf die gleiche Konzentration eingestellt.

Wenn nicht anderweitig im Text beschrieben, wurde nun ein partieller Ligandenaustausch durchgeführt, indem 2 mL der kolloidalen Nanopartikellösung mit 1 mL der Ligandenstammlösung innerhalb einer 10 x 10 x 40 mm Quarzglas-Küvette vermischt wurden. Die Küvette wurde dicht verschlossen und für mindestens 15 h in dunkler Umgebung gelagert. Nach dieser Zeit hat die Ligandenaustauschreaktion ein Gleichgewicht erreicht und die Lumineszenzintensität der sensibilisierten Nanopartikel in Lösung bleibt zeitlich konstant.

3.2. Analysemethoden

3.2.1. Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Röntgenpulverdiffraktometrie (X-Ray-Diffraction; XRD) wurde im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt, um kristalline Feststoffe in pulverförmigen Proben zu identifizieren und Informationen über deren Phasenanteile und mittlere Kristallitgröße zu erhalten. Alle Röntgendiffraktogramme wurden mit einem X'Pert Pro Diffraktometer der Firma PANalytical in Bragg-Brentano-Geometrie gemessen. Als Röntgenstrahlung diente die $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Linie einer Kupfer-Anode mit einer Wellenlänge von $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, die mit 40 kV Betriebsspannung und 40 mA Betriebsstromstärke erzeugt wurde. Die pulverförmigen Proben wurden möglichst eben auf einen Probenträger aus Aluminium (mit ca. 1 mm Vertiefung) bzw. in dünnster Schicht auf einen Probenträger mit Silizium-Wafer aufgetragen. Alle Messungen erfolgten in einem 2θ -Winkelbereich von 5 bis 79° mit einer Schrittweite von $0,0334^\circ$. Die maximale Auflösung des Messinstruments wurde berechnet anhand der Reflexbreiten einer Y_2O_3 -Pulverprobe, die als makrokristalliner Standard diente.

Die Bestimmung der Kristallstrukturen in den Pulverproben wurde durch einen Abgleich der gemessenen Reflexlagen- und intensitäten mit Werten aus den Kristallstrukturdatenbanken PDF („Powder Diffraction File“) sowie ICSD („Inorganic Crystal Structure Database“) durchgeführt. Aussagen über die Anteile an verschiedenen Kristallphasen, über die mittlere Kristallitgröße sowie über die Partikelform konnten durch numerische Anpassungen der Diffraktogramme mittels der Rietveld-Methode unter Verwendung

der Software FullProf Suite 2.05 gewonnen werden [76].

Die Anpassung der zu untersuchenden Kristallstruktur wurde, wie bei der Rietveld-Methode üblich, mittels der Minimierung der gewichteten, quadratischen Differenz zwischen dem gemessenen und dem berechneten Diffraktogramm der Probe durch die systematische Veränderung eines definierten Parametersatzes durchgeführt. Für die in dieser Arbeit untersuchten Proben wurden im Wesentlichen folgende Parameter innerhalb der FullProf-Software angepasst: Skalierung („Scale“), isotroper Temperaturfaktor („Overall-B“), isotrope Gauß-Verbreiterung der Reflexe durch die Partikelgröße („IG“), isotrope Lorentz-Verbreiterung der Reflexe durch die Partikelgröße („Y“), Anteil der Lorentz-Funktion an Reflexbreiten durch anisotropische Partikeldimensionen („SZ“), für dessen Berechnung der Größen- und Formvektor „Plättchen“ mit der Vorzugsrichtung $hkl = 001$ („Platelets Vector; $V1 = 0$; $V2 = 0$; $V3 = 1$ “) ausgewählt wurde, Asymmetrie („Asym1-4“), Textur der Partikelprobe in Richtung $hkl = 001$ („Preferred Orientation“), berechnet mit Hilfe der modifizierten March-Funktion, sowie die Besetzungszahlen der Atome. Des Weiteren wurden der Untergrund der Messung sowie instrumentelle Parameter optimiert. Für eine gute Anpassung war es erforderlich, dass die Parameter nicht zusammen in einem Schritt, sondern einzeln, nacheinander und in mehreren Schritten angepasst wurden. Die Parameter wurden hierzu in der oben genannten Reihenfolge angepasst. Als Profil-Funktion wurde die Pseudo-Voigt-Funktion von Thomson, Cox und Hastings [77] in Verbindung mit einer Funktion für axial-divergente Asymmetrie verwendet.

Alle Rietveld-Anpassungen wurden solange optimiert, bis in der Regel ein reduziertes Chi-Quadrat $\chi_r^2 < 3$ erreicht wurde. Das reduzierte Chi-Quadrat ist eine Kenngröße für die Abweichung des berechneten vom gemessenen Diffraktogramm und Werte nahe 1,0 sprechen für eine gute Qualität der numerischen Anpassung.

3.2.2. Transmissionselektronenmikroskopie

Durch die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurden hochauflösende Bilder von Partikeln im Nanometerbereich (10^{-9} m) erstellt, um Aussagen zur Morphologie sowie über die Größe und die Größenverteilung der Partikel treffen zu können.

Die TEM-Aufnahmen für diese Arbeit wurden mit einem JEM 2100 der Firma Jeol erstellt. Dieses TEM ist ausgestattet mit einer Lanthanhexaborid-Kristallelektrode und wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV betrieben, wodurch eine Auflösungsgrenze von bis zu 2 Å erreicht wurde.

Die Probenpräparation für TEM-Aufnahmen erfolgte, indem zunächst die Partikelprobe kolloidal in Hexan mit einer Konzentration von ca. 0,5 Gew-% gelöst wurde. Von die-

sem Kolloid wurde anschließend eine geringe Menge auf ein mit amorphen Kohlenstoff beschichtetes TEM-Grid aus Kupfer ($\varnothing = 3,05$ mm; 200 Maschen) aufgetragen und abgewartet bis das Hexan vollständig verdunstet war.

Die Partikelgrößenverteilungen der nanopartikulären Proben wurden aus den TEM-Aufnahmen mit Hilfe der Bildverarbeitungssoftware ImageJ erstellt [78]. Dazu wurde aus den TEM-Bildern, die mehrere Graustufen aufweisen, mittels einer einstellbaren Schwellwertfunktion eine Schwarz-Weiß-Abbildung erstellt, in der die Partikel als schwarze Flächen auf weißem Untergrund erscheinen. Für sphärische Partikel konnten die so erzeugten Kreisflächen mit Hilfe von ImageJ bestimmt und hieraus der Durchmesser der einzelnen Partikel ermittelt werden. Bei plättchenförmigen Partikeln wurden sowohl die Flächen der parallel zur Abbildungsebene liegenden Partikel, als auch die Durchmesser der senkrecht zur Abbildungsebene stehenden Partikel gemessen, um aus beiden Messgrößen das mittlere Volumen der Partikel zu bestimmen. Um diese anisotrop geformten Partikel mit sphärischen Partikel vergleichen zu können, wurden in diesem Fall Durchmesser von Kugeln berechnet, die den ermittelten Partikelvolumina entsprechen. Die Auswertung der Partikelgrößen erfolgte anhand von getrennt nebeneinander liegenden Partikeln, da die Flächen von überlagernden Partikeln nicht eindeutig bestimmt werden konnten. Histogramme der Partikelgrößenverteilungen wurden erstellt, indem die Durchmesser von ca. 200-500 Partikeln pro Probe ermittelt wurden. Im Falle von plättchenförmigen Partikeln wurden zusätzlich die Durchmesser von ca. 20 senkrecht zur Abbildungsfläche stehenden Partikel vermessen. Hierzu wurden pro Probe ca. 3-6 TEM-Aufnahmen mit gleicher Vergrößerung von unterschiedlichen Bereichen des TEM-Grids ausgewertet.

3.2.3. Fluoreszenzspektroskopie

Die Fluoreszenzspektroskopie diente zur Untersuchung der Lumineszenzeigenschaften der Nanopartikelproben, um Informationen zum strukturellen Aufbau sowie zur Ligan-denbelegung an der Partikeloberfläche zu gewinnen.

Hierzu wurden kolloidale Lösungen von Nanopartikeln in Chloroform hergestellt und in 111-QS Küvetten aus Suprasil[®]-Quarzglas von Hellma mit 10 x 10 mm Lichtweglänge gefüllt, die anschließend mit einem Stopfen aus Polytetrafluorethylen dicht verschlossen wurden. Alle Fluoreszenzspektren wurden bei Raumtemperatur mit dem Fluorolog 3-22 Spektrometer der Firma Horiba Jobin Yvon aufgenommen. Als Anregungslichtquelle diente eine 450 W Xenon-Hochdrucklampe und das emittierte Licht der Probe wurde durch einen Photomultiplier im Single-Photon-Counting-Mode gemessen, mit dem selbst geringe Lichtintensitäten zuverlässig detektiert werden können. Sowohl das An-

regungslicht der Xenon-Lampe, als auch das emittierte Licht der Probe wurden durch jeweils einen Doppelmonochromator spektral aufgespalten. Bei Verwendung einer Spaltbreite von 1 nm für das Anregungslicht bei der Messung von Anregungsspektren bzw. für das emittierte Licht bei der Messung von Emissionsspektren konnte so eine spektrale Auflösung von ca. 1 nm erzielt werden. Die Breite des jeweils anderen Spalts variierte zwischen 2-10 nm. Die Lumineszenz der Probelösungen wurde im Winkel von 90° zum Anregungslicht („Right-Angle“-Modus) gemessen. Der Durchtritt von Anregungslicht zum Detektor und die Messung von Spektren höherer Ordnung wurden durch den Einsatz der optischen Langpassfilter Schott GG 385 bei der Messung von Emissionsspektren und Schott OG 475 sowie Schott OG 530 bei der Aufnahme von Anregungsspektren vermieden. Anregungs- und Emissionsspektren wurden bezüglich der Transmission der Monochromatoren, des Lampenspektrums und der Detektorempfindlichkeit korrigiert.

Ligandenaustauschreaktion:

Intensitätsmessung der Partikellumineszenz über die Zeit

Um den dynamischen Austausch von Liganden an der Nanopartikeloberfläche näher zu untersuchen, wurden die kolloidalen Lösungen mit einer definierten Anregungswellenlänge bestrahlt und während des Ligandenaustausches die Intensität der Lumineszenz bei einer bestimmten Wellenlänge in Abhängigkeit der Zeit gemessen. Die Messküvetten wurden hierzu mit 2 mL einer kolloidalen Lösung von unmodifizierten Partikeln befüllt und zunächst ohne Stopfen in die Probenkammer des Spektrometers gestellt. Anschließend wurde der Messraum verdunkelt, die zeitabhängige Fluoreszenzmessung gestartet und nach ca. 1 Minute im Dunkeln 1 mL der Ligandenlösung, die den sensibilisierenden Liganden enthielt, bei laufender Messung in die Messküvette injiziert. Dann wurde schnell die Küvette mit einem Stopfen fest verschlossen und die Probenkammer geschlossen. Während der gesamten Messung wurde die Lösung in der Küvette über einen kleinen Magnetrührer langsam und ohne Bildung von Luftblasen gerührt, damit beide Lösungen möglichst schnell und gleichmäßig vermischt werden. Da bei diesen Messungen die Emissionsintensität der roten Fluoreszenz von Eu^{3+} bei $\lambda = 615 \text{ nm}$ über die Zeit gemessen wurde, kam der optische Langpassfilter OG 530 von Schott zum Einsatz.

3.2.4. UV/Vis-Spektroskopie

UV-Vis-Absorptionsspektren von Probelösungen wurden mit Hilfe des UV-Vis-NIR Spektrometers Cary 6000i der Firma Varian erstellt. Die Nanopartikelproben wurden

hierzu kolloidal in Chloroform redispergiert, in 111-QS Küvetten aus Suprasil[®] Quarzglas von Hellma mit 10 mm Lichtweglänge gefüllt, und gegen eine Referenzküvette mit reinem Chloroform gemessen.

3.2.5. Röntgenfluoreszenzanalyse

Elementanalysen der nanopartikulären Proben wurden mit einem Axios Röntgenfluoreszenzspektrometer (XRF) von PANalytical durchgeführt. Die Proben wurden mit dem Schmelzofensystem Eagon 2 von PANalytical zu transparenten Schmelztabletten verarbeitet, indem ca. 100 mg der pulverförmigen Probe, 5,9 g X-Ray Flux (66% Lithiumtetraborat und 34% Lithiummetaborat), 0,5 g Ammoniumnitrat als Oxidationsmittel und eine geringe Menge Ammoniumiodid (zur Herabsetzung der Oberflächenspannung) bei 1150 °C aufgeschmolzen wurden. Die Bestimmung der Elementkonzentrationen erfolgte über die PANalytical Software „SuperQ“, indem Kalibrierkurven mit Konzentrationsreihen aus Natrium- bzw. Seltenerdchloriden erstellt wurden.

3.2.6. Thermogravimetrie

Die thermogravimetrischen Messungen wurden mit einem Netzsch STA 449 C unter Heliumatmosphäre durchgeführt. Hierfür wurde ca. 20 mg der pulverförmigen Probe in einem Aluminiumtiegel mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 °C/min in einem Temperaturintervall von 25-525 °C erhitzt.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Synthese monodisperser β -NaREF₄-Nanopartikel aus kristallinen Vorläuferpartikeln

Die Herstellung von in Form und Größe einheitlichen (monodispersen) Nanopartikel aus Natriumseltenerdfluoriden (NaREF₄) erfolgte im Rahmen dieser Arbeit nach einem zweistufigen Syntheseverfahren:

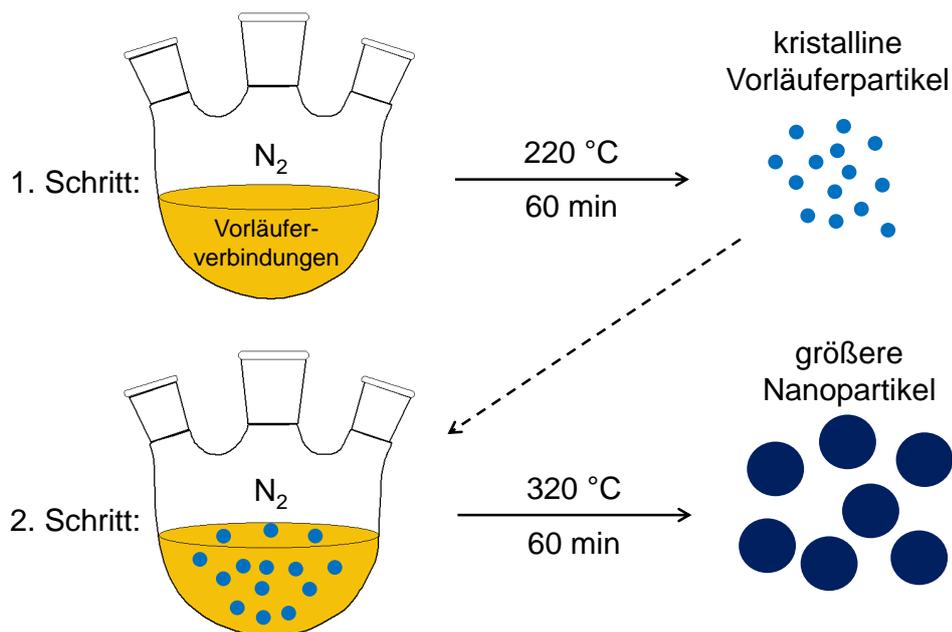


Abbildung 4.1. Schema des Zwei-Schritte-Syntheseverfahrens von monodispersen β -NaREF₄-Nanopartikeln aus kristallinen Vorläuferpartikeln.

Der erste Schritt besteht darin, die molekularen Vorläuferverbindungen für NaREF₄, in der Regel Natrium- und Seltenerdoleate sowie eine geeignete Fluoridquelle, in einem Gemisch aus Ölsäure und Oktadecen bei vergleichsweise niedriger Temperatur (220 °C) für eine Stunde unter Stickstoffatmosphäre zu erhitzen. Aus dieser Synthese können kleine (2-4 nm im Durchmesser) kristalline Nanopartikel gewonnen werden,

die in der (< 750 °C) metastabilen kubischen α -Kristallphase der Natriumseltenerdfluoride vorliegen. Nachdem die Partikel isoliert und aufgereinigt wurden, werden sie im zweiten Schritt als sog. „Vorläuferpartikel“ erneut in einem Lösungsmittelgemisch aus Ölsäure und Oktadecen redispersiert. Der Begriff Vorläuferpartikel dient hierbei zur Verdeutlichung, dass die kleinen α -NaREF₄-Nanopartikel als Ausgangsmaterial für die Synthese der größeren Nanopartikel verwendet werden, die im zweiten Schritt entstehen. In Ölsäure-haltigen Lösungsmittel können die α -NaREF₄-Nanopartikel als Monomer-Reservoir dienen, weil sie bei Temperaturen über ca. 280 °C durch Ostwald-Reifung wachsen und dabei Monomer abspalten. In der Lösung bildet sich daher eine so hohe Monomerkonzentration, dass thermodynamisch stabilere β -NaREF₄-Keime, die bei der hohen Temperatur (320 °C) nukleieren, unter Übersättigungsbedingungen zu einheitlichen Nanopartikeln mit einer engen Partikelgrößenverteilung heranwachsen (vgl. Kapitel 2.1).

Für die Gruppe II der Natriumseltenerdfluoride (Sm, Eu, Gd, Tb) ist aus der Literatur bekannt, dass das zweistufige Syntheseverfahren zu monodispersen β -NaREF₄-Nanopartikel führt [66]. Bisher war es jedoch nicht möglich, die Keimbildungszahl der β -Phase im zweiten Schritt der Synthese und damit einhergehend die finale Größe der β -NaREF₄-Nanopartikel zu variieren. Bei der Synthese von dotierten β -NaYF₄-Nanopartikel, die zur Gruppe III (Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu sowie Y) zuzuordnen sind, konnte gezeigt werden, dass der Natriumgehalt, der bei der Herstellung von α -NaYF₄-Nanopartikeln im ersten Schritt verwendet wird, einen Einfluss auf die Keimzahl und damit die Größe der β -NaYF₄-Nanopartikel im zweiten Schritt des Syntheseverfahrens hat [79]. Die Herstellung von α -NaREF₄-Nanopartikel der Gruppe II nach der gleichen Synthesemethode war aber nicht erfolgreich, weil unter den gleichen Synthesebedingungen nur NaREF₄-Nanopartikel in der hexagonalen β -Kristallphase entstehen. Deshalb beschäftigt sich folgendes Kapitel mit der Entwicklung einer neuen Synthesemethode, mit der einheitliche β -NaREF₄-Nanopartikel der Gruppe II in verschiedenen Größen hergestellt werden können.

4.1.1. Größenkontrollierte Synthese von monodispersen

β -NaGdF₄-Nanopartikeln

Im ersten Teil wird untersucht, in welcher Weise das in der Synthese eingesetzte Verhältnis von Natrium zu Gadolinium die Bildung der Vorläuferpartikel (Schritt 1) beeinflusst. Im Gegensatz zu Voß et al., die α -NaREF₄ der Gruppe II nur mit einem Überschuss an Natriumfluorid herstellten [66], war es zunächst nötig, eine Synthesemethode zur Herstellung kleiner α -NaGdF₄-Vorläuferpartikel zu entwickeln, die es erlaubt, die Syn-

these mit verschiedenen Natriumkonzentrationen durchzuführen. Dies gelang durch das langsame (1 mL/min) Hinzutropfen einer Tetramethylammoniumfluorid-Lösung in eine heiße (220 °C) Ölsäure/Oktadecen-Lösung, in der Gadoliniumoleat sowie verschiedene Mengen an Natriumoleat gelöst waren (vgl. Kapitel 3.1.3). Nachdem die Syntheselösung für insgesamt eine Stunde bei relativ niedriger Temperatur (220 °C) erhitzt wurde, wurden die entstandenen Nanopartikel mit Ethanol gefällt und nach der Aufarbeitung und Trocknung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht (s. Abbildungen A.1 und A.2 im Anhang). Die Rietveld-Analysen der Röntgendiffraktogramme zeigen, dass unterschiedliche Kristallphasen entstehen, wenn die Nanopartikel in Gegenwart von verschiedenen Natriumkonzentrationen synthetisiert werden. In Abbildung 4.2 sind die Kristallphasenanteile der hergestellten Vorläuferpartikel in Abhängigkeit zu dem Na/Gd-Verhältnis, das in der Synthese eingesetzt wurde, dargestellt.

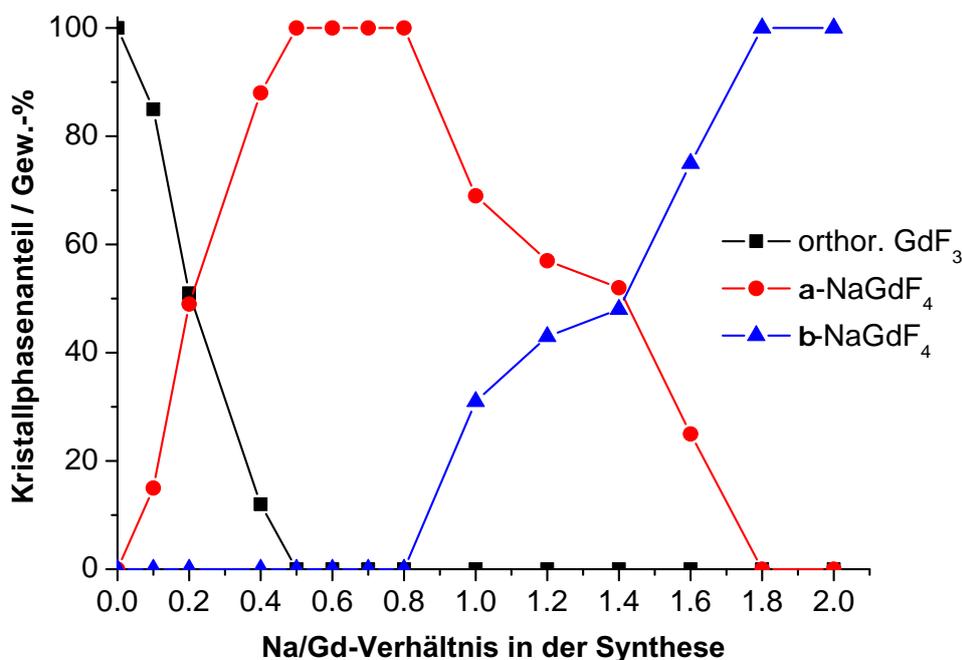


Abbildung 4.2. Kristallphasenanteile der Vorläuferpartikel ermittelt aus den Rietveld-Analysen der Röntgendiffraktogramme. Je nach Na/Gd-Verhältnis, das bei der Synthese der Vorläuferpartikel verwendet wurde, enthalten die synthetisierten Produkte unterschiedliche Mengen an orthorhombischen GdF_3 (schwarz), kubischen α - NaGdF_4 (rot) und hexagonalen β - NaGdF_4 (blau). Die Verbindungslinien dienen zur Veranschaulichung der Verläufe.

Hierbei wird deutlich, dass insgesamt drei verschiedene kristalline Phasen auftreten, die je nach Natriumgehalt der Synthese unterschiedliche Anteile aufweisen. Bei Na/Gd-Verhältnissen von 0,5 bis 0,8 erhält man phasenreine Nanopartikel in der erwünschten kubischen α - NaGdF_4 -Kristallphase. Na/Gd-Verhältnisse von 1,8 oder höher führen dagegen zu reinen hexagonalen β - NaGdF_4 -Nanopartikeln, während phasenreine ortho-

rhombische GdF_3 -Nanopartikel gebildet werden, wenn kein Natriumoleat der Synthese hinzugefügt wurde ($\text{Na/Gd} = 0$). Andere verwendete molare Verhältnisse von Natrium zu Gadolinium, ergeben Mischungen von Nanopartikeln aus zwei Kristallphasen.

Neben den Phasenanteilen der kristallinen Proben kann durch die Rietveld-Analyse auch der mittlere Partikeldurchmesser bestimmt werden. Wie seit Scherrer bekannt ist, hängt die gemessene Reflexbreite im Röntgendiffraktogramm mit der mittleren Partikelgröße antiproportional zusammen [80]. Aus den sehr breiten Röntgenreflexen der Vorläuferpartikel ist daher ersichtlich, dass es sich um Nanopartikel mit sehr geringen Abmessungen handelt. Die Ergebnisse der Rietveld-Anpassungen bezüglich der mittleren Partikelgröße der einzelnen Kristallphasen sind in Abbildung 4.3 in Abhängigkeit zu dem Na/Gd-Verhältnis in der Synthese gezeigt.

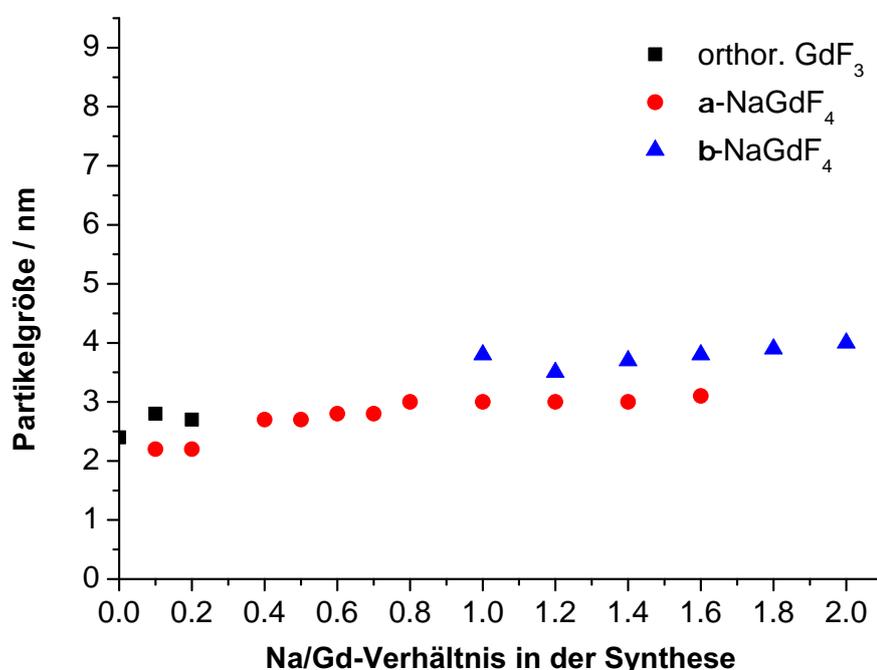


Abbildung 4.3. Mittlere Partikelgröße der einzelnen Kristallphasen in den Produkten der Vorläuferpartikel-Synthesen, die über die Rietveld-Analysen der Röntgendiffraktogramme berechnet wurden.

Die mittleren Durchmesser aller Vorläuferpartikel sind unabhängig von der jeweiligen Kristallphase sehr ähnlich und liegen alle im sehr kleinen Größenbereich von 2-4 nm. Eine sehr geringe Tendenz zu größeren Partikel bei höheren Na/Gd-Verhältnissen wird ebenfalls deutlich, jedoch sind die Unterschiede in der Größe nur marginal. Die aus den Röntgendiffraktogrammen ermittelten Partikelgrößen stimmen gut mit den TEM-Aufnahmen der Vorläuferpartikel in Abbildung 4.4 überein.

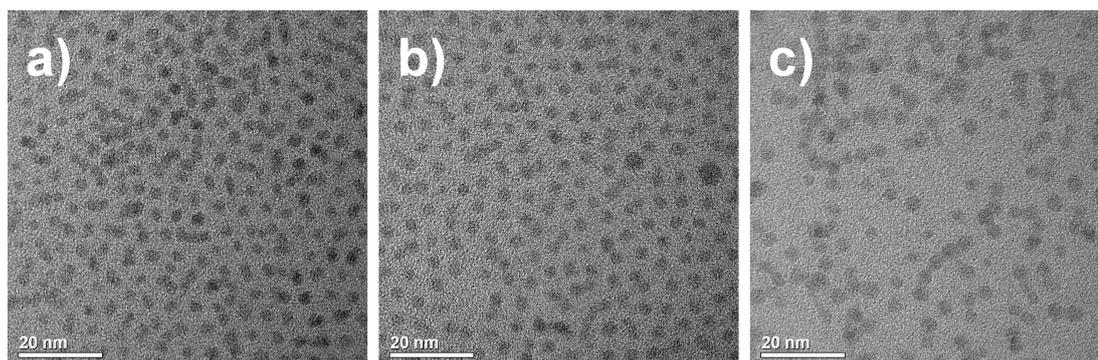


Abbildung 4.4. TEM-Bilder der Vorläuferpartikel, die ohne Natrium (a) sowie mit den molaren Na/Gd-Verhältnissen von 0,8 (b) und 2,0 (c) hergestellt wurden.

Exemplarisch für alle Vorläuferpartikelproben wurden a) phasenreine GdF_3 -Nanopartikel ($\text{Na}/\text{Gd} = 0$), b) phasenreine α - NaGdF_4 -Nanopartikel ($\text{Na}/\text{Gd} = 0,8$) und c) phasenreine β - NaGdF_4 -Nanopartikel ($\text{Na}/\text{Gd} = 2,0$) abgebildet. Wie zuvor angesprochen, zeigen alle Proben eine ähnliche Partikelgröße (2-4 nm) und zudem eine vergleichbare quasi-sphärische Morphologie.

Des Weiteren wurden die elementaren Zusammensetzungen der Vorläuferpartikelproben mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzspektroskopie (XRF) bestimmt (s. Tabelle A.4 im Anhang). In Abbildung 4.5 ist das durch XRF ermittelte Na/Gd-Verhältnis über das in der Synthese der kleinen Partikel eingesetzte Na/Gd-Verhältnis aufgetragen. Hieraus lässt sich erkennen, dass für Na/Gd-Verhältnisse kleiner als 0,8 der mittels XRF gemessene Wert vergleichbar mit dem Verhältnis von Natriumoleat zu Gadoliniumoleat ist, das in Partikelsynthese eingesetzt wurde. Bei höheren Na/Gd-Verhältnissen steigt der XRF-Messwert aber nicht entsprechend dem eingesetzten Verhältnis an, sondern nähert sich einem Wert zwischen 1 und 1,2 an. Das liegt daran, dass die Proben aus den Synthesen mit höheren Na/Gd-Verhältnissen hexagonales β - NaGdF_4 enthalten, für das ein Na/Gd-Verhältnis = 1 zu erwarten ist und diesbezüglich nur eine geringe Phasenbreite zeigt [81, 82]. Die leicht höheren Werte als 1 sind vermutlich auf einen zusätzlichen Natriumanteil durch Natriumoleat in der Ligandenhülle der Nanopartikel oder durch Natriumionen, die auf der Partikeloberfläche adsorbiert sind, zurückzuführen, wie es schon in ähnlicher Weise bei vergleichbaren Partikeln beobachtet wurde [79]. Die Vorläuferpartikel wurden nach der Fällung in nur einem Waschschrift mit Ethanol gereinigt (vgl. Kapitel 3.1.3), damit die hohe Dispergierbarkeit der Partikel für den zweiten Syntheseschritt erhalten bleibt.

Wenn die verschiedenen Vorläuferpartikel im zweiten Schritt des Syntheseverfahrens (vgl. Abbildung 4.1) im Ölsäure/Oktadecen-Gemisch redispersiert und auf 320 °C erhitzt werden, setzt Ostwald-Reifung ein, d.h. ein Wachstum der Partikel durch Mo-

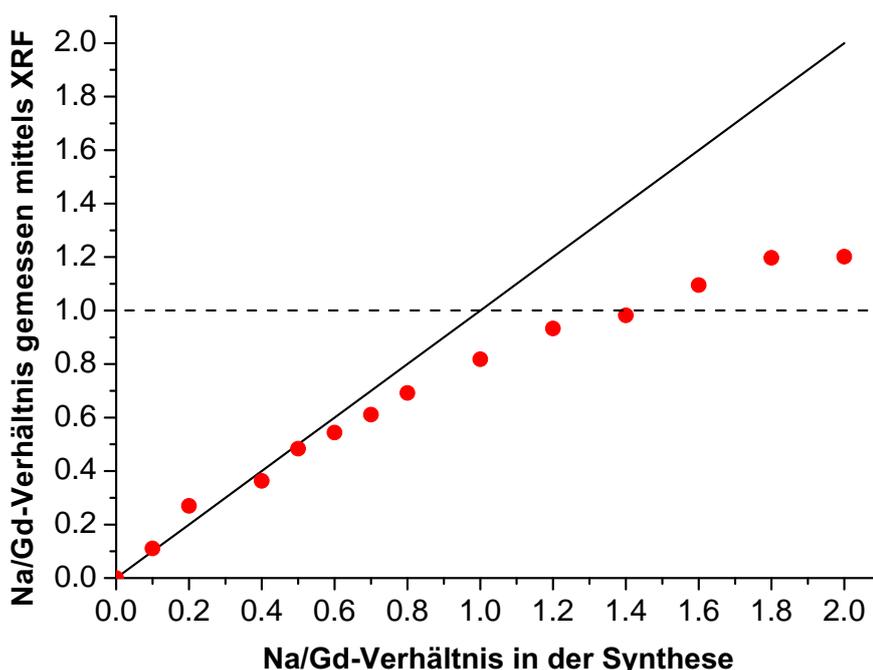


Abbildung 4.5. Dargestellt sind die mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF) gemessenen Na/Gd-Verhältnisse der Vorläuferpartikel (rote Punkte), aufgetragen über die in der Synthese verwendeten Na/Gd-Verhältnisse. Die durchgezogene schwarze Linie repräsentiert das in der Synthese verwendete Na/Gd-Verhältnis, während die gestrichelte schwarze Linie bei $Y = 1$ das erwartete Na/Gd-Verhältnis für β -NaGdF₄ angibt.

nomertransfer findet statt (vgl. Kapitel 2.1). Durch das Erhitzen der oben genannten phasenreinen GdF₃-, α -NaGdF₄- und β -NaGdF₄-Vorläuferpartikel (s. Abbildung 4.4) entstehen folgende in Abbildung 4.6 dargestellten Nanopartikel. Die TEM-Bilder zeigen, dass die mittlere Größe der NaGdF₄-Nanopartikel (b und c) nach einstündiger Synthesezeit deutlich stärker zugenommen hat, als die Größe der GdF₃-Partikel (a). Das lässt darauf schließen, dass die Löslichkeit von GdF₃ im Lösungsmittelgemisch aus Ölsäure und Oktadecen eher gering ist und nur ein langsamer Monomeraustausch zwischen den Partikeln stattfindet. Aus den TEM-Bildern wird außerdem deutlich, dass das Erhitzen von α -NaGdF₄-Vorläuferpartikeln zur Bildung monodisperser Nanopartikel führt (b), während bei β -NaGdF₄-Vorläuferpartikeln das klassische Partikelwachstum zu polydispersen Partikeln durch Ostwald-Reifung erfolgt.

Die Erklärung hierfür liefern die Röntgendiffraktogramme der im zweiten Syntheseschritt gewonnenen Partikelproben (s. Abbildungen A.3 und A.4 im Anhang). Aus der Rietveld-Analyse dieser Daten wurden die Kristallphasenanteile der Proben bestimmt (s. Abbildung 4.7), die zeigen, dass im Falle der α -NaGdF₄-Vorläuferpartikel ein $\alpha \rightarrow \beta$ -Phasenübergang stattgefunden hat, wodurch monodisperse β -NaGdF₄ Nanopartikel entstanden sind (vgl. Kapitel 2.1 und [57]). Die Übersicht der Phasenanteile zeigt eben-

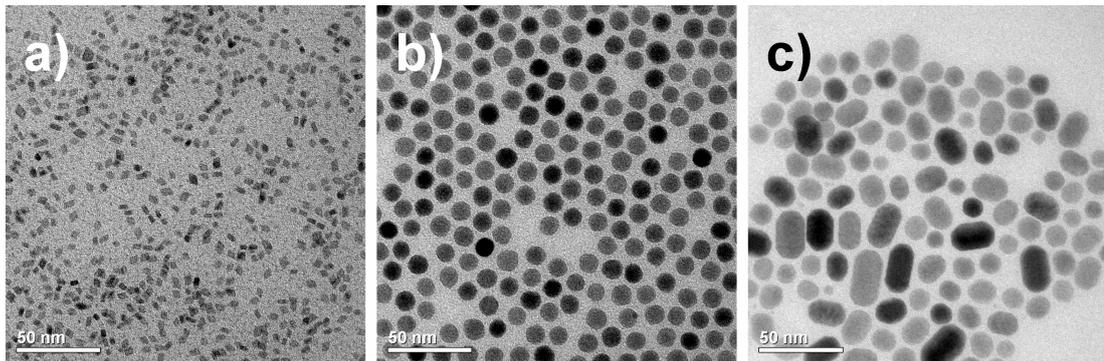


Abbildung 4.6. TEM-Bilder der Nanopartikel, die durch das 60-minütige Erhitzen der redispersierten Vorläuferpartikel auf 320 °C im zweiten Syntheseschritt (vgl. Abbildung 4.1) hergestellt wurden. Produkt (a) ist aus den GdF_3 -Vorläuferpartikeln entstanden, die ohne Natrium hergestellt wurden, während die α - NaGdF_4 - bzw. β - NaGdF_4 -Vorläuferpartikel, die mit den molaren Na/Gd-Verhältnissen von 0,8 bzw. 2,0 synthetisiert wurden (vgl. Abbildung 4.4), zu den Produkten (b) und (c) führen.

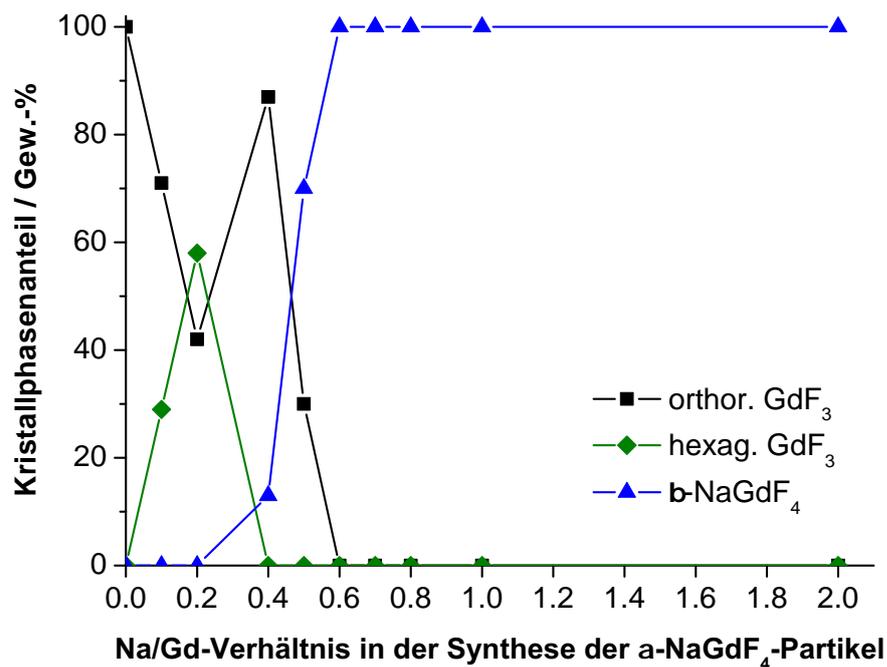


Abbildung 4.7. Kristallphasenanteile der Nanopartikel, die aus dem Erhitzen der redispersierten Vorläuferpartikel auf 320 °C im zweiten Syntheseschritt hervorgehen. Die Werte wurden aus den Rietveld-Anpassungen der Röntgendiffraktogramme (s. Abbildungen A.3 und A.4 im Anhang) ermittelt. Je nach Na/Gd-Verhältnis, das bei der Synthese der Vorläuferpartikel verwendet wurde, enthalten die synthetisierten Produkte unterschiedliche Mengen an orthorhombisches GdF_3 (schwarz), hexagonales GdF_3 (grün) und hexagonales β - NaGdF_4 (blau). Die Verbindungslinien dienen zur Veranschaulichung der Verläufe.

falls, dass bei der Verwendung von Vorläuferpartikeln aus Synthesen mit geringeren Na/Gd-Verhältnissen (linker Teil) der Anteil an β -NaGdF₄-Nanopartikeln abnimmt und vorwiegend mehrphasige Produkte aus orthorhombischen und hexagonalen GdF₃-Partikeln entstehen. Beim Einsatz von phasenreinen β -NaGdF₄-Vorläuferpartikeln (Na/Gd = 2,0) bleibt hingegen die thermodynamisch stabile hexagonale β -Phase auch nach dem zweiten Syntheseschritt erhalten.

Da somit monodisperse β -NaGdF₄-Nanopartikel nur durch das Aufheizen von Vorläuferpartikeln der α -Phase gewonnen werden können, wird im weiteren untersucht, wie die Nukleation und damit einhergehend die finale Größe der β -NaGdF₄-Partikel durch das Na/Gd-Verhältnis, das in der Synthese der α -NaGdF₄-Vorläuferpartikel verwendet wurde, beeinflusst wird. Die XRD-Ergebnisse (s. Abbildung 4.3) und die XRF-Messungen (s. Abbildung 4.5) der Vorläuferpartikel zeigen, dass phasenreine α -NaGdF₄ Partikel mit verschiedenen Natriumanteilen gebildet werden und daher genauer mit der Formel α -Na_xGdF_{3+x} beschrieben werden können. Diese Beobachtungen stimmen mit dem NaF-GdF₃-Phasendiagramm von Thoma et al. überein, in dem α -NaGdF₄ eine deutliche Phasenbreite zeigt, während β -NaGdF₄ nur stabil im Bereich von Na/Gd = 1 ist (s. Abbildung 4.8).

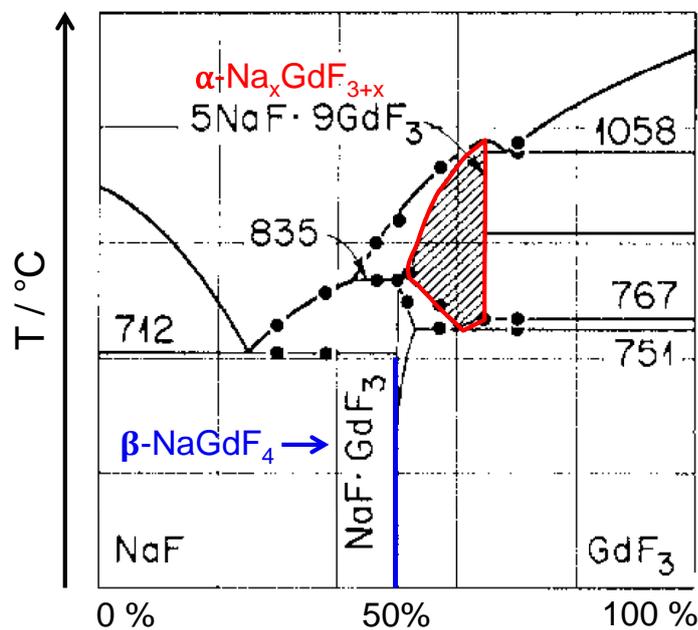


Abbildung 4.8. NaF-GdF₃-Phasendiagramm modifiziert übernommen von Thoma et al. [81]. Die kubische α -NaGdF₄-Phase (rot) besitzt eine deutliche Phasenbreite, während die hexagonale β -NaGdF₄-Phase (blau) nur im Bereich von Na/Gd = 1 auftritt.

In Abbildung 4.9 sind die TEM-Bilder der β -NaGdF₄-Nanopartikel dargestellt, die durch Erhitzen der α -Na_xGdF_{3+x}-Nanopartikel mit verschiedenen Zusammensetzungen in Ölsäure/Oktadecen bei 320 °C für eine Stunde entstanden sind.

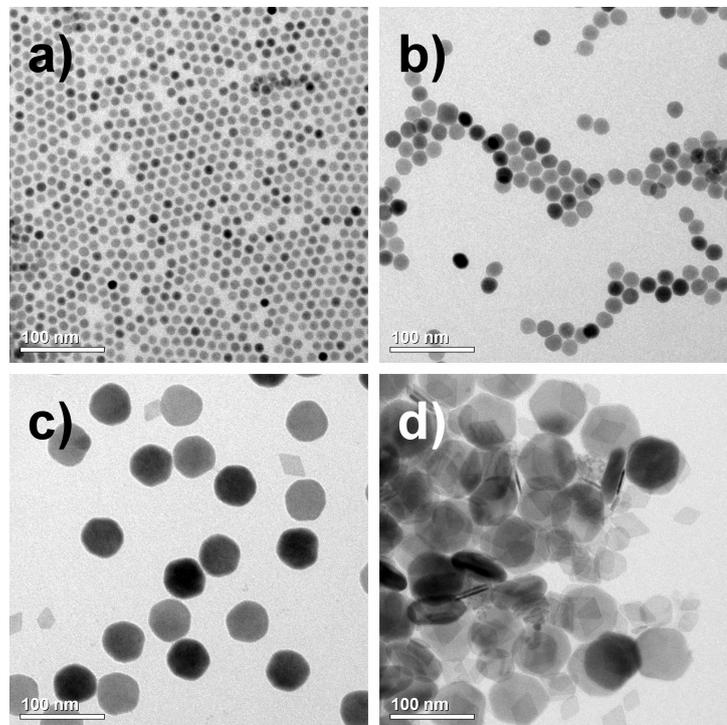
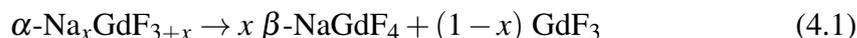


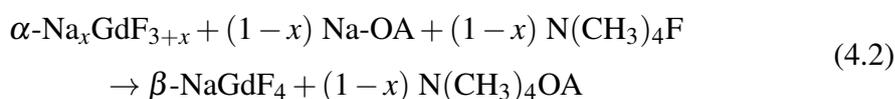
Abbildung 4.9. TEM-Bilder von β -NaGdF₄-Nanopartikeln, die aus dem Erhitzen von α -NaGdF₄-Vorläuferpartikeln im zweiten Syntheseschritt hervorgehen. Die α -NaGdF₄-Vorläuferpartikel, besser beschrieben als α -Na_xGdF_{3+x}-Nanopartikel, wurden mit den molaren Na/Gd-Verhältnissen 0,8 (a), 0,7 (b), 0,6 (c) und 0,5 (d) hergestellt.

Aus den Bildern wird erkennbar, dass die Größe der β -NaGdF₄-Nanopartikel zunimmt, wenn der Natriumanteil in der Synthese der α -NaGdF₄-Vorläuferpartikel sinkt. Bei den sehr geringen Na/Gd-Verhältnissen von 0,6 und 0,5 (Abbildung 4.9 c und d) zeigen die TEM-Aufnahmen nicht nur große β -NaGdF₄-Partikel, sondern auch einen signifikanten Anteil an orthorhombischen GdF₃-Partikeln, die anhand ihrer charakteristischen Rautenform zu identifizieren sind. Die Bildung der GdF₃-Nanopartikeln in diesen Fällen ist nicht unerwartet, da die stark natriumarmen α -Na_xGdF_{3+x}-Vorläuferpartikel nicht genug Natrium enthalten, um sich vollständig in β -NaGdF₄ umzuwandeln. Auch aus dem Phasendiagramm von Thoma et al. (s. Abbildung 4.8) wird ersichtlich, dass die Umwandlung von natriumarmen Zusammensetzungen der metastabilen α -Phase sowohl zu β -NaGdF₄ als auch zu GdF₃ führt. Wenn angenommen wird, dass die hexa-

gonale β -Phase Natrium und Gadolinium im Verhältnis von ca. 1 enthält, kann die Reaktionsgleichung der $\alpha \rightarrow \beta$ -Umwandlung folgendermaßen beschrieben werden:



Die Bildung von GdF_3 als Nebenprodukt kann verhindert werden, wenn die natriumarmen $\alpha\text{-Na}_x\text{GdF}_{3+x}$ -Vorläuferpartikel zusammen mit dem „fehlenden“ Anteil an Natriumoleat (Na-OA) und Tetramethylammoniumfluorid ($\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{F}$) auf 320°C erhitzt werden. Die Umwandlung zu phasenreinen $\beta\text{-NaGdF}_4$ -Nanopartikeln erfolgt dann nach folgender Reaktionsgleichung:



TEM-Aufnahmen der nach dieser Methode synthetisierten Nanopartikel (s. Abbildung 4.10) zeigen phasenreine $\beta\text{-NaGdF}_4$ Nanopartikel, die ähnliche Größen und eine enge Partikelgrößenverteilung aufweisen, wie die Partikel ohne zusätzliche Natrium- und Fluoridquelle.

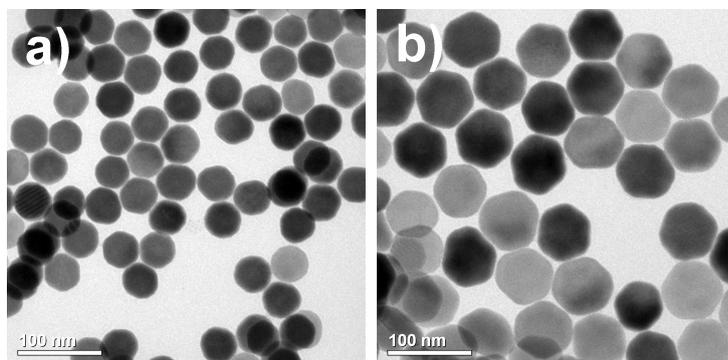


Abbildung 4.10. Im Gegensatz zu Abbildung 4.9 (c, d) können reine $\beta\text{-NaGdF}_4$ -Nanopartikel ohne Bildung von GdF_3 -Nanopartikeln als Nebenprodukt hergestellt werden, indem die stark natriumarmen $\alpha\text{-Na}_x\text{GdF}_{3+x}$ -Nanopartikel mit $x = 0,6$ (a) und $x = 0,5$ (b) zusammen mit zusätzlichem Natriumoleat und Tetramethylammoniumfluorid im zweiten Syntheseschritt erhitzt werden.

Auch in Gegenwart dieser zusätzlichen Ionen werden größere $\beta\text{-NaGdF}_4$ -Nanopartikel gebildet, wenn geringere Na/Gd -Verhältnisse in der Synthesen der Vorläuferpartikel eingesetzt werden. Aus den TEM-Aufnahmen der Abbildungen 4.9 und 4.10 zeigt sich der eindeutige Zusammenhang von der Zunahme der $\beta\text{-NaGdF}_4$ -Partikelgröße bei sinkendem Na/Gd -Verhältnis in der Vorläuferpartikelsynthese.

Abbildung 4.11 zeigt die normierten Partikelgrößenhistogramme aller β -NaGdF₄-Proben mit Ausnahme der Partikel von Abbildung 4.9d, da in dieser Probe der Anteil an GdF₃-Partikel sehr hoch ist.

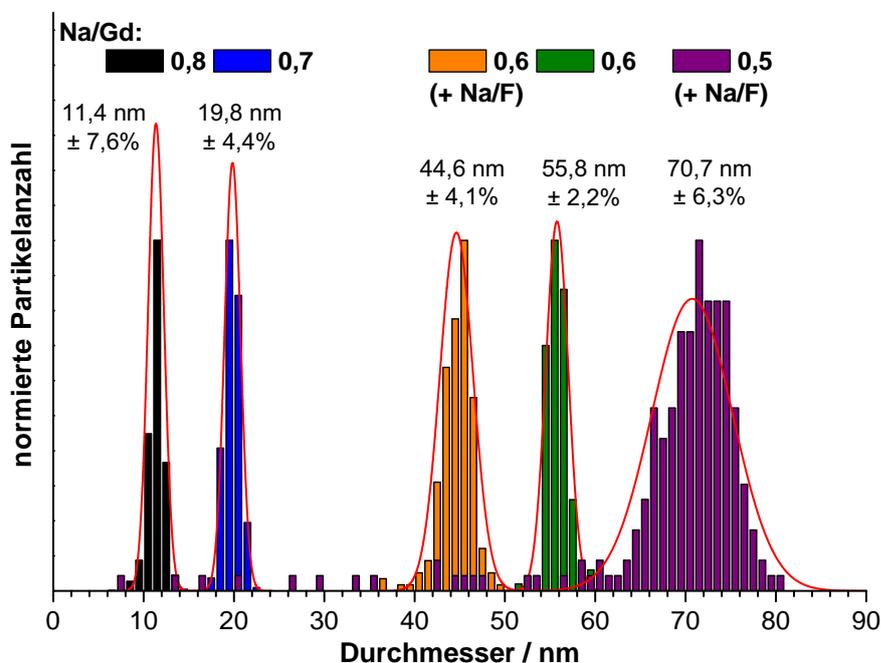


Abbildung 4.11. Normierte Größenhistogramme der β -NaGdF₄-Partikel, die aus dem Erhitzen von α -Na_xGdF_{3+x}-Vorläuferpartikeln mit verschiedenen Na/Gd-Verhältnissen und teilweise mit zusätzlicher Natrium- und Fluoridquelle (+ Na/F) im zweiten Syntheseschritt hervorgehen. Da die größeren Partikel ab 30 nm Durchmesser nicht sphärisch sind, sondern die Form von hexagonalen Prismen aufweisen, ist deren Größe als Durchmesser eines Kreises angegeben, der die gleiche Fläche wie die hexagonale Fläche des Prismas besitzt. Die mittlere Höhe dieser Prismen beträgt 20 nm (grün), 22 nm (orange) bzw. 25 nm (violett). Für jede Probe wurde aus der Gauß-Verteilung (rote Linien) die mittlere Größe und die prozentuale Standardabweichung berechnet. Alle Partikelgrößen wurden aus TEM-Bildern mit Hilfe der Software ImageJ ermittelt.

Eine sphärische Partikelform wird für die kleineren β -NaGdF₄-Nanopartikel sowohl für die 3-4 nm Partikel aus dem ersten Syntheseschritt (s. Abbildung 4.4c) als auch für die 11 bzw. 20 nm großen Partikel nach dem zweiten Syntheseschritt (s. Abbildung 4.9a bzw. b) beobachtet. Die größeren β -NaGdF₄-Nanopartikel, die in Abbildung 4.10a bzw. b dargestellt sind, haben die Form von plättchenartigen hexagonalen Prismen mit einem mittleren Durchmesser von 45 bzw. 71 nm und einer mittleren Höhe von 22 bzw. 25 nm. Diese aus den TEM-Bildern ermittelten Messwerte stimmen gut überein mit den Werten der Rietveld-Analysen bezüglich der mittleren Kristallitausdehnungen senkrecht bzw. parallel zur *c*-Achse, die aus den anisotropen Verbreiterungen der Röntgenreflexe (XRD-Messungen) berechnet werden konnten (s. Abbildung A.6 im Anhang).

Die Partikelgrößenhistogramme und die TEM-Aufnahmen zeigen enge Partikelgrößenverteilungen für alle β -NaGdF₄-Nanopartikelproben und belegen, dass die Zugabe von Natriumoleat und Tetramethylammoniumfluorid nur zu einer geringen Verbreiterung der Verteilungen führt. Die schmalen Partikelgrößenverteilungen deuten darauf hin, dass das Partikelwachstum in Gegenwart einer hohen Monomerübersättigung stattfindet (vgl. Kapitel 2.1). Wie Voß et al. bereits gezeigt hatten, können Partikel der β -Phase durch Erhitzen zusammen mit einem großen Anteil an Partikel der α -Phase unter Übersättigungsbedingungen wachsen [57]. In den Synthesen der vorliegenden Arbeit wurden aber ausschließlich α -NaGdF₄-Vorläuferpartikel ohne die Zugabe von β -NaGdF₄-Partikel erhitzt, sodass β -Keime entweder in einem zeitlich begrenzten Abschnitt beim Erhitzen der α -Partikel auf 320 °C im zweiten Syntheseschritt gebildet werden oder bereits mit sehr geringem Anteil in den α -Vorläuferpartikelproben vorliegen. Ausgehend von den Kristallphasenanteilen aus Abbildung 4.2 kann man annehmen, dass die β -Keime bereits im α -Material vorhanden sind, weil schon für Na/Gd-Verhältnisse größer als 0,8 beide Kristallphasen in XRD-Messungen identifiziert werden können. Diese Annahme erfordert jedoch, dass der Anteil von Partikel der β -Phase in den α -Vorläuferpartikelproben, die mit Na/Gd-Verhältnissen von 0,5 bis 0,8 hergestellt wurden, unterhalb der Nachweisgrenze für kristalline Phasen in XRD-Messungen liegen, da die Röntgendiffraktogramme dieser Proben nur auf phasenreines α -NaGdF₄ hindeuten (s. Abbildungen A.1 und A.2 im Anhang). Da wir wissen, dass die Vorläuferpartikel aus dem ersten Syntheseschritt unabhängig von deren Kristallphase in einem ähnlichen Größenbereich von 2-4 nm liegen (s. Abbildung 4.3), können wir annehmen, dass die β -Keime einen mittleren Durchmesser von 3-4 nm besitzen, vergleichbar mit den β -NaGdF₄-Partikel aus Abbildung 4.4c. Damit können wir dann den β -Phasenanteil berechnen, der als Keimmaterial für die unterschiedlichen Größen der β -NaGdF₄-Partikel aus dem zweiten Syntheseschritt nötig ist. Für kugelförmige Partikel steht das molare Verhältnis von β -Keimen zu der Gesamtmenge der Partikel in folgendem Zusammenhang mit den Partikelgrößen:

$$\frac{n_{\beta}}{n_{\alpha} + n_{\beta}} = \left[\frac{d_{\text{start}}}{d_{\text{end}}} \right]^3 \quad (4.3)$$

In der Gleichung steht d_{start} für Anfangsdurchmesser der β -Keime (= 3,5 nm), d_{end} für den finalen Durchmesser der β -NaGdF₄-Partikel und n_{α} sowie n_{β} für die molaren Mengen der α - bzw. β -Phasenanteile.

Da die größeren β -NaGdF₄-Partikel die Form von hexagonalen Prismen aufweisen, wurde in diesen Fällen der Durchmesser von Kugeln, die das gleiche Volumen wie die Prismen haben, verwendet. Mit Hilfe der mittleren Größe der finalen β -NaGdF₄-

Partikel wurden die dafür notwendigen molaren β -Keimanteile in den verschiedenen α -Vorläuferpartikelproben berechnet und in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Tabelle 4.1. Berechnete molare β -Keimanteile in den α -Vorläuferpartikelproben aus Synthesen mit verschiedenen Na/Gd-Verhältnissen.

Na/Gd-Verhältnis in der Vorläuferpartikelsynthese	Berechneter molarer β -Keimanteil
0,5	$3,0 \cdot 10^{-4}$
0,6	$5,5 \cdot 10^{-4}$
0,7	$5,6 \cdot 10^{-3}$
0,8	$2,9 \cdot 10^{-2}$

Die molaren Anteile des β -Materials in den α -Partikelproben sind in der Tat viel zu gering, um sie in einer Rietveld-Analyse zu identifizieren. Von den XRD-Messungen her kann daher nicht ausgeschlossen werden, dass β -Keime bereits in den α -Vorläuferpartikelproben enthalten sind. Außerdem steigen die berechneten Werte der β -Anteile mit zunehmenden Na/Gd-Verhältnis in der Synthese der Vorläuferpartikel entsprechend dem allgemeinen Trend des β -Materials (blau Linie) in Abbildung 4.2 an. Diese Tatsache ist ein weiteres Indiz für das Vorhandensein von β -Keimen in den α -Ausgangsmaterialien. Aus der Literatur ist hingegen bekannt, dass sich α -NaREF₄-Partikel der Gruppen II und III erst dann in β -Partikel umwandeln, wenn sie für eine längere Zeit erhitzt werden [83]. Diese experimentell beobachtete „verzögerte Nukleation“ der β -Partikel steht im Widerspruch zu der Annahme, dass von Anfang an β -Keime im α -Material enthalten sind. Denn eigentlich sollte die Umwandlung zu dem Zeitpunkt beginnen, sobald Keime der β -Phase in der Lösung vorhanden sind. Möglicherweise tritt eine langsame Umwandlung aber auch dann auf, wenn die Anzahl der im α -Material enthaltenen β -Keime sehr gering ist. Es bedarf daher noch weiterer Experimente, um festzustellen, zu welchem genauen Zeitpunkt der Synthese die β -Partikel gebildet werden.

Abschließend kann an dieser Stelle festgehalten werden, dass aus der Gruppe II der Natriumseltenerdfluoride mit Hilfe einer neuen Synthesemethode α -Na_xGdF_{3+x}-Vorläuferpartikel hergestellt werden konnten, die unterschiedliche Mengen an Natrium, Gadolinium und Fluor enthalten. In einem zweiten Syntheseschritt führt das Erhitzen dieser α -Vorläuferpartikel auf 320 °C zur Bildung von monodispersen β -NaGdF₄-Partikeln, die bei abnehmenden Na/Gd-Verhältnis der α -Partikel, zunehmend größer werden. Auf diese Weise lassen sich mit dem zweistufigen Syntheseverfahren unterschiedlich große β -NaGdF₄-Nanopartikel synthetisieren, die zudem immer eine enge Partikelgrößenverteilung aufweisen.

4.2. Synthese von $\text{NaEuF}_4/\text{NaGdF}_4$ -Kern/Schale-Nanopartikeln

Ein wichtiges Ziel bei der Synthese von Kern/Schale-Nanopartikeln besteht darin, Partikel einheitlicher Größe zu erhalten, deren Kerne mit einer Schale gleichmäßiger Dicke vollständig umhüllt sind. Als Basis für einheitliche (monodisperse) Kern/Schale-Nanopartikel ist es zunächst erforderlich, kleine Nanopartikel mit enger Partikelgrößenverteilung herzustellen, die als Kerne für die Kern/Schale-Synthese eingesetzt werden können. Mit dem Wissen zur Herstellung monodisperser NaGdF_4 -Nanopartikel in verschiedenen Größen aus dem vorangegangenen Kapitel wurde versucht, sehr eng verteilte 7-8 nm NaEuF_4 -Nanopartikel herzustellen, die später als Kernpartikel fungieren sollen. Da Europium und Gadolinium direkte Nachbarn in der Lanthanoidreihe sind, besitzen dessen dreiwertige Ionen (Gd^{3+} und Eu^{3+}) nahezu identische Radien und verhalten sich chemisch und strukturell sehr ähnlich bei Synthesen von NaREF_4 -Nanomaterialien. Entsprechend dem zweistufigen Syntheseverfahren (vgl. Abbildung 4.1) wurden zunächst kleine α - NaEuF_4 -Vorläuferpartikel mit einem molaren Na/Eu Verhältnis = 1,0 hergestellt. Im zweiten Syntheseschritt wurden diese als Ausgangsmaterial unter geringfügig angepassten Synthesebedingungen zur Herstellung monodisperser 7-8 nm β - NaEuF_4 -Nanopartikel verwendet. In Abbildung 4.12 sind TEM-Aufnahmen der auf diese Weise synthetisierten NaEuF_4 -Nanopartikel dargestellt.

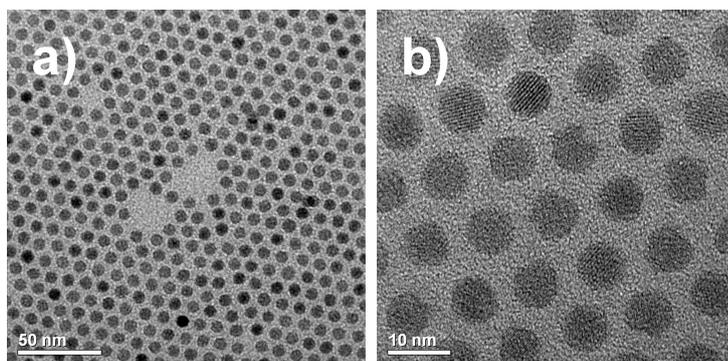


Abbildung 4.12. Übersichts- (a) und hochauflösende (b) TEM-Bilder der β - NaEuF_4 -Kernpartikel.

Die Übersichtsaufnahme (a) zeigt, dass die Partikel sehr einheitlich in Form und Größe sind. Aus der hochauflösenden TEM-Aufnahme (b) wird deutlich, dass die Partikel eine kristalline Struktur besitzen. Diese ist in dem TEM-Bild bei geeignet ausgerichteten Partikeln in Form der Netzebenen des Kristallgitters erkennbar.

Mittels der Röntgendiffraktometrie wurde bestätigt, dass es sich hierbei um NaEuF_4 -Nanopartikel der hexagonalen β -Kristallphase handelt (s. Abbildung 4.13). Über die

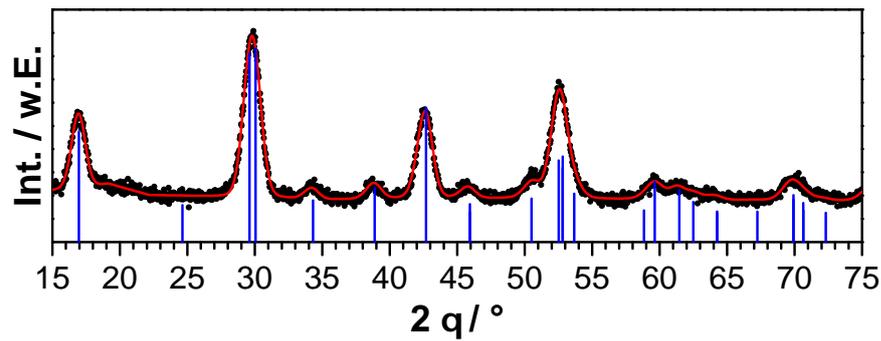


Abbildung 4.13. Röntgendiffraktogramm der NaEuF_4 -Kernpartikel. Die Messung (schwarz) wurde nach der Rietveld-Methode (rot) basierend auf der β - NaEuF_4 Kristallstruktur (ICSD-Nr.: 84046) angepasst. Die Reflexpositionen der β -Phase sind mit vertikalen, blauen Linien dargestellt.

Breite der Röntgenreflexe wurde durch die Rietveld-Anpassung (rote Linie) ein mittlerer Durchmesser von 7,1 nm für die β - NaEuF_4 Nanopartikel ermittelt. Dieses Ergebnis stimmt gut mit der mittleren Partikelgröße von 7,6 nm überein, die aus den TEM-Bildern hervorgeht.

Die monodispersen β - NaEuF_4 -Nanopartikel eignen sich sehr gut als Kernpartikel für eine $\text{NaEuF}_4/\text{NaGdF}_4$ -Kern/Schale-Synthese, da sie in der thermodynamisch stabilen β -Phase vorliegen und somit als stabile Keime für das Aufwachsen einer NaGdF_4 -Schale dienen können. Hierzu werden die β - NaEuF_4 -Kernpartikel zusammen mit einem Ausgangsmaterial für die NaGdF_4 -Schale in einem Lösungsmittelgemisch aus Ölsäure und Oktadecen dispergiert und unter inerter Stickstoffatmosphäre für bestimmte Zeiten (60-120 min) auf höhere Temperaturen (280-300 °C) erhitzt (s. Abbildung 4.14).

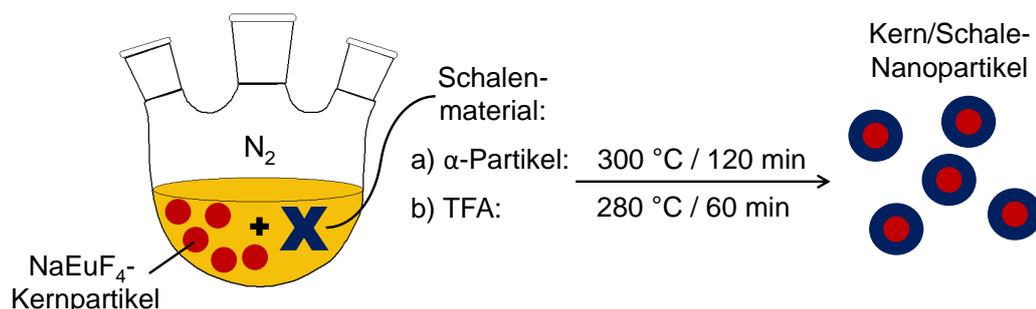


Abbildung 4.14. Schema zur Synthese von Kern/Schale-Nanopartikeln mit NaEuF_4 -Kernpartikeln und verschiedenen Ausgangsmaterialien für die NaGdF_4 -Schale.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Ausgangsmaterialien für die NaGdF_4 -Schale verwendet. Die Kern/Schale-Synthese erfolgte zum einen mit kristallinen α - NaGdF_4 -Vorläuferpartikeln („ α -Methode“) und zum anderen mit Natrium-

und Gadoliniumtrifluoracetat („TFA-Methode“) und wurde hinsichtlich einheitlicher Kern/Schale-Nanopartikel optimiert. Da die Kern/Schale-Partikel aus beiden Synthesemethoden vergleichbare Form und Größenverteilungen aufweisen, können das Schalenwachstum und strukturelle Eigenschaften der Kern/Schale-Partikel in Bezug zur verwendeten Synthesemethode verglichen werden.

Die α -Methode basiert darauf, dass kleine α -NaGdF₄-Partikel (2-3 nm) zusammen mit den β -NaEuF₄-Kernpartikeln (7,6 nm) in einem sauren Ölsäure/Oktadecen Lösungsmittelgemisch erhitzt werden. Die thermodynamisch weniger stabilen α -Partikel zeigen aufgrund ihrer geringeren Gitterenergie, kleineren Partikelgröße und eventuell höheren Oberflächenenergie eine höhere Löslichkeit als Partikel der β -Phase. Die kleineren α -NaGdF₄-Partikel geben folglich kontinuierlich Monomere an die Lösung ab, während die β -NaEuF₄-Kernpartikel eher Monomere aus der Lösung anlagern, sodass eine β -NaGdF₄-Schale auf den größeren und stabileren β -NaEuF₄-Keime wachsen kann. Die α -Partikel dienen daher als „Monomer-Reservoir“ und führen wegen ihrer höheren Löslichkeit zu einer Monomerkonzentration in Lösung, die deutlich höher ist als die, die während der Ostwald-Reifung von β -Partikeln auftritt. Demnach wachsen die β -Kerne unter Übersättigung von Monomeren, wodurch monodisperse Kern/Schale-Partikel gebildet werden können (s. Kapitel 2.1).

Ein wichtiger Aspekt bei der Synthese der α -NaGdF₄-Vorläuferpartikel, die als Schalenmaterial eingesetzt werden, besteht darin, ein definiertes molares Verhältnis von Natrium und Gadolinium in der Synthese zu verwenden. Wie im vorangegangenen Kapitel deutlich wurde, hat das Na/Gd-Verhältnis einen direkten Einfluss auf die Anzahl der β -NaGdF₄-Keime, die eventuell schon im ersten Syntheseschritt gebildet werden. Höhere Na/Gd-Verhältnisse führten zu höheren Keimbildungsraten und dementsprechend zu kleineren β -NaGdF₄-Partikeln, sodass bei Kern/Schale-Synthesen der unerwünschte Effekt auftreten kann, dass neben dem Schalenwachstum auf den β -NaEuF₄-Kernpartikeln auch separierte β -NaGdF₄-Partikel aufgrund der hohen Keimbildungszahl gebildet werden. Dadurch werden die α -NaGdF₄-Partikel nicht vollständig zur NaGdF₄-Schale umgesetzt und man erhält als Produkt eine Mischung aus zu kleinen Kern/Schale-Partikeln und reinen β -NaGdF₄-Partikeln (s. Abbildung A.7 im Anhang). Aus diesem Grund wurden für die NaEuF₄/NaGdF₄-Kern/Schale-Synthese in dieser Arbeit α -NaGdF₄-Vorläuferpartikel verwendet, die mit einem geringen molaren Na/Gd-Verhältnis von 0,6 hergestellt wurden und daher eine geringe Keimbildungsrate zeigen.

Für die NaEuF₄/NaGdF₄-Kern/Schale-Synthesen nach der α -Methode wurden NaEuF₄-Kernpartikel und α -NaGdF₄-Vorläuferpartikel gemeinsam in Ölsäure/Oktadecen für 120 min auf 300 °C erhitzt. Es wurde ein molares Verhältnis von 1:7 für Kern- bzw. Schalenmaterial eingesetzt, um das Volumen der Kernpartikel durch das Schalenwachstum

um einen Faktor von 8 und demnach den Partikeldurchmesser um einen Faktor von 2 zu vergrößern, unter der Annahme, dass einheitliche, kugelförmige Kern/Schale-Partikel entstehen. Damit der Verlauf des Schalenwachstums in der Kern/Schale-Synthese untersucht werden kann, wurden nach Erreichen der Synthesetemperatur von 300 °C Partikelproben in Abständen von 20 min isoliert, aufgearbeitet und analysiert. Die TEM-Aufnahmen in Abbildung 4.15 zeigen die Partikel, die nach den verschiedenen Synthesenzeiten isoliert werden konnten.

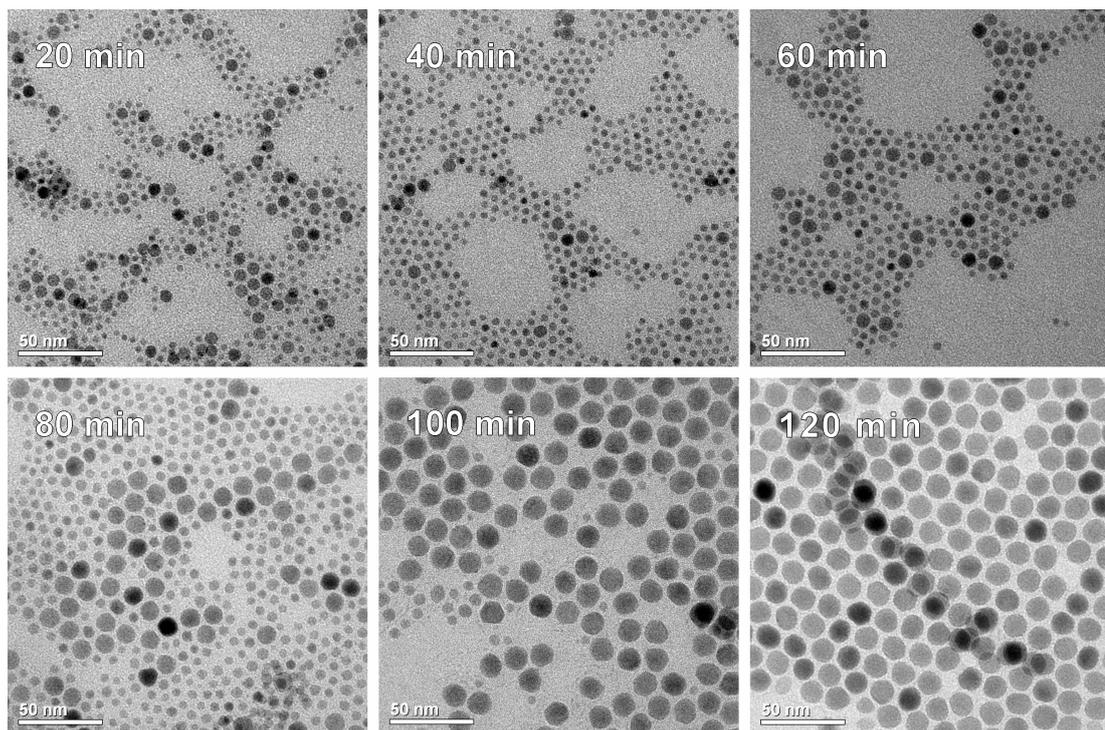


Abbildung 4.15. TEM-Bilder der Nanopartikelproben nach den angegebenen Zeiten aus der NaEuF₄/NaGdF₄-Kern/Schale-Synthese mit α -NaGdF₄-Nanopartikeln als Schalenmaterial (α -Methode).

Aus den Bildern ist zu entnehmen, dass bei der α -Methode ein vergleichsweise langsames und kontinuierliches Schalenwachstum stattfindet. Nach 20 min Synthesedauer liegen die 7,6 nm großen β -NaEuF₄-Kernpartikel zusammen mit den ca. 3 nm großen α -NaGdF₄-Partikeln nahezu unverändert vor. Mit fortschreitender Zeit nimmt dann schließlich der Durchmesser der nun wachsenden β -Kern/Schale-Partikel zu, während die Menge der kleineren α -Partikel abnimmt. Das Schalenwachstum ist nach 120 min Synthesedauer vollständig abgeschlossen, da zu diesem Zeitpunkt nur noch eng verteilte NaEuF₄/NaGdF₄-Kern/Schale-Nanopartikel in einheitlicher Form vorliegen. Der mittlere Durchmesser dieser Partikel beträgt 14,4 nm und entspricht näherungsweise dem erwarteten doppelten Wert des Kernpartikeldurchmessers.

Die Röntgendiffraktogramme der Partikelproben nach den entsprechenden Synthesenzeiten liefern die Erklärung für das langsame, kontinuierliche Schalenwachstum bei der α -Methode (s. Abbildung 4.16).

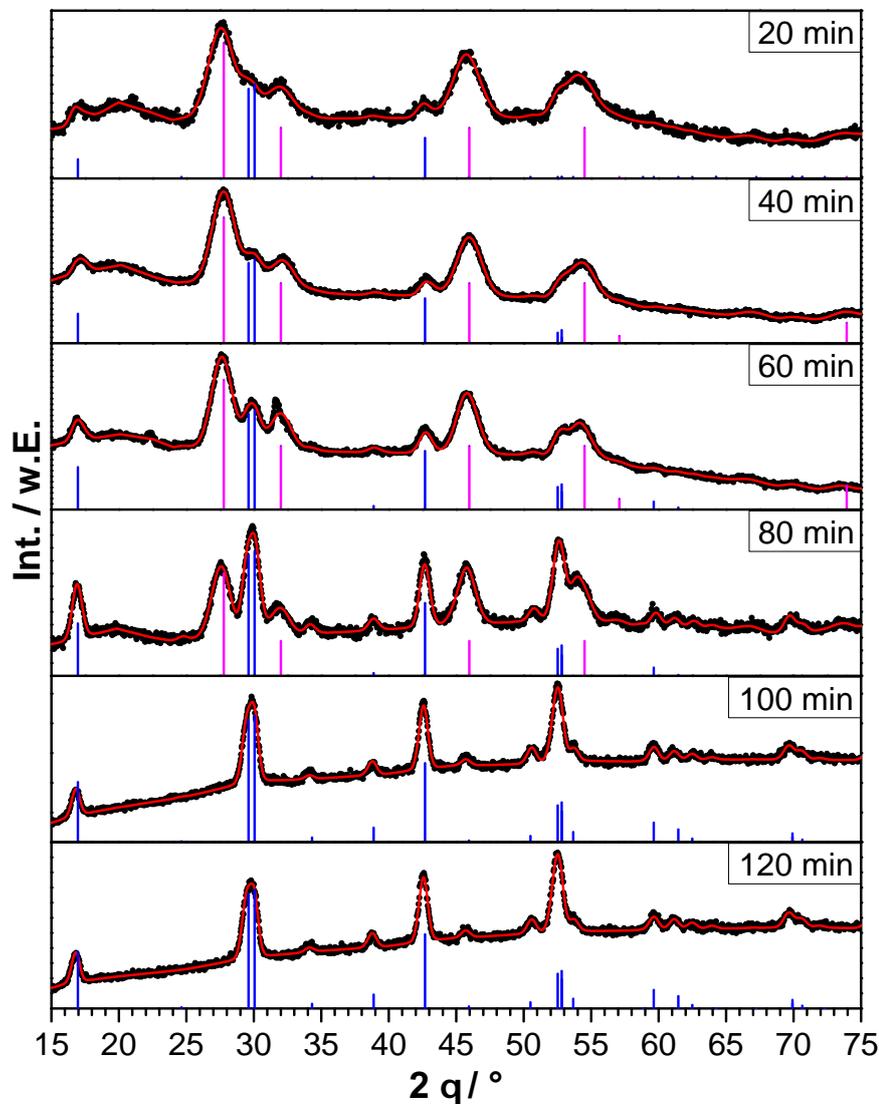


Abbildung 4.16. Röntgendiffraktogramme der Nanopartikelproben, entnommen aus der $\text{NaEuF}_4/\text{NaGdF}_4$ -Kern/Schale-Synthese mit $\alpha\text{-NaGdF}_4$ -Nanopartikeln als Schalenmaterial (α -Methode) nach den angegebenen Synthesenzeiten. Für jede XRD-Messung (schwarz) wurde eine Rietveld-Anpassung (rot) durchgeführt. Die vertikalen Linien zeigen die XRD-Referenzkarten für kubisches $\alpha\text{-NaYF}_4$ (magenta; ISCD-Nr.: 77099) und hexagonales $\beta\text{-NaGdF}_4$ (blau; ISCD-Nr.: 415868).

Zu Beginn der Kern/Schale-Synthese befindet sich entsprechend dem eingesetzten 1:7 Verhältnis von β - zu α -Material ein großer Überschuss an kleinen $\alpha\text{-NaGdF}_4$ -Partikeln (magenta) in der Syntheselösung, während die Röntgenreflexe der 12,5% $\beta\text{-NaEuF}_4$ -Kernpartikel (blau) nur einen sehr kleinen Teil des Diffraktogramms ausmachen. Im

Verlauf der Synthese nimmt der α -Phasenanteil kontinuierlich ab, zugleich der β -Phasenanteil in gleichen Maße kontinuierlich zunimmt (s. Abbildung 4.17).

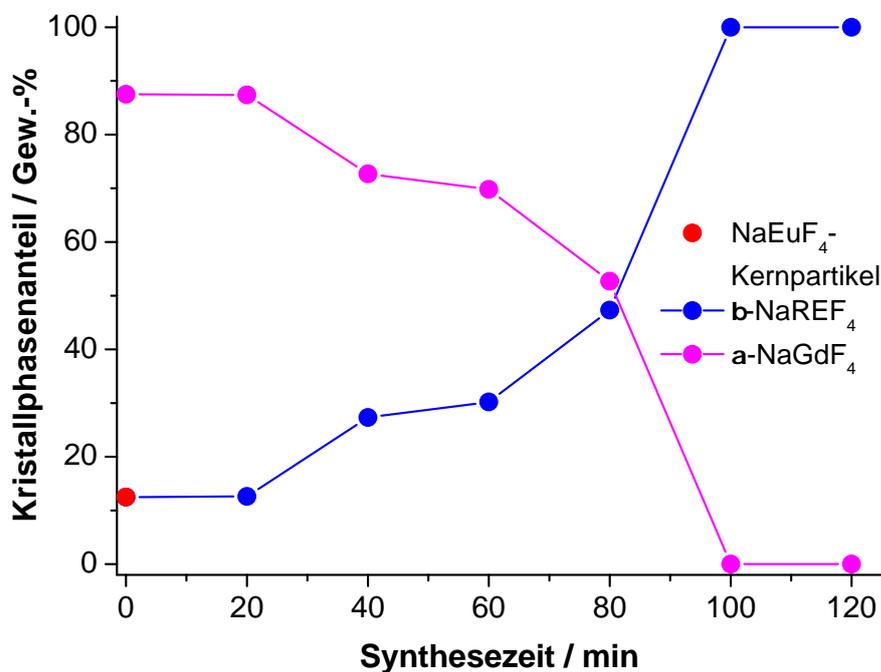


Abbildung 4.17. α - und β -NaREF₄-Kristallphasenanteile der Nanopartikelproben aus der α -Synthese zu den angegebenen Synthesezeiten. Die Werte wurden aus den Rietveld-Anpassungen der Röntgendiffraktogramme (s. Abbildung 4.16) ermittelt. Zur Veranschaulichung der zeitlichen Verläufe wurden Verbindungslinien zwischen Punkten hinzugefügt.

Aus den Ergebnissen der TEM-Aufnahmen und der Röntgendiffraktogramme lässt sich schließen, dass das kontinuierliche Wachstum der Kern/Schale-Partikel über das langsame Auflösen der α -NaGdF₄-Vorläuferpartikel im Ostwald-Reifungsprozess und der daraus folgenden kontinuierlichen Freisetzung von Monomeren erfolgt. In der α -Methode wachsen die Kern/Schale-Nanopartikel deshalb unter anhaltendem Monomerüberschuss bis zum vollständigen Umsatz des Schalenmaterials zu einheitlichen Partikeln mit enger Größenverteilung heran.

Eine weit verbreitete Synthesemethode zur Herstellung von NaREF₄-Kern/Schale-Nanopartikeln beruht auf der Verwendung von Natrium- und Seltenerdtrifluoracetaten als Schalenmaterial [36, 40, 52]. Metallsalze der Trifluoressigsäure haben hinsichtlich der NaREF₄-Synthese viele Vorteile, da sie in ölsäurehaltigen Lösungsmitteln löslich sind, alle Bestandteile der NaREF₄-Struktur enthalten („Single-Source Precursor“) und sich ab einer Temperatur von 250 °C zersetzen [84]. Das in dieser Arbeit als TFA-Methode bezeichnete Verfahren zur Herstellung von NaEuF₄/NaGdF₄-Kern/Schale-Nanopartikeln basiert auf einer entsprechenden Vorschrift aus der Literatur [52], welche

geringfügig modifiziert wurde. Hierzu wurden β -NaEuF₄-Kernpartikel und Natrium- sowie Gadoliniumtrifluoracetat in einem Ölsäure/Oktadecen-Gemisch gelöst und für 60 min unter Stickstoffatmosphäre auf 280 °C erhitzt. Beim Aufheizen der Syntheselösung tritt ab einer Temperatur von ca. 250-260 °C eine deutliche Gasentwicklung auf, die offensichtlich auf die Zersetzung der Trifluoracetate zurückzuführen ist. Um die Kern/Schale-Nanopartikel dieser Synthese mit denen der α -Methode vergleichen zu können, wurde ebenfalls ein molares Verhältnis von 1:7 von Kernpartikeln zu Schalenmaterial (Trifluoracetate) eingesetzt, damit Kern/Schale-Partikel mit doppelten Durchmesser im Vergleich zu den Kernpartikeln gebildet werden. Auch hier wurden nach Erreichen der Synthesetemperatur von 280 °C im Abstand von 10 min Proben entnommen und analysiert, damit der Verlauf des Schalenwachstums bei der TFA-Methode mit dem der α -Methode verglichen werden kann. In Abbildung 4.18 sind TEM-Aufnahmen der Partikel zu den verschiedenen Synthesezeiten abgebildet.

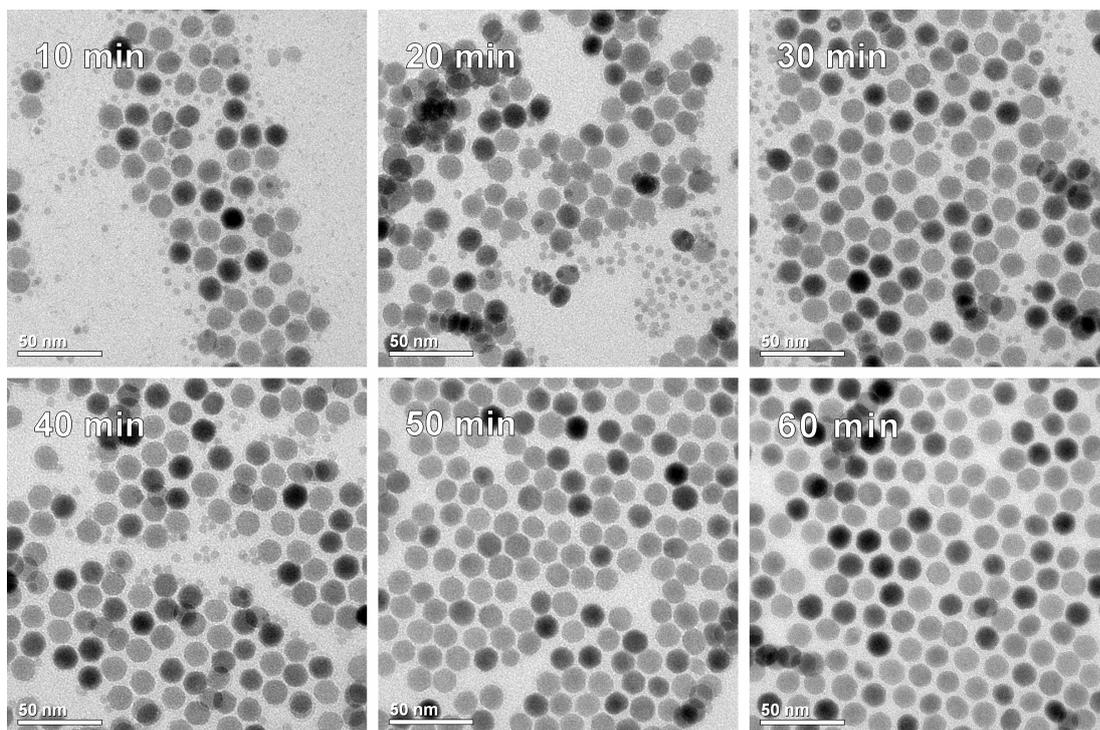


Abbildung 4.18. TEM-Bilder der Nanopartikelproben nach den angegebenen Zeiten aus der NaEuF₄/NaGdF₄-Kern/Schale-Synthese mit Trifluoroacetaten als Schalenmaterial (TFA-Methode).

Die Bilder zeigen, dass die Kern/Schale-Partikel aus der TFA-Synthese bereits nach 10-minütiger Syntheszeit nahezu ihre finale Partikelgröße erreichen. Neben großen Partikeln sind auch noch bis zu einer Syntheszeit von 40 min kleinere Partikel sichtbar, die wie die größeren Partikel in der β -Kristallphase vorliegen, wie aus den XRD-Messungen hervorgeht (s. Abbildung 4.19). Im Verlauf der Synthese lösen die sich aufgrund ihrer

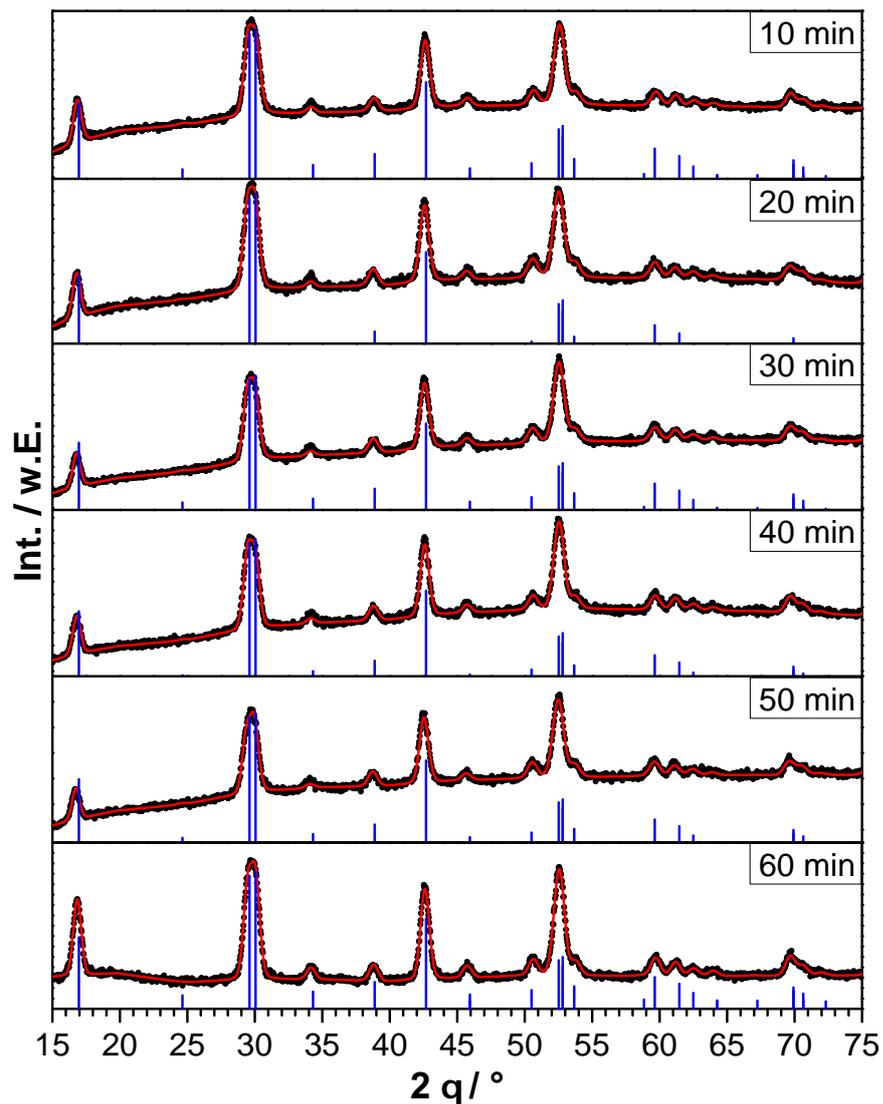


Abbildung 4.19. Röntgendiffraktogramme der Nanopartikelproben, entnommen aus der NaEuF₄/NaGdF₄-Kern/Schale-Synthese mit Trifluoroacetaten als Schalenmaterial (TFA-Methode) nach den angegebenen Syntheszeiten. Für jede XRD-Messung (schwarz) wurde eine Rietveld-Anpassung (rot) durchgeführt. Die blauen, vertikalen Linien repräsentieren die XRD-Referenzkarte für hexagonales β -NaGdF₄ (ICSD-Nr.: 415868).

geringen Größe durch Ostwald-Reifung auf, wodurch die größeren Kern/Schale-Partikel wachsen. Jedoch kann die Anzahl der kleinen Partikel nicht sehr groß sein, da der Durchmesser der größeren Kern/Schale-Partikel kaum sichtbar zunimmt. Nach 60 min liegen in Form und Größe einheitliche Nanopartikel vor, die vergleichbar mit den Partikeln der α -Synthese sind. Die Röntgendiffraktogramme der Partikelproben bestätigen, dass sich bereits nach kurzer Zeit zum größten Teil größere β -NaEuF₄/NaGdF₄-Kern/Schale-Partikel gebildet haben, die in ihrer Größe und Struktur kaum noch Änderungen im Verlauf der Synthese zeigen. Da die Kristallstrukturen von β -NaEuF₄ und β -NaGdF₄

nahezu identisch sind (aufgrund sehr ähnlicher Radien von Gd^{3+} und Eu^{3+} , s.o.) wurden die Diffraktogramme nur mit Hilfe der Referenzkarte von $\beta\text{-NaGdF}_4$ angepasst. Die Rietveld-Anpassungen der Röntgendiffraktogramme ermöglichen aber nicht nur die Bestimmung der Kristallphasenanteile, sondern geben auch Auskunft über die mittlere Kristallitgröße der Partikelproben. Ein Vergleich der mittleren Größen der $\beta\text{-NaEuF}_4/\text{NaGdF}_4$ -Kern/Schale-Partikel im Verlauf der α -Synthesemethode und der TFA-Synthesemethode ist in Abbildung 4.20 gezeigt.

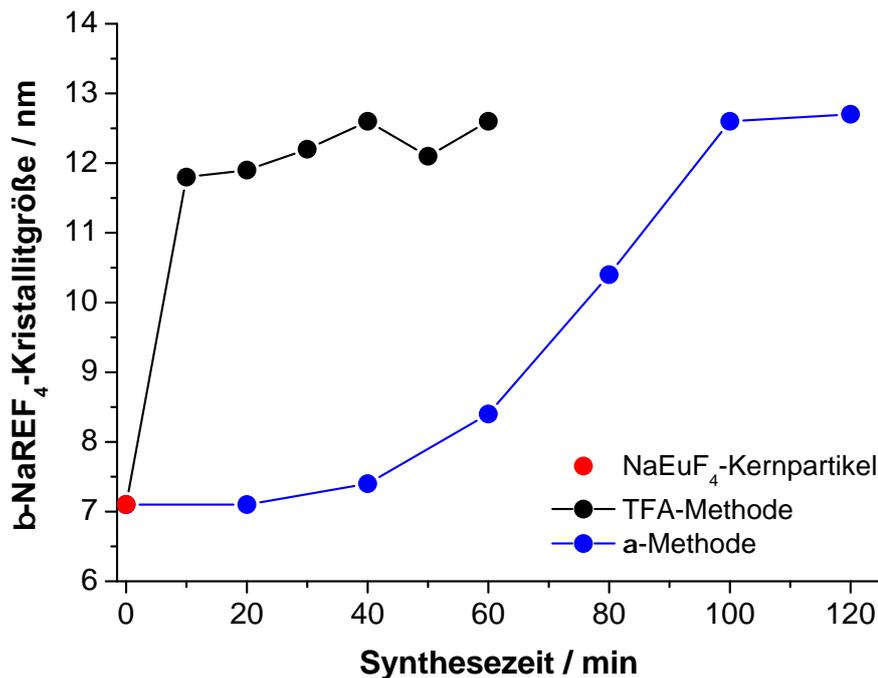


Abbildung 4.20. Größe der $\beta\text{-NaGdF}_4$ -Nanokristallite bei der TFA-Methode und der α -Methode zu den angegebenen Synthesezeiten. Die Größen wurden mit Hilfe der Rietveld-Anpassungen der Röntgendiffraktogramme (s. Abbildungen 4.16 und 4.19) berechnet. Die Verbindungslinien dienen zur Veranschaulichung der zeitlichen Verläufe.

Ausgehend von den $\beta\text{-NaEuF}_4$ -Kernpartikeln (rot) zu Beginn der Synthese werden bei der TFA-Methode (schwarz) durch die Zersetzung der Trifluoracetate in einem kurzen Zeitraum sehr schnell die Kern/Schale-Partikel mit nahezu finaler Größe gebildet, während bei der α -Methode (blau) durch den langsamen Auflöseprozess der kristallinen $\alpha\text{-NaGdF}_4$ -Partikel die Kern/Schale-Partikel über einen längeren Zeitraum kontinuierlich wachsen. Von beiden Synthesemethoden werden aber nach 60 bzw. 120 min etwa gleich große Kern/Schale-Partikel erhalten. Der mit der Rietveld-Methode berechnete Durchmesser ist mit ca. 12,6 nm etwas geringer als der über die TEM-Bilder ermittelte Durchmesser, weil vermutlich äußere Randbereiche der Partikel nicht vollständig kristallin sind und ein gewisser Fehler bei der Rietveld-Anpassung generell berücksichtigt werden muss.

Aus mehreren TEM-Aufnahmen der finalen Kern/Schale-Partikel der TFA-Synthese nach 60 min und der α -Synthese nach 120 min wurden abschließend die jeweiligen Partikelgrößenverteilungen bestimmt und mit der Größenverteilung der β -NaEuF₄-Kernpartikel in Abbildung 4.21 verglichen.

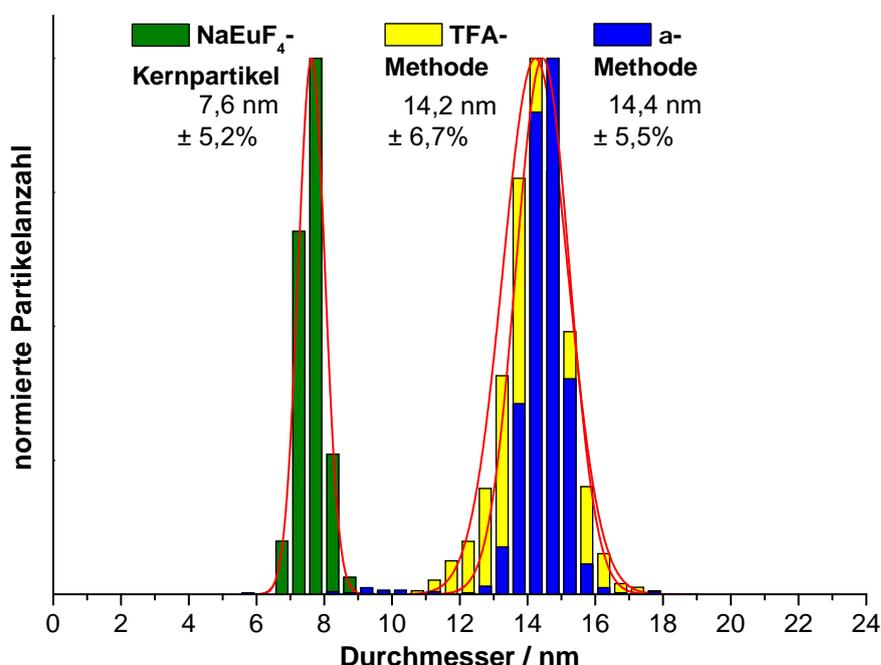


Abbildung 4.21. Partikelgrößenhistogramme der NaEuF₄-Kernpartikel und der Kern/Schale-Nanopartikel nach der TFA-Methode (60 min) und der α -Methode (120 min). Die Partikelgrößen und die daraus resultierenden Gauß-Kurven (rote Linien) wurden aus den TEM-Bildern der jeweiligen Nanopartikelproben mit Hilfe des Programms ImageJ ermittelt. Für jede Partikelgrößenverteilung ist der mittlere Partikeldurchmesser sowie die prozentuale Standardabweichung angegeben.

Hieraus geht hervor, dass auf der Basis von eng verteilten Kernpartikeln mit beiden Synthesemethoden einheitliche NaEuF₄/NaGdF₄-Kern/Schale-Partikel mit schmaler Größenverteilung hergestellt werden konnten. Dabei wird in beiden Fällen ein vollständiges Schalenwachstum erreicht, da näherungsweise der doppelte Durchmesser der finalen Kern/Schale-Partikel im Vergleich zu den Kernpartikeln beobachtet wird.

Unter der Betrachtung der TEM- und XRD-Ergebnisse lässt sich zusammenfassen, dass unabhängig von den beiden Synthesemethoden äußerlich hochwertige Kern/Schale-Nanopartikel hergestellt werden konnten. Damit ist die Grundlage gelegt, im Folgenden einen detaillierten Einblick in den Aufbau der Kern/Schale-Partikel zu gewinnen und strukturelle Eigenschaften zu untersuchen, die äußerlich nicht erkennbar sind und nur mittels Methoden der optischen Spektroskopie zugänglich sind.

4.3. Untersuchungen zum Aufbau der NaEuF₄/NaGdF₄-Kern/Schale-Nanopartikel mit Hilfe der Eu³⁺-Lumineszenzspektroskopie

Europiumhaltige Festkörper zeigen je nach Menge und Verteilung der Europiumionen in ihrem Wirtsgitter unterschiedliche optische Eigenschaften. Auf dieser Grundlage kann die Verteilung der Eu³⁺-Ionen und damit der strukturelle Aufbau von NaEuF₄/NaGd₄-Kern/Schale-Nanopartikel mit spektroskopischen Methoden untersucht werden. Sofern nicht anders beschrieben, wurden die spektroskopischen Messungen im Folgenden an den finalen Kern/Schale-Nanopartikeln der TFA-Methode nach 60 min und der α -Methode nach 120 min Syntheszeit durchgeführt. Die Partikel wurden hierzu kolloidal in Chloroform redispergiert und Lösungen gleicher Konzentration erstellt, indem die UV-Vis-Absorption von Gd³⁺ und Eu³⁺ gemessen und die Lösungen durch Verdünnung entsprechend eingestellt wurden. NaEuF₄ kann mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 394$ nm in den ⁵L₆-Zustand angeregt werden und zeigt dann eine intensive Emission im rot-orangen Spektralbereich. In Abbildung 4.22 wird der Einfluss der NaGdF₄-Schale auf die Emissionsintensität der Kern/Schale-Partikel im Vergleich zu den NaEuF₄-Kernpartikeln deutlich.

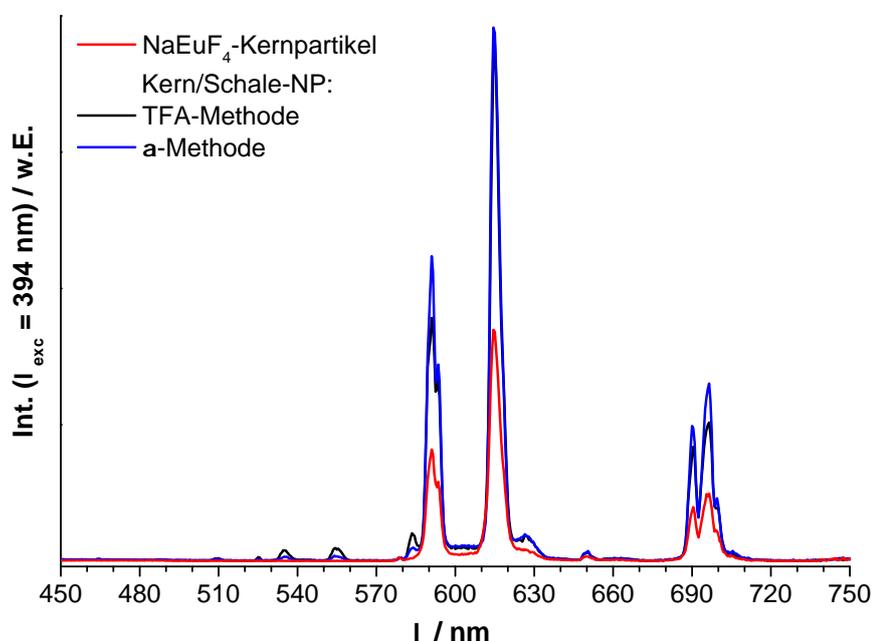


Abbildung 4.22. Eu³⁺-Emissionsspektren ($\lambda_{exc} = 394$ nm) von kolloidal in CHCl₃ gelösten NaEuF₄-Kernpartikel vor (rot) und nach Bildung der NaGdF₄-Schale durch die TFA-Methode (schwarz) bzw. durch die α -Methode (blau). Die Schale erhöht die Lumineszenzintensität der Kern/Schale-Nanopartikel um etwa den doppelten Wert in beiden Fällen.

Wie erwartet, kann die Lumineszenzausbeute der NaEuF₄-Kernpartikel durch die Umhüllung mit einer passiven NaGdF₄-Schale deutlich gesteigert werden. Nanopartikel haben aufgrund ihrer geringen Ausmaße eine sehr große Gesamtoberfläche im Vergleich zu größeren Partikeln mit demselben Volumen. Dies führt bei nanopartikulärem NaEuF₄ jedoch zu einer reduzierten Lumineszenzintensität. Denn nach Absorption von Licht kürzerer Wellenlänge kann die Energie eines angeregten Eu³⁺-Ions innerhalb des Partikels schnell über benachbarte Eu³⁺-Ionen zur Partikeloberfläche transportiert werden und kann dort strahlungslos relaxieren. Durch den Kern/Schale-Aufbau der Partikel wird die strahlungslose Löschung des angeregten Zustands, der meist durch Wechselwirkung mit den an der Oberfläche gebundenen organischen Liganden stattfindet, reduziert, sodass die Intensität der rötlichen Emission der umhüllten NaEuF₄-Partikel zunimmt. Aus den oben gezeigten Emissionsspektren zeigt sich außerdem, dass die Lumineszenzintensität der Kern/Schale-Nanopartikel aus beiden Synthesen (TFA- und α -Methode) gegenüber den nicht umhüllten NaEuF₄-Kernpartikeln etwa den doppelten Wert erreicht. Somit ergeben beide Synthesemethoden bezüglich der Lumineszenzintensität qualitativ sehr ähnliche Kern/Schale-Partikel.

Den Nachweis über die erfolgreiche Umhüllung der NaEuF₄-Kernpartikel durch eine NaGdF₄-Schale liefern die Eu³⁺-Anregungsspektren der Kern/Schale-Partikel in Abbildung 4.23. Auf der einen Seite können sowohl die NaEuF₄/NaGd₄-Kern/Schale-Nanopartikel beider Synthesen als auch die nicht umhüllten NaEuF₄-Kernpartikeln durch direkte Anregung der Eu³⁺-Ionen über den ⁷F₀ → ⁵L₆-Übergang bei $\lambda = 394$ nm zur charakteristischen rötlich-orangen Eu³⁺-Lumineszenz ($\lambda_{em} = 615$ nm) angeregt werden. Auf der anderen Seite hingegen ist ausschließlich bei den Kern/Schale-Partikeln ein weiterer Anregungspeak bei $\lambda = 272$ nm zu beobachten, der eine indirekte Anregung des Europiums über die ⁸S_{7/2} → ⁶I_J-Übergänge der Gd³⁺-Ionen in der NaGdF₄-Schale nahelegt. Für Materialien, die sowohl mit Eu³⁺ als auch mit Gd³⁺ dotiert sind, ist in der Tat bekannt, dass nach Anregung der Gd³⁺-Ionen Energiemigration über mehrere Gd³⁺-Ionen stattfinden kann, bevor die Energie schließlich ein Eu³⁺-Ion erreicht, welches emittiert [71, 85]. Da der Energietransfer aber für Ionen, die im Wirtsgitter direkt benachbart sind, am effizientesten ist, belegt der zusätzliche Peak bei 272 nm in Abbildung 4.23, dass die Gd³⁺-Ionen der NaGdF₄-Schale in direktem Kontakt mit Eu³⁺-Ionen sind.

Zusätzliche optische Übergänge zeigen sich jedoch nicht nur in den Eu³⁺-Anregungsspektren, sondern ebenfalls in den Eu³⁺-Emissionsspektren der Kern/Schale-Partikel. Unabhängig von der Kern/Schale-Synthesemethode zeigen beide Partikelproben zusätzliche schwache Emissionslinien im Wellenlängenbereich von 480 nm bis 590 nm, die bei den NaEuF₄-Kernpartikeln nicht auftreten (s. Abbildung 4.24). Diese zusätzlichen Emis-

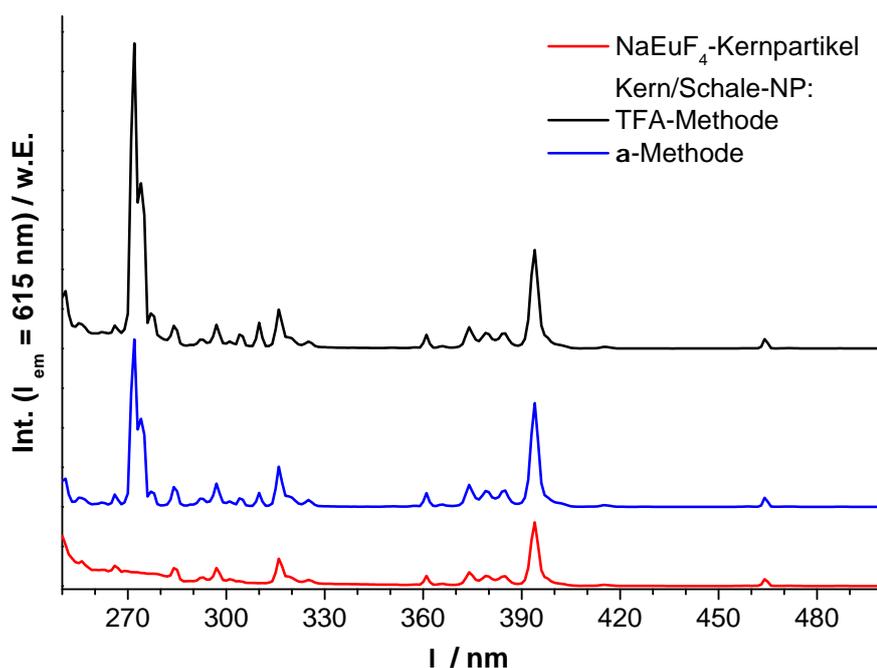


Abbildung 4.23. Eu^{3+} -Anregungsspektren ($\lambda_{em} = 615 \text{ nm}$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ -Übergang) der kolloidal in CHCl_3 gelösten NaEuF_4 -Kernpartikel (rot) und der $\text{NaEuF}_4/\text{NaGdF}_4$ -Kern/Schale-Nanopartikel hergestellt durch die TFA-Methode (schwarz) bzw. durch die α -Methode (blau). Im Vergleich zu den NaEuF_4 -Kernpartikel wird bei den Kern/Schale-Nanopartikeln ein zusätzlicher Peak bei 272 nm (${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{I}_J$ -Übergang des Gd^{3+}) beobachtet, der durch den Energietransfer von Gd^{3+} -Ionen zu Eu^{3+} -Ionen auftritt.

sionspeaks sind emittierenden Übergängen von den energetisch höher liegenden ${}^5\text{D}_1$ - und ${}^5\text{D}_2$ -Zuständen der Eu^{3+} -Ionen in deren ${}^7\text{F}_J$ -Grundzustände zuzuordnen. In hochkonzentrierten Eu^{3+} -Systemen, wie z.B. bei den NaEuF_4 -Kernpartikeln, werden diese energetisch höheren Zustände durch Kreuzrelaxationsprozesse zwischen benachbarten Eu^{3+} -Ionen entvölkert, sodass keine Emission von diesen Zuständen zu beobachten ist (vgl. Kapitel 2.2). Daher zeigen die NaEuF_4 -Kernpartikel nur Emissionsintensitäten von Übergängen des tiefer liegenden ${}^5\text{D}_0$ -Zustands in die ${}^7\text{F}_J$ -Grundzustände (rote Linie in Abbildungen 4.22 und 4.24). Die ${}^5\text{D}_1$ - und ${}^5\text{D}_2$ -Übergänge der Kern/Schale-Proben deuten folglich darauf hin, dass die Partikel neben einen NaEuF_4 -Kern zum Teil auch isolierte Eu^{3+} -Ionen enthalten, die keine Kreuzrelaxation zeigen. Abbildung 4.24 zeigt, dass die ${}^5\text{D}_1$ - und ${}^5\text{D}_2$ -Übergänge sowohl mit Licht der Wellenlänge $\lambda_{exc} = 394 \text{ nm}$ (a) als auch mit $\lambda_{exc} = 272 \text{ nm}$ (b) angeregt werden können. Die Emissionsintensitäten sind aber in Relation zu den ${}^5\text{D}_0$ -Übergängen höher, wenn die Kern/Schale-Partikel mit $\lambda_{exc} = 272 \text{ nm}$ angeregt werden (b). Daraus lässt sich schließen, dass sich die ${}^5\text{D}_1$ - und ${}^5\text{D}_2$ -Übergänge effektiver über den indirekten Weg der Energiemigration von Gd^{3+} (272 nm) anregen lassen. Somit sind die isolierten Eu^{3+} -Ionen offenbar in der NaGdF_4 -

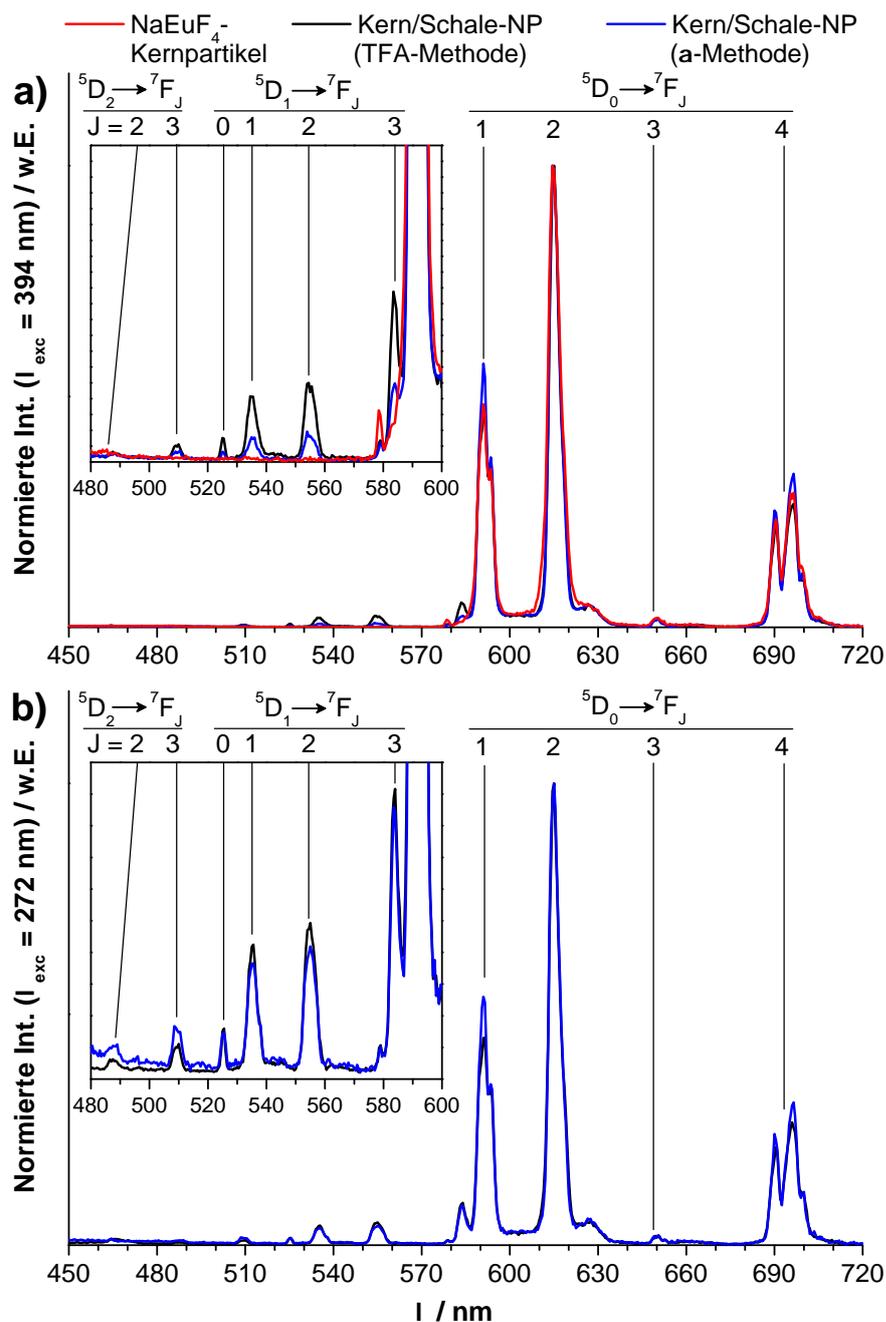


Abbildung 4.24. Eu^{3+} -Emissionsspektren von kolloidalen Nanopartikellösungen bei a) direkter Anregung der Eu^{3+} -Ionen durch $\lambda_{exc} = 394$ nm und bei b) Anregung der Gd^{3+} -Ionen durch $\lambda_{exc} = 272$ nm und anschließendem Energietransfer von Gd^{3+} auf Eu^{3+} . Die Spektren sind normiert auf $\lambda = 615$ nm. Die Insets in den Spektren zeigen eine Vergrößerung des kürzeren Wellenlängenbereichs. Im Gegensatz zu den NaEuF₄-Kernpartikeln zeigen die Spektren der Kern/Schale-Partikel Übergänge von den energetisch höher liegenden ${}^5\text{D}_1$ - und ${}^5\text{D}_2$ -Zuständen, die nur dann auftreten, wenn die Eu^{3+} -Ionen im Wirtsgitter nicht direkt benachbart sind bzw. der Eu^{3+} -Dotierungsgrad des Materials gering ist. Die Anregung über Gd^{3+} bei 272 nm (b) führt zu höheren ${}^5\text{D}_1$ - und ${}^5\text{D}_2$ -Intensitäten als die direkte Anregung von Eu^{3+} bei 394 nm (a), woraus sich schließen lässt, dass sich isolierte Eu^{3+} -Ionen in der NaGdF₄-Schale befinden.

Schale der Kern/Schale-Partikel enthalten. Bekräftigt wird dieser Befund durch die 5D_1 -Anregungsspektren der Kern/Schale-Partikel, die bei einer Emissionswellenlänge von $\lambda_{em} = 555$ nm (5D_1 -Übergang auf das 7F_2 -Grundniveau) gemessen wurden (s. Abbildung 4.25 oben).

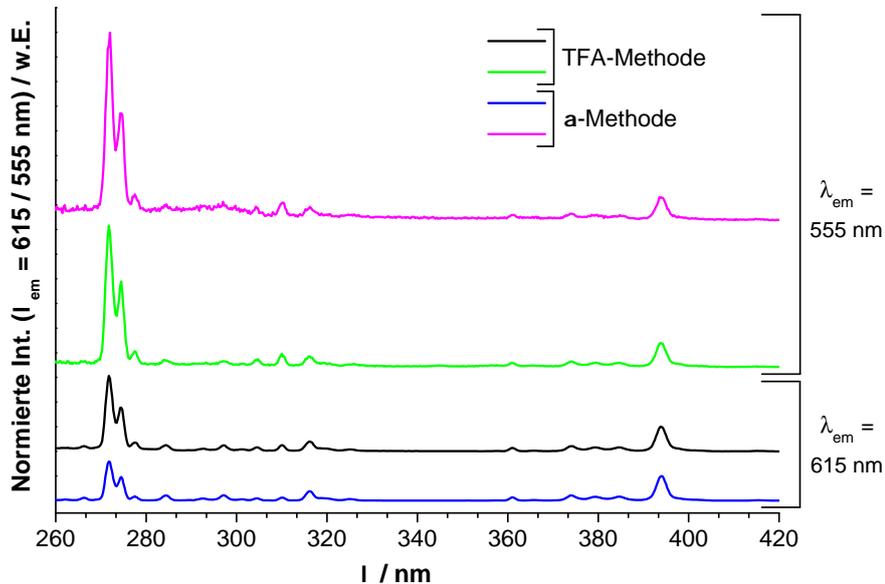


Abbildung 4.25. Eu^{3+} -Anregungsspektren von kolloidal gelösten $\text{NaEuF}_4/\text{NaGdF}_4$ -Kern/Schale-Nanopartikel synthetisiert nach der TFA-Methode (schwarz & grün) bzw. nach der α -Methode (blau & violett), gemessen bei $\lambda_{em} = 615$ nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Übergang; unten) und bei $\lambda_{em} = 555$ nm ($^5D_1 \rightarrow ^7F_2$ -Übergang; oben). Die Spektren sind normiert auf die Intensität bei $\lambda = 394$ nm. Die wesentlich höheren Anregungspeaks bei 272 nm in den 5D_1 -Anregungsspektren (oben) deuten darauf hin, dass isolierte Eu^{3+} -Ionen, die ausschließlich in 5D_1 -Anregungsspektren erfasst werden, besonders effizient über den Energietransfer von Gd^{3+} zu Eu^{3+} anregbar sind.

Im Vergleich zu den direkt benachbarten Eu^{3+} -Ionen im Kern zeigen nur isolierte Eu^{3+} -Ionen strahlende Übergänge aus dem 5D_1 -Niveau, sodass die 5D_1 -Anregungsspektren ($\lambda_{em} = 555$ nm) ausschließlich die Anregungseigenschaften von isolierten Eu^{3+} -Ionen abbilden. Die 5D_0 -Anregungsspektren ($\lambda_{em} = 615$ nm) stellen hingegen die Anregungseigenschaften von allen Eu^{3+} -Ionen in den Kern/Schale-Partikeln dar. In Relation zu der direkten Anregung von Eu^{3+} bei $\lambda = 394$ nm (die Anregungsspektren in der Abbildung sind auf diesen Peak normiert) weisen die Anregungspeaks der 5D_1 -Anregungsspektren bei $\lambda = 272$ nm (oben) deutlich höhere Intensitäten auf, als die Anregungspeaks der 5D_0 -Anregungsspektren (unten). Auch dies zeigt, dass isolierte Eu^{3+} -Ionen effektiver über den Energietransfer von Gd^{3+} -Ionen (272 nm) anzuregen sind und daher voraussichtlich in der NaGdF_4 -Schale enthalten sind.

Eine direkte Verbindung zwischen dem Wachstum der NaGdF₄-Schale und der Bildung von isolierten Eu³⁺-Ionen wird in Abbildung 4.26 deutlich.

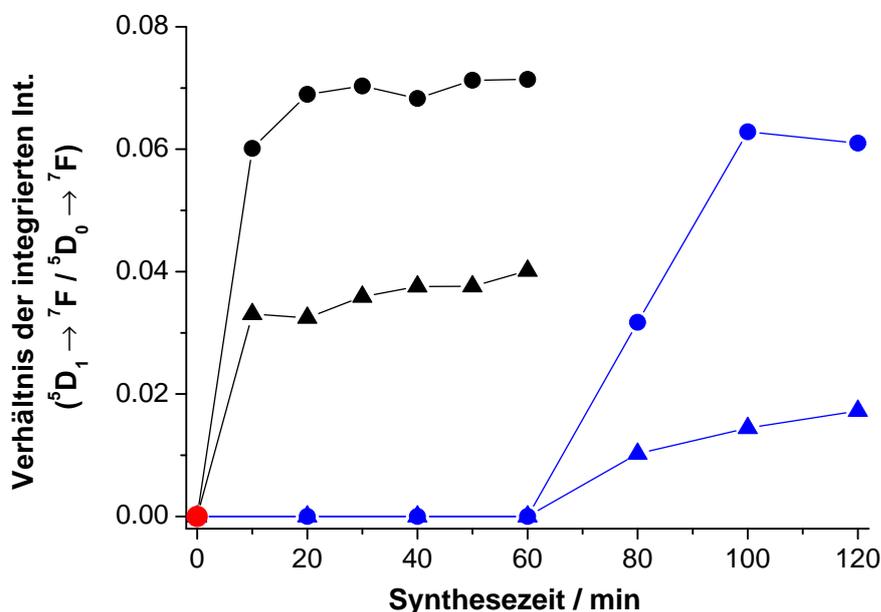


Abbildung 4.26. Intensitätsverhältnisse der integrierten Emissionspeaks bei 555 nm (⁵D₁ → ⁷F₂-Übergang) und bei 615 nm (⁵D₀ → ⁷F₂-Übergang) nach verschiedenen Zeiten des NaGdF₄-Schalenwachstums während der TFA-Synthese (schwarz) und der α-Synthese (blau). Die Proben wurden zum einen über Gd³⁺ bei $\lambda_{exc} = 272$ nm (Kreis) und zum anderen über Eu³⁺ bei $\lambda_{exc} = 394$ nm (Dreieck) angeregt. Der Wert der reinen NaEuF₄-Kernpartikel vor dem Schalenwachstum ist als roter Punkt markiert. Zur Veranschaulichung der Verläufe wurden Verbindungslinien hinzugefügt. Die Emissionsspektren von den Partikelproben der hier berechneten Verhältnisse sind in den Abbildungen A.10 - A.14 im Anhang dargestellt.

Um die Entwicklung der ⁵D₁-Emission der isolierten Eu³⁺-Ionen über die Zeit des Schalenwachstums zu untersuchen, wurden die Emissionspeaks von den Kern/Schale-Partikelproben, die nach verschiedenen Synthesezeiten aus der Reaktionslösung entnommen wurden, integriert und das Intensitätsverhältnis des ⁵D₁ → ⁷F₂-Übergangs zum ⁵D₀ → ⁷F₂-Übergang berechnet. Hierbei fällt auf, dass bei den Partikelproben der TFA-Methode (schwarz) die Menge der isolierten Eu³⁺-Ionen innerhalb kurzer Zeit zunimmt, während bei der α-Methode erst nach einiger Verzögerung ebenfalls ein Anstieg zu beobachten ist. Die Verläufe der Intensitätsverhältnisse sind nahezu identisch mit den β-NaREF₄-Wachstumsverläufen der XRD-Auswertungen (vgl. Abbildung 4.20) und entsprechen dem unterschiedlichen Wachstumsverhalten der Kern/Schale-Partikel, das in den TEM-Aufnahmen (vgl. Abbildungen 4.15 und 4.18) erkennbar ist. Sowohl die XRD-Messungen als auch die TEM-Aufnahmen zeigen demnach, dass der zeitliche Verlauf des ⁵D₁/⁵D₀-Intensitätsverhältnisses im direkten Zusammenhang mit dem

Wachstum der NaGdF₄-Schale steht. Somit ist festzustellen, dass bei beiden Synthesemethoden Eu³⁺-Ionen während des Schalenwachstums von den NaEuF₄-Kernpartikeln freigesetzt werden und in die NaGdF₄-Kristallstruktur der Schale eingebaut werden. Die finalen Kern/Schale-Partikel bestehen daher aus einer Eu³⁺-dotierten NaGdF₄-Schale und einem in der Größe reduzierten NaEuF₄-Kern.

Bestätigt wird dieser Partikelbau in Abbildung 4.26 zusätzlich durch die große Differenz zwischen den ⁵D₁/⁵D₀-Intensitätsverhältnissen bei direkter Eu³⁺-Anregung mit $\lambda_{exc} = 394$ nm (Dreiecke) und bei indirekter Anregung über den Gd³⁺-Energietransfer mit $\lambda_{exc} = 272$ nm (Kreise). Auf der einen Seite bestehen die Kern/Schale-Partikel aus einer relativ gering Eu³⁺-dotierten NaGdF₄-Schale, in der die Eu³⁺-Ionen einen hohen ⁵D₁-Emissionsanteil aufgrund ihrer räumlichen Trennung von einander haben und besonders effektiv durch benachbarte Gd³⁺-Ionen angeregt werden ($\lambda_{exc} = 272$ nm, Kreise). Auf der anderen Seite enthalten sie einen NaEuF₄-Kern, in dem die Eu³⁺-Ionen wegen der hohen Eu³⁺-Konzentration und der damit einhergehenden Kreuzrelaxation keine ⁵D₁-Emission zeigen. Der Großteil der Eu³⁺-Ionen im NaEuF₄-Kern kann nur direkt über $\lambda_{exc} = 394$ nm angeregt werden (Dreiecke) und emittieren nur vom ⁵D₀-Niveau, weshalb das ⁵D₁/⁵D₀-Intensitätsverhältnis bei der direkten Anregung stark reduziert ist.

Vergleich mit Eu³⁺-dotierten NaGdF₄-Nanopartikeln

Um die Eu³⁺-Dotierung der Schale von den NaEuF₄/NaGdF₄-Kern/Schale-Nanopartikeln zu quantifizieren und somit Unterschiede zwischen der TFA- und der α -Methode zu untersuchen, wurden ähnlich große Eu³⁺-dotierte NaGdF₄-Nanopartikel mit Dotierungsgraden von 0,5 - 12,5% hergestellt. Dieser Bereich der Dotierungskonzentration wurde deshalb gewählt, um sehr geringe Konzentrationen bis zur Höchstkonzentration der NaGdF₄-Schale von 12,5% abzudecken. Diese Höchstkonzentration würde nur bei vollständiger Auflösung der NaEuF₄-Kerne entstehen, weil NaEuF₄-Kerne und NaGdF₄-Schalenmaterial in einem molaren Verhältnis von 1:7 (12,5% : 87,5%) für die Synthese eingesetzt wurden. Die dotierten Partikel wurden nach dem zweistufigen Syntheseverfahren (vgl. Abbildung 4.1) synthetisiert, indem zunächst kristalline α -NaGdF₄-Vorläuferpartikel mit verschiedenen Eu³⁺-Dotierungsgraden und einem Natrium/Seltenerd(Gd,Eu)-Verhältnis von 0,75 hergestellt wurden. Anschließend wurden die Vorläuferpartikel für 60 min auf 320 °C in Ölsäure/Oktadecen erhitzt, um überwiegend einheitliche ca. 14 nm große β -NaGdF₄:Eu-Nanopartikel zu erhalten. Die Charakterisierung der dotierten Partikel hinsichtlich der Form, Größe und Kristallphase erfolgte mittels XRD-Messungen, TEM-Untersuchung und Partikelgrößenverteilung (s. Abbildungen A.8 und A.9 im Anhang). Die Untersuchungen zeigen, dass unabhängig von der Eu³⁺-Dotierungskonzentration die dotierten Partikel äußerlich mit den finalen

NaEuF₄/NaGdF₄-Kern/Schale-Nanopartikeln vergleichbar sind. Elementaranalysen mittels XRF bestätigen, dass die Eu³⁺-Konzentrationen sowohl der Kern/Schale-Partikel als auch der Eu³⁺-dotierten Partikel etwa den erwarteten Werten entsprechen (s. Tabelle A.5 im Anhang).

Die Eu³⁺-dotierten NaGdF₄-Nanopartikel wurden wie die NaEuF₄/NaGdF₄-Kern/Schale-Partikel für die folgenden spektroskopischen Untersuchungen mit gleicher Konzentration kolloidal in Chloroform redispergiert. Ähnlich zu den Kern/Schale-Partikeln zeigen die dotierten Partikel die typische orange-rötliche Lumineszenz von Eu³⁺-Ionen, die im NaGdF₄-Kristallgitter sowohl durch indirekte Anregung über einen Energietransfer der benachbarten Gd³⁺-Ionen (272 nm) als auch durch direkte Anregung über den ⁷F₀ → ⁵L₆-Übergang des Europiums selbst (394 nm) erreicht werden kann (s. Abbildung 4.27).

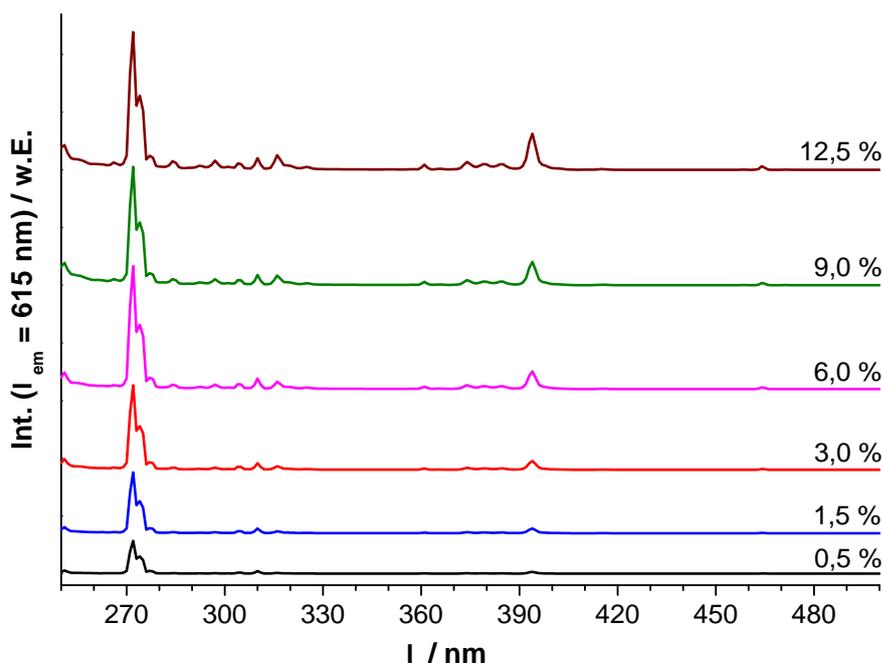


Abbildung 4.27. Eu³⁺-Anregungsspektren von kolloidalen CHCl₃-Lösungen der Eu³⁺-dotierten NaGdF₄-Nanopartikel, gemessen bei $\lambda_{em} = 615$ nm (⁵D₀ → ⁷F₂-Übergang). Die Eu³⁺-Ionen der dotierten Partikel können sowohl indirekt über die Gd³⁺-Ionen bei $\lambda = 272$ nm als auch direkt über den ⁷F₀ → ⁵L₆-Übergang des Europiums bei $\lambda = 394$ nm angeregt werden. Eine steigende Eu³⁺-Konzentration führt zu einer stärkeren Lichtabsorption bei 394 nm, sodass höher Eu³⁺-dotierte Partikel bei dieser Wellenlänge stärker angeregt werden können.

Die Lumineszenzintensität bei direkter Anregung der Eu³⁺-Ionen nimmt mit steigender Eu³⁺-Dotierungskonzentration der Partikel zu, weil bei höherer Eu³⁺-Ionenanzahl auch die Absorptionskraft der Partikel bei der Anregungswellenlänge, $\lambda = 394$ nm, stärker

wird. Werden die Eu^{3+} -dotierten NaGdF_4 -Partikel mit $\lambda_{exc} = 394$ nm angeregt, zeigt sich ein linearer Zusammenhang zwischen der integrierten Emissionsintensität und der Dotierungskonzentration der Partikel (s. Abbildung A.15 im Anhang). Die lineare Abhängigkeit kommt dabei durch die geringe Oszillatorstärke der f-f-Übergänge zustande.

In Abbildung 4.28 sind Eu^{3+} -Emissionsspektren der dotierten Partikel abgebildet, die auf den Hauptemissionspeak von Eu^{3+} bei $\lambda = 615$ nm normiert sind. Hierbei wurden die Eu^{3+} -Ionen der dotierten Partikelproben zum einen direkt mit $\lambda_{exc} = 394$ nm (a) und zum anderen über die benachbarten Gd^{3+} -Ionen mit $\lambda_{exc} = 272$ nm (b) angeregt. Aus den Emissionsspektren ist zu entnehmen, dass die strahlenden Übergänge aus den energetisch höher liegenden $^5\text{D}_1$ - und $^5\text{D}_2$ -Zuständen mit zunehmenden Eu^{3+} -Dotierungsgrad der Partikel in der Intensität abnehmen. Bei höheren Eu^{3+} -Dotierungskonzentrationen sind mehr Eu^{3+} -Ionen direkt zueinander benachbart, wodurch die höheren Energiezustände vermehrt durch Kreuzrelaxation entvölkert werden und die Eu^{3+} -Ionen ausschließlich vom $^5\text{D}_0$ -Zustand emittieren (s. Kapitel 2.2). Dieser direkte Zusammenhang wird in Abbildung 4.29 deutlich, in der das Intensitätsverhältnis des $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_2$ -Übergangs zum $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ -Übergang gegen die Eu^{3+} -Konzentration der $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}$ -Nanopartikel aufgetragen ist. Das $^5\text{D}_1/^5\text{D}_0$ -Verhältnis sinkt stetig mit steigender Anzahl an benachbarten Eu^{3+} -Ionen im Kristallgitter. Auffällig ist hierbei, dass die direkte Anregung von Eu^{3+} mit $\lambda_{exc} = 394$ nm (schwarz) und die indirekte Anregung über Gd^{3+} mit $\lambda_{exc} = 272$ nm (rot) quasi identische $^5\text{D}_1/^5\text{D}_0$ -Verhältnisse ergeben. Das steht im Gegensatz zu den Resultaten der Kern/Schale-Nanopartikel, bei denen deutlich höhere $^5\text{D}_1/^5\text{D}_0$ -Verhältnisse ermittelt wurden, wenn die Partikel mit $\lambda_{exc} = 272$ nm angeregt werden (vgl. Abbildung 4.26). Der Grund hierfür liegt in dem Aufbau der Kern/Schale-Nanopartikel, die zum einen aus dicht benachbarten Eu^{3+} -Ionen im NaEuF_4 -Kern und zum anderen aus isolierten Eu^{3+} -Ionen in der NaGdF_4 -Schale bestehen. Letztere sind wesentlich effektiver über Licht der Wellenlänge $\lambda_{exc} = 272$ nm anzuregen, weil die Energiemigration von angeregten Gd^{3+} -Ionen zu emittierenden Eu^{3+} -Ionen in der Schale nur über kurze Distanzen erfolgen muss. Das $^5\text{D}_1/^5\text{D}_0$ -Intensitätsverhältnis für Nanopartikel mit einem $\text{NaEuF}_4/\text{NaGdF}_4$ -Kern/Schale-Aufbau hängt deshalb von der Anregungswellenlänge ab, wohingegen bei den dotierten $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}$ -Nanopartikel kein Unterschied zu beobachten ist. Diese Ergebnisse belegen, dass die Eu^{3+} -Ionen in den dotierten Nanopartikeln wesentlich weniger lokal konzentriert sind als in den Kern/Schale-Partikeln. Es kann in der Tat angenommen werden, dass die Eu^{3+} -Ionen in den dotierten Partikel homogen verteilt sind, da die Ionenradien von Eu^{3+} und Gd^{3+} sehr ähnlich sind und die Ionen in gleicher Weise in das NaREF_4 -Kristallgitter eingebaut werden können.

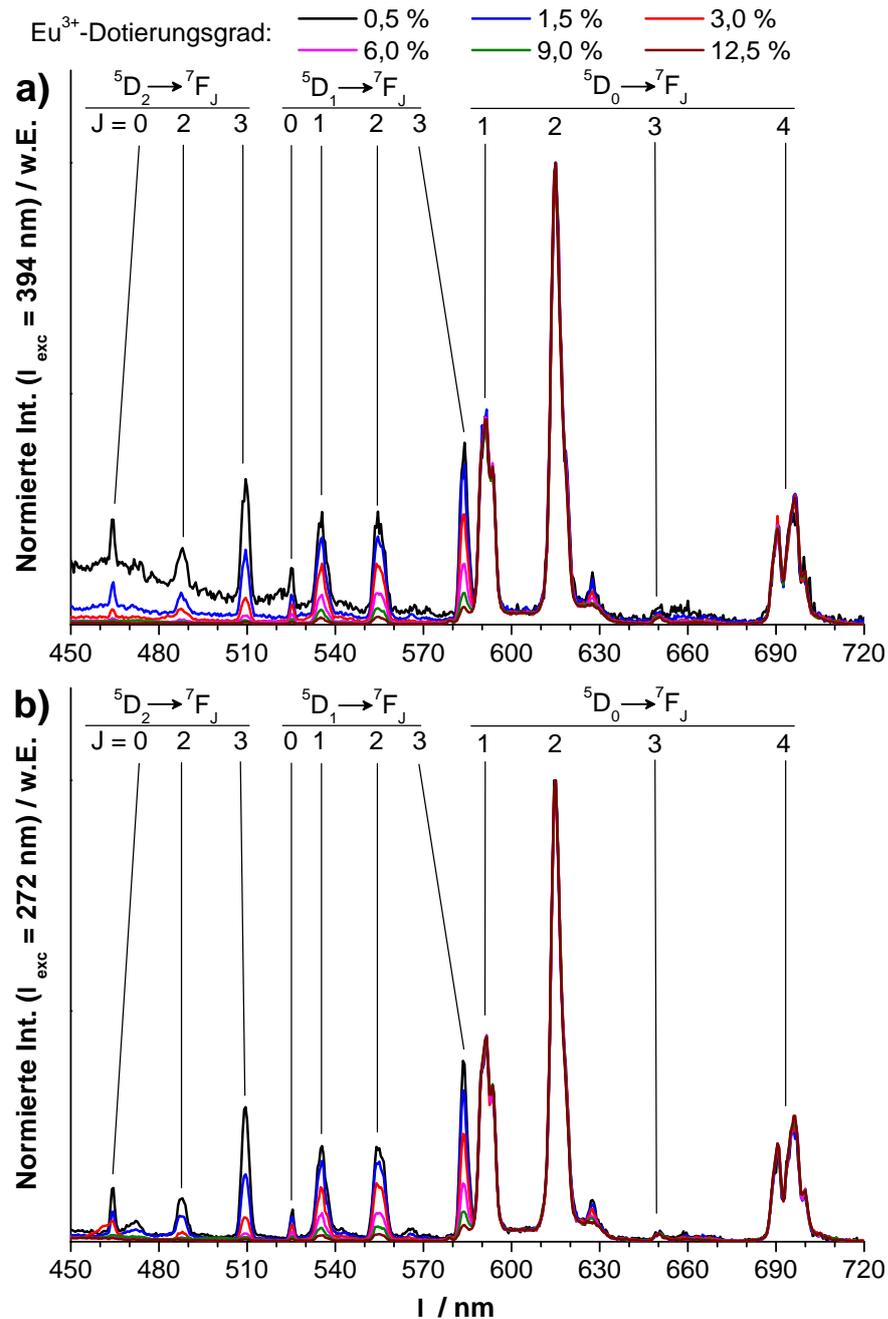


Abbildung 4.28. Eu^{3+} -Emissionsspektren der kolloidal gelösten Eu^{3+} -dotierten NaGdF_4 -Nanopartikel, normiert auf $\lambda = 615 \text{ nm}$. a) Direkte Anregung der Eu^{3+} -Ionen bei $\lambda_{exc} = 394 \text{ nm}$. b) Anregung der Gd^{3+} -Ionen bei $\lambda_{exc} = 272 \text{ nm}$ und anschließendem Energietransfer von Gd^{3+} auf Eu^{3+} . Mit steigender Eu^{3+} -Konzentration der Partikel werden die energetisch höher liegenden ${}^5\text{D}_1$ - und ${}^5\text{D}_2$ -Zustände zunehmend gelöscht, da sich die Abstände zwischen den Eu^{3+} -Ionen verkürzen und zunehmend Kreuzrelaxation zwischen den benachbarten Ionen auftritt (s. Kapitel 2.2). Für beide Anregungswellenlängen, $\lambda_{exc.} = 394 \text{ nm}$ (a) und $\lambda_{exc.} = 272 \text{ nm}$ (b), werden ähnliche ${}^5\text{D}_1$ - und ${}^5\text{D}_2$ -Emissionsintensitäten gemessen, woraus geschlussfolgert werden kann, dass die Eu^{3+} -Ionen gleichmäßig in den Partikeln verteilt sind.

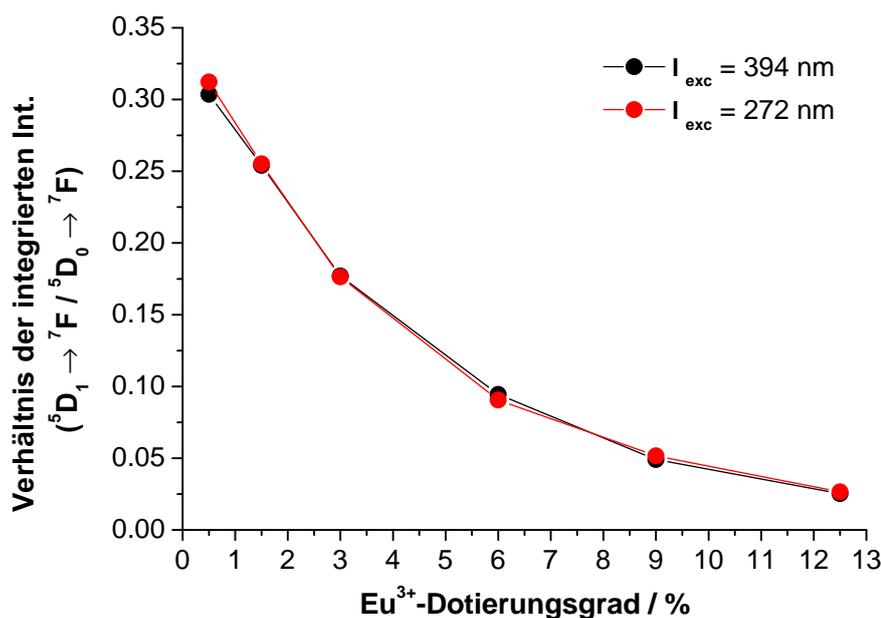


Abbildung 4.29. Intensitätsverhältnisse der integrierten Emissionspeaks bei 555 nm (${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_2$ -Übergang) und bei 615 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Übergang) der Eu^{3+} -dotierten NaGdF_4 -Nanopartikel in Abhängigkeit zu dem Eu^{3+} -Dotierungsgrad der Partikel. Im Gegensatz zu den Kern/Schale-Nanopartikeln (vgl. Abbildung 4.26) beobachtet man für die dotierten Partikel die gleichen Intensitätsverhältnisse für beide Anregungswellenlängen, $\lambda_{exc} = 394$ nm (schwarz) und $\lambda_{exc} = 272$ nm (rot). Der kontinuierliche Abfall der Intensitätsverhältnisse der dotierten Partikel mit steigendem Eu^{3+} -Dotierungsgrad ist durch Kreuzrelaxation benachbarter Eu^{3+} -Ionen zu erklären, wodurch die energetisch höher liegenden 5D_1 - und 5D_2 -Zustände der angeregten Eu^{3+} -Ionen gelöscht werden (s. Kapitel 2.2). Zur Veranschaulichung der Verläufe wurden Verbindungslinien zwischen den Punkten hinzugefügt.

Aus den vorangegangenen Ergebnissen wird klar, dass für die Bestimmung der mittleren Eu^{3+} -Dotierungskonzentration in der NaGdF_4 -Schale der Kern/Schale-Nanopartikel eine optische Eigenschaft notwendig ist, die spezifisch für die isolierten Eu^{3+} -Ionen in der Schale ist. Da nur isolierte Eu^{3+} -Ionen Emissionen aus höheren Energieniveaus zeigen, wurden für diese Analyse die ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_2$ -Anregungsspektren der Kern/Schale-Nanopartikel (s. Abbildung 4.25 oben) herangezogen. Ähnlich wie die Anregungsspektren der Kern/Schale-Partikel zeigen auch die ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_2$ -Anregungsspektren der dotierten $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}$ -Partikel die intensiven Anregungspeaks der ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6I_J$ -Übergänge von Gd^{3+} bei 272 nm und des ${}^5L_6 \rightarrow {}^7F_0$ -Übergangs von Eu^{3+} bei 394 nm (s. Abbildung 4.30). Durch die Normierung auf die bei $\lambda = 272$ nm gemessene Intensität wird bei höheren Eu^{3+} -Dotierungsgraden eine Zunahme des Anregungspeaks bei $\lambda = 394$ nm deutlich, die im Wesentlichen durch die größere Anzahl an Eu^{3+} -Ionen und die damit verbundene höhere Eu^{3+} -Absorption zu erklären ist.

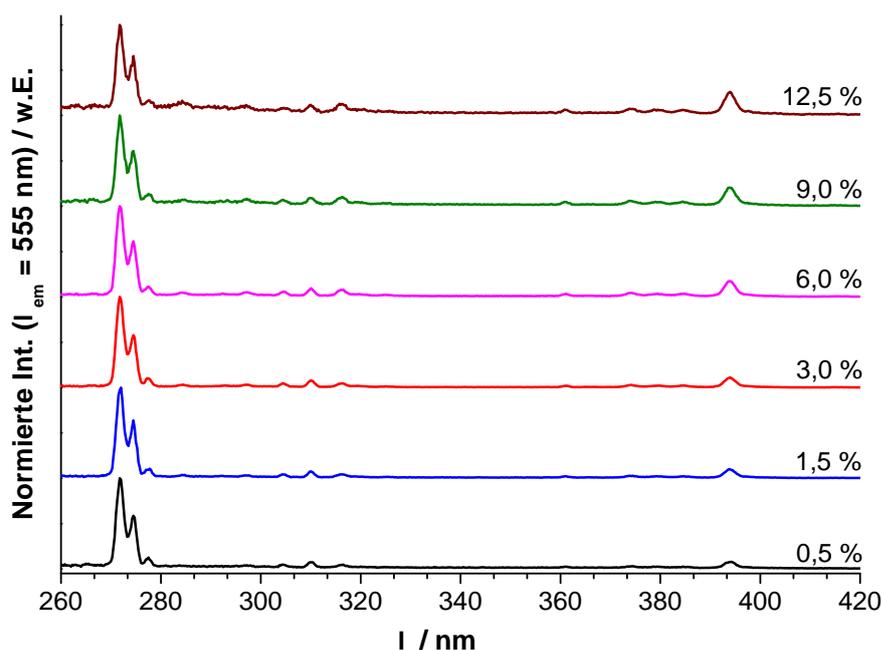


Abbildung 4.30. 5D_1 -Anregungsspektren ($\lambda_{em.} = 555$ nm) der Eu^{3+} -dotierten Nanopartikel, normiert auf $\lambda = 272$ nm. Steigende Eu^{3+} -Konzentrationen führen zu einer stärkeren Lichtabsorption bei 394 nm und damit zu einem höheren Anregungspeak bei dieser Wellenlänge.

Im nächsten Schritt wurde das Intensitätsverhältnis dieser beiden Anregungspeaks (394 nm; $^5L_6 \rightarrow ^7F_0 / 272\text{nm}$; $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_J$) gegen die Eu^{3+} -Dotierungskonzentration der dotierten $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}$ -Partikel aufgetragen (s. Abbildung 4.31). Der Verlauf des Intensitätsverhältnisses der dotierten Partikel (rot) nimmt mit steigender Eu^{3+} -Konzentration in guter Näherung linear zu und kann als Referenzkurve zur Ermittlung der mittleren Dotierungskonzentration der Kern/Schale-Partikel dienen. Anhand dieser Referenzkurve werden für die $(^7F_0 \rightarrow ^5L_6) / (^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_J)$ -Intensitätsverhältnisse der Kern/Schale-Nanopartikel, berechnet aus den 5D_1 -Anregungsspektren (vgl. Abbildung 4.25 oben), mittlere Eu^{3+} -Dotierungskonzentrationen der NaGdF_4 -Schale von 6,7% für die Partikel der TFA-Synthese und 3,6% für die Partikel der α -Synthese ermittelt. Diese Resultate zeigen eindeutig, dass zwar aus beiden Synthesemethoden Kern/Schale-Nanopartikel mit Eu^{3+} -Ionen in der NaGdF_4 -Schale hervorgehen, aber signifikante Unterschiede in der Höhe der Dotierungskonzentration vorliegen. Dieser unterschiedliche „Vermischungsgrad“ von NaEuF_4 -Kern- und NaGdF_4 -Schalenmaterial hängt vermutlich mit den verschiedenen Verläufen des Schalenwachstums in der jeweilige Synthesemethode zusammen (vgl. Kapitel 4.2).

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass über die Eu^{3+} -Lumineszenzspektroskopie für die finalen Kern/Schale-Partikelproben aus beiden Synthesemethoden ein Aufbau der Kern/Schale-Partikel aus Eu^{3+} -dotierter NaGdF_4 -Schale und demzufolge

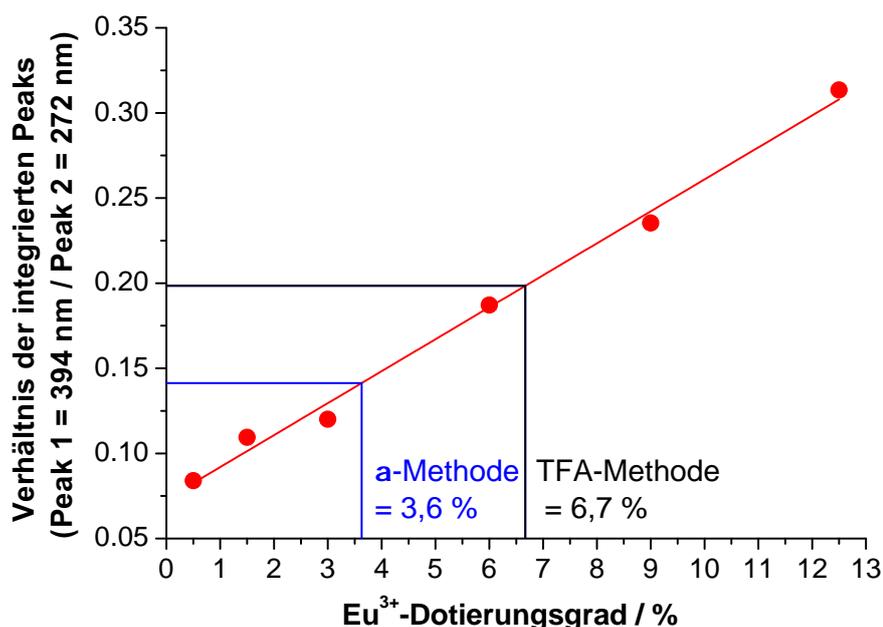


Abbildung 4.31. Intensitätsverhältnisse (rote Punkte) der integrierten Anregungspeaks bei 394 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ -Übergang von Eu^{3+}) und bei 272 nm (${}^8S_7/2 \rightarrow {}^6I_J$ -Übergänge von Gd^{3+}) aus den 5D_1 -Anregungsspektren ($\lambda_{em} = 555$ nm) der Eu^{3+} -dotierten Nanopartikel (s. Abbildung 4.30) aufgetragen gegen den Eu^{3+} -Dotierungsgrad der Partikel. Der lineare Anstieg resultiert aus der linearen Zunahme der Absorption bei 394 nm durch höhere Eu^{3+} -Konzentrationen der Partikel. Aus dem Vergleich der Intensitätsverhältnisse der dotierten Partikel mit denen der Kern/Schale-Partikel (s. Abbildung 4.25 oben) kann die mittlere Eu^{3+} -Konzentration in der NaGdF_4 -Schale bestimmt werden.

reduziertem NaEuF_4 -Kern nachgewiesen wurde. Beim Vergleich mit einer Reihe von Eu^{3+} -dotierten NaGdF_4 -Nanopartikeln wurde deutlich, dass die NaGdF_4 -Schale der Partikel aus der TFA-Methode eine höhere mittlere Eu^{3+} -Dotierung aufweist, als die nach der α -Methode hergestellten Kern/Schale-Partikel. Ein erster Hinweis für den Einfluss der Synthesemethode auf die Struktur der Kern/Schale-Partikel wird in dem Resultat sichtbar, dass je nach Synthesemethode unterschiedliche zeitliche Verläufe der Eu^{3+} -Dotierung während des Schalenwachstums gemessen wurden. Diese Verläufe sind darüber hinaus nahezu identisch mit den zeitlichen Verläufen des Partikelwachstums der jeweiligen Synthesemethode, die zuvor in den TEM-Bildern und den XRD-Messungen der Kern/Schale-Partikel sichtbar wurden.

Mit den bisher gezeigten Ergebnissen ist es allerdings noch nicht möglich, eine gleichmäßig (homogen) dotierte NaGdF_4 -Schale von einer Schale zu unterscheiden, die in deren Eu^{3+} -Konzentration von der Kern/Schale-Grenzfläche zu der äußeren Oberfläche der Kern/Schale-Partikel variiert. Insbesondere bei Halbleitermaterialien sind einige Syntheseverfahren bekannt, die zu Kern/Schale-Nanopartikeln führen, die einen Kon-

zentrationsgradienten von Kernmaterial in der Schale aufweisen [86–88]. Um dies zu untersuchen, wurde im Folgenden eine neuartige Analyseverfahren entwickelt, die es erlaubt, den Eu^{3+} -Gehalt der Partikeloberfläche von $\text{NaEuF}_4/\text{NaGdF}_4$ -Kern/Schale-Nanopartikeln zu ermitteln.

4.4. Oberflächenanalyse der $\text{NaEuF}_4/\text{NaGdF}_4$ -Kern/Schale-Nanopartikel durch Einsatz von Eu^{3+} -sensibilisierenden Liganden

Bisherige Untersuchungen aus der Literatur über den Aufbau und die Zusammensetzung von NaREF_4 -Kern/Schale-Nanopartikeln konnten mittels hochentwickelter, elektronenmikroskopischer Methoden den Kern/Schale-Aufbau solcher Partikel bestätigen [41, 52, 59, 60]. Selbst elementspezifische Abbildungsmethoden auf der Basis von energiedispersiven Verfahren sind in der Regel jedoch nicht sensitiv genug, um geringe Anteile des Kernmaterials in der Schale und vor allem an der Oberfläche der Kern/Schale-Partikel nachzuweisen [62]. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit eine neuartige, spektroskopische Methode eingesetzt, die es erlaubt, bereits sehr geringe Anteile an Eu^{3+} -Ionen an der Oberfläche von $\text{NaEuF}_4/\text{NaGdF}_4$ -Kern/Schale-Nanopartikeln quantitativ zu bestimmen. Die Methode beruht darauf, dass selektiv Eu^{3+} -Ionen der Partikeloberfläche über spezielle, sogenannte „sensibilisierende“ Liganden durch einen Förster-Resonanzenergietransfer (FRET) zur Emission angeregt werden (vgl. Kapitel 2.3). Die Analyseverfahren und die mit ihr erhaltenen Ergebnisse werden in den folgenden Unterkapiteln erörtert. Diese umfassen die Auswahl des geeigneten Liganden, die Untersuchung und Optimierung des Ligandenaustausches sowie die quantitativen Bestimmungen der Eu^{3+} -Ionen.

4.4.1. Eu^{3+} -Sensibilisierung von NaEuF_4 -Nanokristallen mit unterschiedlichen FRET-Liganden

In Chelatkomplexen ist der Energietransfer von sensibilisierenden FRET-Liganden auf das zentrale Lanthanoidion bereits seit längerem bekannt und gut erforscht [74]. Dieser Energietransfer ermöglicht es, eine Lumineszenz des Zentralions durch optische Anregung der Liganden zu erhalten, deren Absorptionsbanden hohe Extinktionskoeffizienten aufweisen und in spektralen Bereichen liegen können, in denen das Lanthanoidion nicht

absorbiert („Sensibilisierung“). Für die Sensibilisierung von Europiumionen in Komplexverbindungen werden häufig aromatische Verbindungen als FRET-Liganden verwendet. Bekannte sensibilisierende Liganden sind vor allem Diketone und Carbonsäuren wie Theonyltrifluoroaceton (TTFA), 4,4,4-Trifluoro-1-(2-naphthyl)-1,3-butandion (TFNB) und 2-Naphthoesäure (2-NA) [73, 89–91]. Da letztere Verbindungen zudem gut in Chloroform löslich sind, wurde untersucht, ob eine Sensibilisierung auch bei kristallinen NaEuF_4 -Nanopartikeln durch eine Ligandenaustauschreaktion mit diesen FRET-Liganden möglich ist (s. Schema 4.32). Hierzu wurden reine NaEuF_4 -Partikel in Chloroform redispersiert und anschließend mit einer Chloroform-Lösung vermischt, in der einer der oben genannten FRET-Liganden gelöst ist.

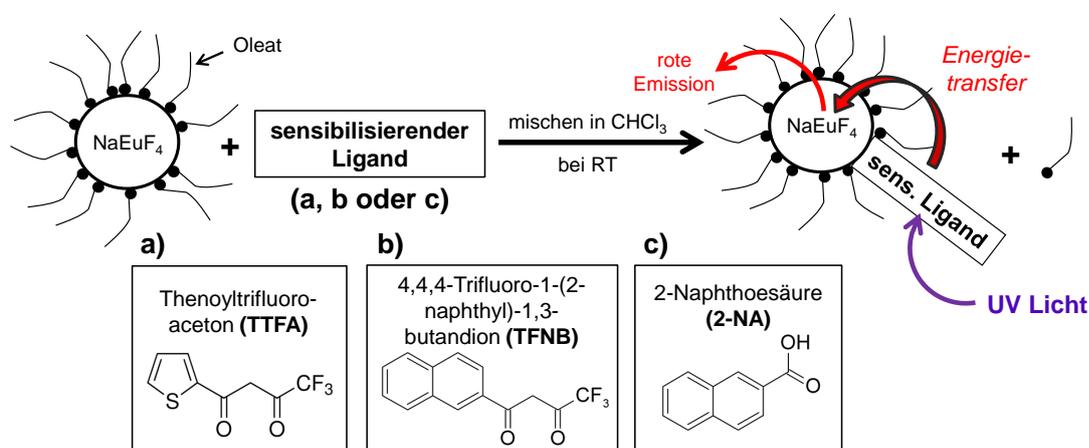


Abbildung 4.32. Ligandenaustauschreaktion von NaEuF_4 -Nanopartikeln und sensibilisierenden FRET-Liganden. Durch das Mischen von NaEuF_4 -Nanopartikeln und einem der folgenden FRET-Liganden a) Thenoyltrifluoroaceton (TTFA), b) 4,4,4-Trifluoro-1-(2-naphthyl)-1,3-butandion (TFNB), oder c) 2-Naphthoesäure (2-NA) in Chloroform werden die Oleat-Liganden, die nach der Synthese an der Oberfläche der NaEuF_4 -Nanopartikel gebunden sind, partiell durch die FRET-Liganden ausgetauscht. Sobald der FRET-Ligand an einem Eu^{3+} -Ion an der Partikeloberfläche gebunden ist, kann dieser Energie aus der Absorption von UV-Licht an das Eu^{3+} -Ion übertragen (FRET), welches die Energie durch Emission von rötlichem Licht wieder abgibt.

Aus den UV-Vis-Absorptionsspektren dieser Lösungen in Abbildung 4.33 ist zu entnehmen, dass die hier verwendeten FRET-Liganden sich insbesondere durch intensive und breitbandige Absorption im UV-Bereich (200-400 nm) auszeichnen. Für NaEuF_4 -Nanopartikel hingegen sind nur eine schwache, schmalbandige Absorption der Eu^{3+} -Ionen im Kristallgitter sowie eine im UV-Bereich ansteigende Absorption, verursacht durch die Oleat-Moleküle an der Oberfläche der Partikel, bei Wellenlängen geringer als 310 nm zu beobachten. Da die Konzentration der verschiedenen FRET-Liganden in

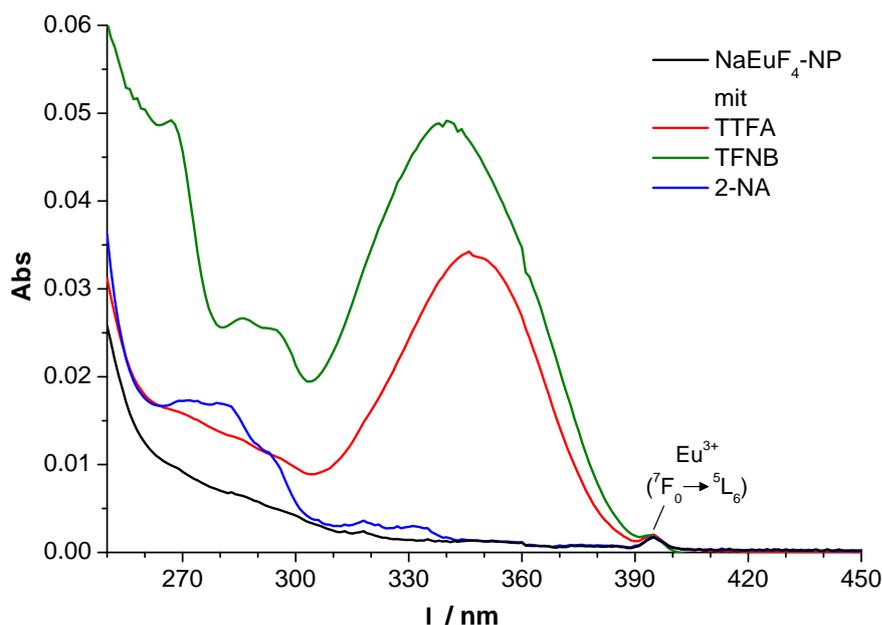


Abbildung 4.33. UV-Vis-Absorptionsspektren von Chloroform-Lösungen, die 0,5 mg/mL NaEuF₄-Nanopartikel (schwarz) bzw. 0,5 mg/mL NaEuF₄ Nanopartikel und $3,17 \cdot 10^{-6}$ mol/L TTFA (rot), TFNB (grün) oder 2-NA (blau) enthalten. Neben dem stärksten Absorptionspeak von Eu³⁺ (${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ -Übergang) bei 394 nm sind zusätzliche Absorptionsbanden des jeweiligen Liganden sichtbar.

allen Probelösungen gleich war, können die Absorptionseigenschaften untereinander verglichen werden. Die beiden Diketone TTFA und TFNB besitzen intensive und breite Absorptionsmaxima bei $\lambda_{max} = 345$ nm bzw. 338 nm und weisen zu kleineren Wellenlängen hin weitere Maxima auf. Im Gegensatz dazu ist das erste niederenergetische Absorptionsmaximum der Carbonsäure 2-NA bei $\lambda_{max} = 331$ nm deutlich schwächer. Erst im kleineren Wellenlängenbereich bei höherenergetischem Licht treten bei 2-NA auch intensivere Absorptionsmaxima auf.

Um den Ligandenaustausch der FRET-Liganden gegen Ölsäure an der Oberfläche der NaEuF₄-Nanopartikel zu untersuchen, wurden Eu³⁺-Anregungsspektren von dem charakteristischen ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Übergang bei $\lambda_{em} = 615$ nm gemessen (s. Abbildung 4.34). Die FRET-Liganden und NaEuF₄-Nanopartikel wurden zwei Stunden vor Messung der Anregungsspektren in Chloroform gelöst und vermischt, damit ausreichend Zeit für die Einstellung eines Gleichgewichts der Austauschreaktion gegeben ist. Im Vergleich zu den reinen NaEuF₄-Nanopartikeln (schwarz), deren stärkste Anregungslinie aus dem ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ -Übergang bei 394 nm hervorgeht, zeigen die NaEuF₄-Nanopartikel nach dem Ligandenaustausch mit einem der FRET-Liganden zusätzliche Anregungsbanden, die sehr gut mit den Absorptionsbanden der FRET-Liganden (vgl. Abbildung 4.33) übereinstimmen. Aus diesem Ergebnis wird klar, dass alle drei FRET-Liganden effektiv

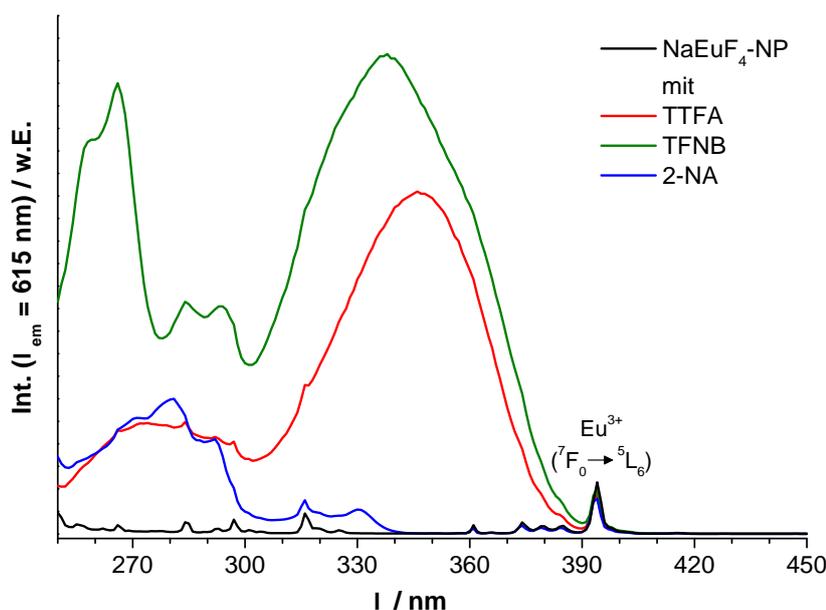


Abbildung 4.34. Eu^{3+} -Anregungsspektren ($\lambda_{em} = 615 \text{ nm}$) der NaEuF_4 -Nanopartikel Lösung (schwarz) und Lösungen, die sowohl NaEuF_4 -Nanopartikel als auch TTFA (rot), TFNB (grün) oder 2-NA (blau) enthalten. Die neu entstandenen Eu^{3+} -Anregungsbanden sind sehr ähnlich zu den Absorptionsbanden der FRET-Liganden (s. Abbildung 4.33) und belegen den effektiven Energietransfer vom angeregten FRET-Liganden zum emittierenden Eu^{3+} .

NaEuF_4 -Nanopartikel sensibilisieren können, indem sie die Energie von absorbiertem UV-Licht über den Förster-Resonanzenergietransfer (FRET) an Eu^{3+} -Ionen der Partikeloberfläche übertragen. Möglich ist dieser Energietransfer nur über sehr kurze Distanzen, praktisch nur bei direkter Koordination der FRET-Liganden an Eu^{3+} -Ionen der Partikeloberfläche (s. Kapitel 2.3), wodurch ein erfolgreicher Ligandenaustausch mit Oleat-Liganden, die nach der Synthese die Nanopartikeloberfläche belegen, bestätigt wird. Die Oleat-Liganden der nicht-sensibilisierten NaEuF_4 -Partikel (schwarz) zeigen im Vergleich zu den FRET-Liganden zwar auch eine schwache Absorption im UV-Bereich (vgl. Abbildung 4.33), können aber nicht die Eu^{3+} -Ionen an der Partikeloberfläche durch einen Energietransfer anregen (vgl. Abbildung 4.34).

Wie oben beschrieben, ist mit allen drei ausgewählten FRET-Liganden eine Sensibilisierung der NaEuF_4 -Nanopartikel möglich, jedoch wird für die folgenden Untersuchungen speziell 2-Naphthoesäure (2-NA) eingesetzt, weil dieser FRET-Ligand gegenüber den anderen einige Vorteile bietet. Zum einen wurde bei 2-NA in Chloroform-Lösungen keine Abnahme der Konzentration über die Zeit gemessen, die bei den Diketonen vermutlich durch Oxidationsreaktionen auftraten. Des Weiteren besitzt 2-NA mit einer Carboxylgruppe dieselbe funktionale Gruppe wie Ölsäure und kann auch wegen der vergleichsweise geringen Molekülgröße vermutlich an ähnlichen Koordinationsplätze

der NaEuF₄-Partikeloberfläche binden wie die Oleat-Liganden. Der wichtigste Vorteil von 2-NA gegenüber den Diketonen liegt darin, dass der Extinktionskoeffizient des niederenergetischen Absorptionsmaximum bei 331 nm wesentlich geringer ist als bei den Absorptionsmaxima der anderen FRET-Liganden. Dadurch ist es möglich, deutlich höhere 2-NA-Konzentrationen zu verwenden und mehr Oleat-Liganden mit 2-NA-Molekülen auf der Nanopartikeloberfläche auszutauschen bevor aufgrund einer zu hohen Absorption der Liganden das einfallende UV-Licht nicht mehr vollständig alle sensibilisierten Nanopartikel in der Probelösung anregen kann.

4.4.2. Zeitabhängige Messung des Ligandenaustausches an der Oberfläche von NaEuF₄-Nanopartikeln

Untersuchungen zum zeitlichen Verlauf der Austauschreaktion von Oleat-Liganden durch 2-NA FRET-Liganden auf der Oberfläche von NaEuF₄-Nanopartikeln wurden durchgeführt, um Erkenntnisse über die Dauer der Gleichgewichtseinstellung in Abhängigkeit der 2-NA-Konzentration zu gewinnen. Zu diesem Zweck wurden in Chloroform redispersierte NaEuF₄-Nanopartikel kontinuierlich mit Anregungslicht der Wellenlänge $\lambda_{exc} = 331$ nm bestrahlt. Während Eu³⁺-Ionen im NaEuF₄-Kristallgitter bei dieser Wellenlänge nicht direkt angeregt werden können, besitzen 2-NA-Moleküle ein Absorptionsmaximum bei dieser Wellenlänge und werden effektiv angeregt. Sobald ein 2-NA-Molekül an einem Eu³⁺-Ion der Partikeloberfläche bindet, kann dessen Energie nach Anregung mit $\lambda_{exc} = 331$ nm auf das Eu³⁺-Ion übertragen werden, wodurch die charakteristische rötliche Eu³⁺-Lumineszenz sichtbar wird. Durch das schnelle Injizieren einer 2-NA-Lösung in die NaEuF₄-Partikellösung kann daher der Ligandenaustausch zeitlich verfolgt werden, indem die Lumineszenzintensität des intensiven ⁵D₀ → ⁷F₂-Übergangs von Eu³⁺ bei $\lambda_{em} = 615$ nm über die Zeit gemessen wird (s. Abbildung 4.35). Der steile Anstieg der Lumineszenz in kurzer Zeit deutet darauf hin, dass direkt nach dem Injizieren der 2-NA-Lösung ein schneller Ligandenaustausch auf der NaEuF₄-Nanopartikeloberfläche stattfindet. Anschließend vermindert sich die Lumineszenzzunahme und die Ligandenaustauschreaktion nähert nach längerer Zeit einem Endzustand an, bei dem Adsorption und Desorption von 2-NA-Molekülen auf der Partikeloberfläche im Gleichgewicht sind.

Um den Einfluss der 2-NA-Konzentration auf den Verlauf der Ligandenaustauschreaktion zu untersuchen, wurden verschieden konzentrierte 2-NA-Lösungen in Chloroformlösungen injiziert, die neben einer konstanten NaEuF₄-Nanopartikelanzahl auch einen Puffer aus gleichen Teilen Ölsäure und Tetrabutylammoniumoleat enthalten.

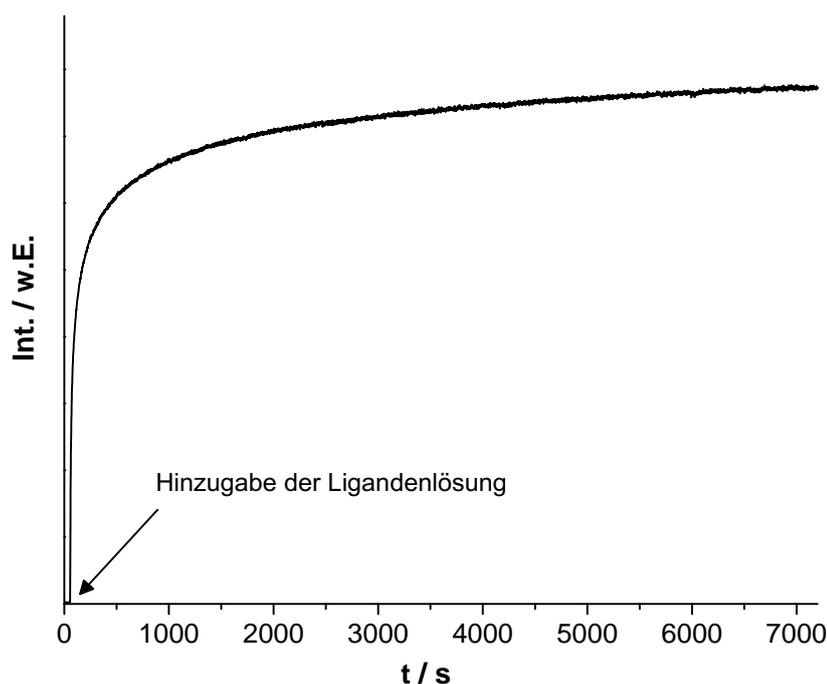


Abbildung 4.35. Zeitliche Messung der Eu^{3+} -Lumineszenzintensität von kolloidal in Chloroform dispergierten NaEuF_4 -Nanopartikeln, die mit Licht der Wellenlänge $\lambda_{exc} = 331 \text{ nm}$ bestrahlt werden. Nach dem Injizieren einer 2-Naphthoesäure-Lösung zur Partikellösung (bei ca. 60 s) findet ein Ligandenaustausch von 2-NA gegen die Oleat-Liganden an der Partikeloberfläche statt, der über die ansteigende Emissionsintensität deutlich wird. Dem zunächst schnellen Anstieg der Ligandenaustauschreaktion folgt zum späteren Zeitpunkt eine Annäherung an einen Gleichgewichtszustand.

Der Puffer verhindert, dass die Acidität der hinzugegebenen Carbonsäure bei höheren Konzentrationen die Oberfläche der Nanopartikel angreift. Die 2-NA-Konzentrationen wurden so gewählt, dass die Anzahl der 2-NA-Moleküle ein bestimmtes Verhältnis zu der Anzahl der NaEuF_4 -Nanopartikel in der Lösung darstellen. Die zeitlichen Verläufe der Emissionsintensität von Ligandenaustauschreaktionen mit verschiedenen 2-NA-Konzentrationen sind in Abbildung 4.36 wiedergegeben. Zum einen nimmt erwartungsgemäß bei steigender 2-NA-Konzentration auch die Gesamtlumineszenzintensität der NaEuF_4 -Nanopartikel zu, weil im Gleichgewicht mehr 2-NA-Moleküle an den Eu^{3+} -Stellen der Partikeloberfläche binden. Bei sehr hohen 2-Naphthoesäure-Konzentrationen (ab 700:1) sind die Unterschiede zwischen den Emissionsintensitäten am Ende der Reaktion jedoch nur noch gering, was darauf hindeutet, dass die Oberfläche der NaEuF_4 -Nanopartikel bei diesen Konzentrationen nahezu vollständig mit 2-Naphthoesäure-Molekülen belegt ist und zusätzliche 2-NA-Moleküle keinen Bindungsplatz mehr finden. Zum anderen fällt auf, dass unabhängig von der 2-NA-Konzentration die zeitlichen Verläufe aller abgebildeten Versuche sehr ähnlich zuein-

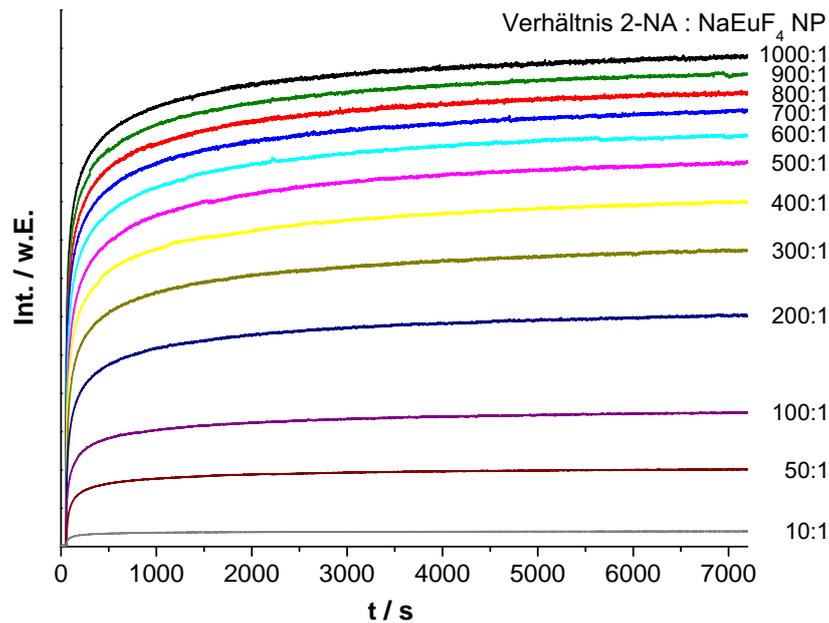


Abbildung 4.36. Zeitabhängige Messungen der Emissionsintensität von NaEuF_4 -Nanopartikeln und verschiedenen 2-Naphthoesäure-Konzentrationen in Chloroform. Unabhängig von der 2-NA-Konzentration, die als 2-NA Molekül pro NaEuF_4 -Nanopartikel angegeben ist, zeigen alle Ligandenaustauschreaktionen einen ähnlichen Verlauf wie in Abbildung 4.35. Mit ansteigender 2-Naphthoesäure-Konzentration nimmt jedoch auch die Höhe der gesamten Emissionsintensität zu.

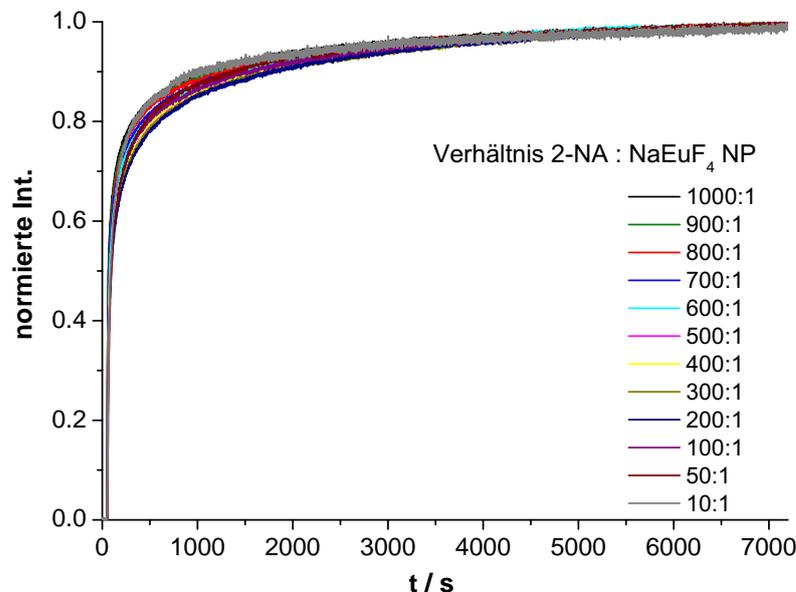


Abbildung 4.37. Durch die Normierung der zeitlichen Lumineszenzintensitätsmessungen von NaEuF_4 -Nanopartikeln und verschiedenen 2-Naphthoesäure-Konzentrationen (s. Abbildung 4.36) tritt deutlich hervor, dass unabhängig von der 2-Naphthoesäure-Konzentration alle Austauschreaktionen von 2-Naphthoesäure mit den Oleat-Liganden auf der Oberfläche der NaEuF_4 -Nanopartikel einen ähnlichen Verlauf aufweisen.

ander sind. Besonders deutlich wird dies, wenn diese Verläufe auf Werte zwischen 0 und 1 normiert werden (s. Abbildung 4.37). Diese Ähnlichkeit der zeitlichen Verläufe wurde auch von mehreren anderen Gruppen bei Ligandenaustauschexperimenten mit Gold-Nanopartikeln beobachtet, bei denen andere Methoden zur Messung eingesetzt wurden. In diesen Arbeiten wurden sehr unterschiedliche Auswertungen bezüglich der Kinetik der Ligandenaustauschreaktionen durchgeführt [92–95]. Da bisher in der Literatur unterschiedliche Modelle zur Erklärung dieses Phänomens existieren, wurde in dieser Arbeit auf eine detaillierte Auswertung der zeitlichen Verläufe verzichtet.

Wenn die Lösungen der 2-NA-sensibilisierten NaEuF_4 -Nanopartikel mehrere Stunden dunkel gelagert werden (ca. 17 h), stellt sich ein Gleichgewicht zwischen der Adsorption und Desorption des 2-NA-Liganden an der Partikeloberfläche ein, das zu einer gleichbleibenden Lumineszenzintensität führt (s. Abbildung 4.38).

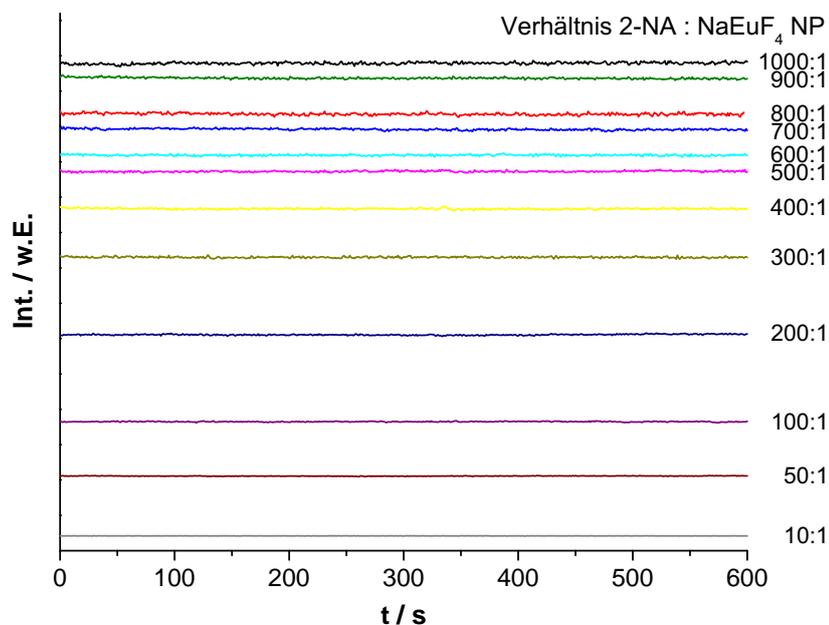


Abbildung 4.38. Messung der zeitlichen Lumineszenzintensität der mit 2-Naphthoesäure sensibilisierten NaEuF_4 -Nanopartikel nach einer Lagerung für ca. 17 Stunden im Dunkeln. Aus den konstanten Emissionsverläufen lässt sich schließen, dass die Adsorption und Desorption von 2-NA zu diesem Zeitpunkt im Gleichgewichtszustand ist. Die Emissionsintensität ist dabei abhängig von der Höhe der eingesetzten 2-Naphthoesäure-Konzentration.

Generell wird mit steigenden 2-NA-Konzentrationen eine Zunahme der Eu^{3+} -Lumineszenzintensität der sensibilisierten NaEuF_4 -Nanopartikel im Gleichgewicht beobachtet. Da in allen Versuchen dieselbe NaEuF_4 -Partikelkonzentration verwendet wurde, lässt sich daraus schließen, dass je nach 2-NA-Konzentration verschiedene Mengen an 2-NA-Moleküle auf der NaEuF_4 -Partikeloberfläche gebunden sind. Bei den nachfol-

genden Sensibilisierungsversuchen wurde daher angenommen, dass bei einer definierten 2-NA-Konzentration und einer definierten Konzentration monodisperser NaREF₄-Nanopartikel immer die gleiche Menge 2-NA-Moleküle auf der Partikeloberfläche binden. Im Falle der monodispersen NaEuF₄/NaGdF₄-Kern/Schale-Nanopartikelproben sollte es daher mit der Sensibilisierung durch 2-NA möglich sein, die Anzahl an Eu³⁺-Ionen an der Oberfläche der Eu³⁺-dotierten NaGdF₄-Schale zu ermitteln, weil ein Energieübertrag von der 2-Naphthoesäure nur bei Koordination an Eu³⁺-Ionen und nicht bei Bindung an die chemisch nahezu identischen Gd³⁺-Ionen stattfinden kann (s. Kapitel 2.3).

4.4.3. Quantifizierung der Eu³⁺-Ionen an der Oberfläche der Kern/Schale-Nanopartikel durch 2-NA-Sensibilisierung

Mit dem Wissen aus den vorangegangenen Unterkapiteln kann im Folgenden eine Analyse des Eu³⁺-Ionenanteils an der Oberfläche von NaEuF₄/NaGdF₄-Kern/Schale-Nanopartikeln realisiert werden. Für den Ligandenaustausch mit 2-NA wurde eine einheitliche Vorgehensweise für alle NaREF₄-Nanopartikelproben angewendet, um eine konstante 2-NA-Ligandenbedeckung auf allen Partikeln sicherzustellen. Dafür wurden die Versuche stets mit derselben 2-NA-Konzentration und einer konstanten Partikelanzahl in Lösung durchgeführt. Außerdem wurden alle Proben für mindestens 17 Stunden im Dunklen gelagert, damit ausreichend Zeit zur Einstellung des Gleichgewichtszustands der Austauschreaktion gewährleistet ist. Die 2-NA-Konzentration zur Sensibilisierung der Nanopartikel wurde so gewählt, dass sie einerseits hoch genug ist, damit ein relativ hoher Bedeckungsgrad der Liganden auf der Partikeloberfläche erreicht wird. Andererseits darf die 2-NA-Konzentration nicht zu hoch sein, da ansonsten die Absorption von UV-Licht in der kolloidalen Lösung zu hoch ist und das Anregungslicht nicht mehr alle Partikel gleichermaßen anregen kann.

Im ersten Schritt wurden sowohl die finalen NaEuF₄/NaGdF₄-Kern/Schale-Nanopartikel der TFA-Methode als auch die der α -Methode nach der oben beschriebenen Vorgehensweise mit 2-Naphthoesäure sensibilisiert, um festzustellen, ob und inwieweit Eu³⁺-Ionen an der Partikeloberfläche der Proben vorhanden sind. In Abbildung 4.39 sind Eu³⁺-Anregungsspektren ($\lambda_{em} = 615$ nm) der Kern/Schale-Nanopartikel vor und nach dem Ligandenaustausch mit 2-NA dargestellt.

Vor der Zugabe von 2-NA können die Kern/Schale-Nanopartikel, wie zuvor schon besprochen, hauptsächlich nur bei 394 nm (⁷F₀ → ⁵L₆-Übergang von Eu³⁺) und bei 272 nm (⁸S_{7/2} → ⁶I_J-Übergänge von Gd³⁺) zur Emission angeregt werden. Nach dem

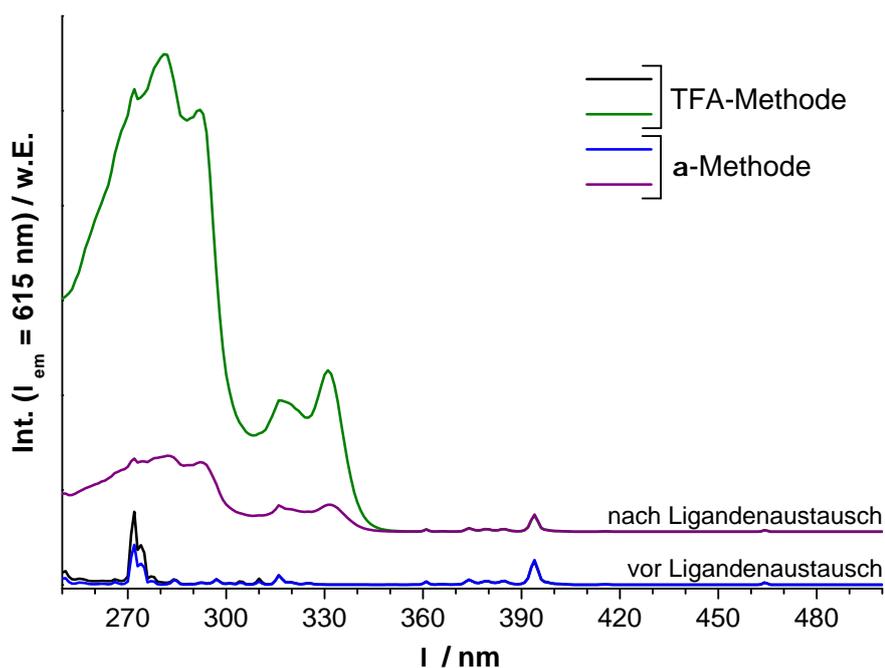


Abbildung 4.39. Eu^{3+} -Anregungsspektren ($\lambda_{em} = 615 \text{ nm}$) der kolloidal in CHCl_3 gelösten Kern/Schale-Nanopartikel vor und nach der Zugabe von 2-Naphthoesäure. Nach dem Ligandenaustausch zeigen die breiten Anregungsbanden von 2-NA im UV-Bereich (vgl. Abbildung 4.34), dass bei beiden Kern/Schale-Partikelproben Eu^{3+} -Ionen auf der Partikeloberfläche vorhanden sind. Die Kern/Schale-Partikel aus der TFA-Synthese (grün) zeigen dabei im Vergleich zu denen der α -Methode (violett) einen höheren Anteil.

Ligandenaustausch hingegen treten im UV-Bereich zusätzlich intensive und breite Anregungsbanden durch die Sensibilisierung mit 2-Naphthoesäure auf (vgl. Anregungsspektren in Abbildung 4.34). Die 2-NA-Anregungsbanden belegen eindeutig, dass Eu^{3+} -Ionen an der Oberfläche der Kern/Schale-Nanopartikel vorhanden sind, unabhängig davon, nach welcher Synthesemethode die Partikel hergestellt wurden. Ein Unterschied zwischen den Partikeln beider Synthesemethoden wird in der Höhe der 2-NA-Anregungsbanden sichtbar. Im Vergleich zu der Anregungslinie von Eu^{3+} bei $\lambda = 394 \text{ nm}$, bei der alle Eu^{3+} -Ionen angeregt werden, zeigen die Kern/Schale-Nanopartikel aus der TFA-Methode deutlich höhere 2-NA-Anregungsintensitäten als die Partikel der α -Methode. Daraus folgt, dass mehr Eu^{3+} -Ionen über 2-NA angeregt werden können und daher mehr Eu^{3+} -Ionen an der Partikeloberfläche der Kern/Schale-Partikel aus der TFA-Synthese vorhanden sind als bei den Partikeln aus der α -Synthese.

Ein ähnliches Ergebnis ist auch bei den Eu^{3+} -Emissionsspektren der Kern/Schale-Partikelproben vor und nach Zugabe von 2-NA zu beobachten (s. Abbildung 4.42). Wenn die Partikellösungen mit einer Anregungswellenlänge $\lambda_{exc} = 331 \text{ nm}$ bestrahlt werden, weisen die Kern/Schale-Partikel erst nach Sensibilisierung mit dem FRET-

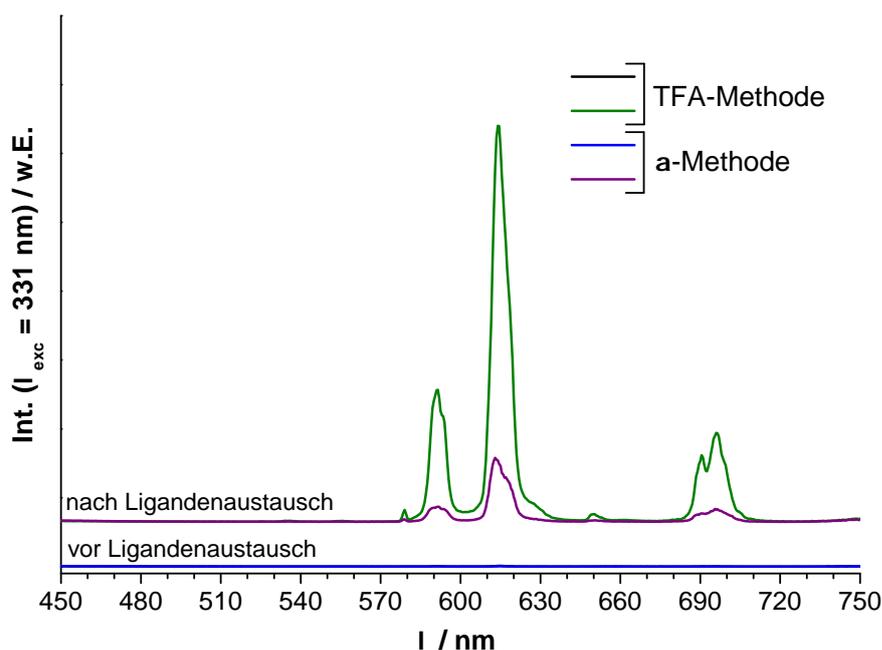


Abbildung 4.40. Eu^{3+} -Emissionsspektren ($\lambda_{\text{exc.}} = 331 \text{ nm}$) der kolloidal in CHCl_3 gelösten Kern/Schale-Nanopartikel vor und nach der Zugabe von 2-Naphthoesäure. Auch die Emissionsintensitäten der 2-NA-sensibilisierten Kern/Schale-Nanopartikel aus der TFA-Synthese sind deutlich höher im Vergleich zu den Partikeln der α -Methode.

Liganden 2-NA die typischen Emissionslinien von Eu^{3+} auf, weil bei dieser Wellenlänge 2-NA ein Absorptionsmaximum besitzt wogegen weder Eu^{3+} noch Gd^{3+} direkt angeregt werden können. Auch hier zeigen sich unterschiedlich hohe Emissionsintensitäten aufgrund der unterschiedlichen Eu^{3+} -Ionenanteilen auf der Partikeloberflächen je nach Synthesemethode.

Um quantitativ die Eu^{3+} -Dotierungskonzentration an der Oberfläche der $\text{NaEuF}_4/\text{NaGdF}_4$ -Kern/Schale-Nanopartikel zu ermitteln, wurde bei der Serie der oben bereits besprochenen Eu^{3+} -dotierten NaGdF_4 -Nanopartikel in gleicher Weise wie bei den Kern/Schale-Nanopartikeln ein Ligandenaustausch mit 2-Naphthoesäure durchgeführt. Wie in Kapitel 4.3 bereits erläutert, sind die Eu^{3+} -Dotierungsionen in den dotierten Nanopartikeln gleichmäßig verteilt, sodass in diesem Fall die Dotierungskonzentration der Partikeloberfläche mit dem Dotierungsgrad der Partikel gleichzusetzen ist. Durch Sensibilisierung der dotierten Nanopartikel mit 2-NA sollte es daher möglich sein, einen Zusammenhang zwischen dem Eu^{3+} -Dotierungsgrad und der Emissionsintensität der sensibilisierten Eu^{3+} -Oberflächenionen herzustellen. Aus diesem Anlass wurden Eu^{3+} -Anregungs- und Emissionsspektren der Eu^{3+} -dotierten NaGdF_4 -Nanopartikel in derselben Art wie bei den Kern/Schale-Partikeln vor und nach dem Ligandenaustausch mit 2-NA gemessen (s. Abbildungen 4.41 und 4.42).

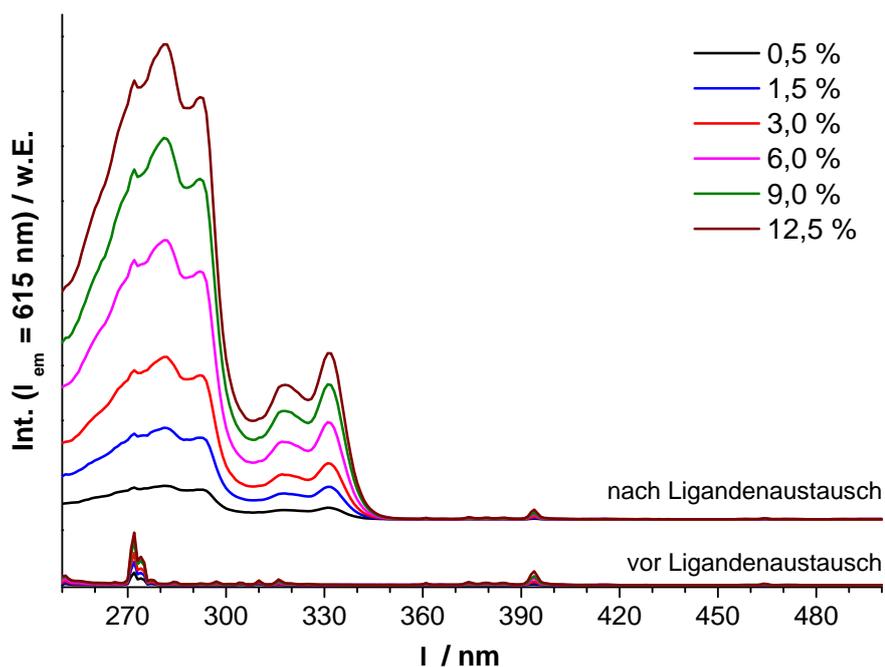


Abbildung 4.41. Eu^{3+} -Anregungsspektren ($\lambda_{em} = 615 \text{ nm}$) von kolloidal gelösten Eu^{3+} -dotierten NaGdF_4 -Nanopartikel in CHCl_3 vor und nach dem Ligandenaustausch mit 2-Naphthoesäure. Nach der Sensibilisierung treten die für 2-NA typischen Anregungsbanden im UV-Bereich ($\lambda < 350 \text{ nm}$) auf (vgl. Abbildung 4.34).

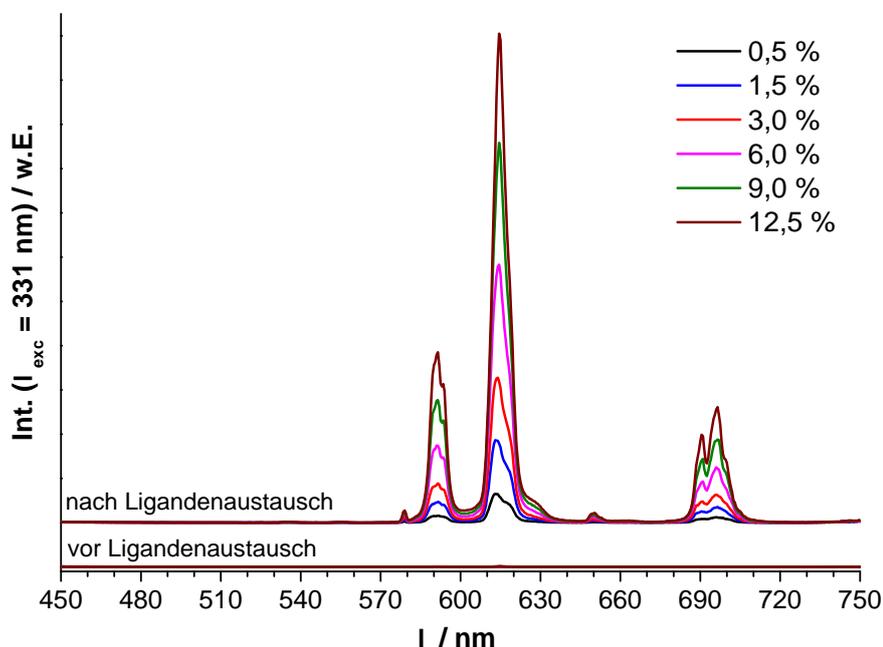


Abbildung 4.42. Eu^{3+} -Emissionsspektren ($\lambda_{exc} = 331 \text{ nm}$) von kolloidal gelösten Eu^{3+} -dotierten NaGdF_4 -Nanopartikel in CHCl_3 vor und nach dem Ligandenaustausch mit 2-Naphthoesäure. Da Eu^{3+} - und Gd^{3+} -Ionen kein Licht bei $\lambda = 331 \text{ nm}$ absorbieren können, treten die typischen Eu^{3+} -Emissionspeaks erst nach der Koordination von 2-NA an der Oberfläche der dotierten Partikel auf.

Die Spektren zeigen, dass vergleichbar mit den NaEuF₄/NaGdF₄-Kern/Schale-Nanopartikeln auch bei den Eu³⁺-dotierten NaGdF₄-Nanopartikeln erst nach Zugabe von 2-NA sowohl eine Anregung über die 2-NA-Moleküle als auch eine Emission über durch den Energieübertrag der FRET-Liganden sichtbar ist. Daraus wird deutlich, dass auch die dotierten Partikel Eu³⁺-Ionen an der Oberfläche besitzen. Die Intensitäten der 2-NA-Anregungsbanden und der Eu³⁺-Emissionsbanden steigen in beiden Fällen proportional zum Eu³⁺-Dotierungsgrad der NaGdF₄:Eu-Nanopartikel, obwohl in jedem Versuch dieselbe Menge 2-NA zur Sensibilisierung verwendet wurde. Hieraus wird ersichtlich, dass die Anzahl der Eu³⁺-Ionen an der Partikeloberfläche bei höheren Eu³⁺-Dotierungsgraden zunimmt, wie es im Fall von homogen dotierten Nanopartikeln zu erwarten ist. Im nächsten Schritt wurden die Emissionsintensitäten der sensibilisierten NaGdF₄:Eu-Nanopartikel unter Anregung bei $\lambda_{exc} = 331$ nm (s. Abbildung 4.42) integriert und in Abhängigkeit vom Dotierungsgrad der Nanopartikel in Abbildung 4.43 aufgetragen.

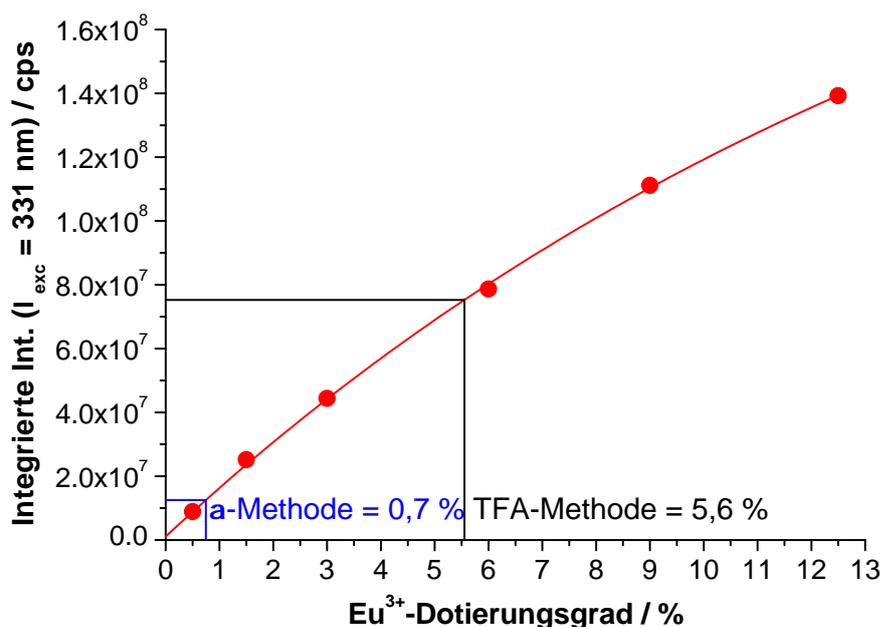


Abbildung 4.43. Integrierte Eu³⁺-Emissionintensitäten der Eu³⁺-dotierten NaGdF₄-Nanopartikel unter Anregung bei $\lambda_{exc} = 331$ nm nach dem Ligandenaustausch mit 2-Naphthoesäure (rote Punkte). Der Verlauf der Messpunkte zeigt, dass die Anzahl der Eu³⁺-Ionen an der Partikeloberfläche nahezu proportional zum Dotierungsgrad der Partikel steigt. Anhand dieser Referenzkurve können über die FRET-Emissionsintensitäten der sensibilisierten NaEuF₄/NaGdF₄-Kern/Schale-Nanopartikel die Eu³⁺-Dotierungskonzentrationen an der Partikeloberfläche bestimmt werden.

Die Abbildung zeigt, dass die integrierten Emissionsintensitäten (rot) monoton mit der Eu³⁺-Dotierungskonzentration der NaGdF₄:Eu-Nanopartikel steigt. Der Verlauf

stellt daher den Zusammenhang zwischen Eu^{3+} -Ionen an der Partikeloberfläche und der Eu^{3+} -Lumineszenzintensität durch die 2-NA-Sensibilisierung dar und kann somit als Referenzkurve zur Bestimmung der Eu^{3+} -Dotierung auf der Oberfläche der $\text{NaEuF}_4/\text{NaGdF}_4$ -Kern/Schale-Nanopartikel verwendet werden. Wenn nun die integrierten FRET-Emissionsintensitäten der Kern/Schale-Nanopartikel (s. Abbildung 4.40) mit der Referenzkurve der dotierten Partikel verglichen werden, wird für die Oberfläche der Partikel aus dem TFA-Verfahren eine Eu^{3+} -Dotierungskonzentration von 5,6% ermittelt, während die Partikel hergestellt nach der α -Methode nur eine Eu^{3+} -Ionenkonzentration von 0,7% an Partikeloberfläche aufweisen. In beiden Fällen sind die Ergebnisse für die Partikeloberfläche geringer als die mittlere Eu^{3+} -Dotierungskonzentration in der Schale (s. Kapitel 4.3). Daraus folgt, dass bei beiden Kern/Schale-Partikelproben in der NaGdF_4 -Schale ein Eu^{3+} -Konzentrationsgradient vorliegt, bei dem von der Kern/Schale-Grenzfläche bis zur äußeren Partikeloberfläche die Anzahl der Eu^{3+} -Dotierungionen abnimmt. Ein ausgeprägter Eu^{3+} -Konzentrationsgradient der Schale liegt insbesondere bei den Partikel aus der α -Methode vor, bei denen die mittlere Eu^{3+} -Dotierungskonzentration von 3,6% auf eine Oberflächenkonzentration von 0,7% abfällt. Die Eu^{3+} -Konzentrationsgradienten könnten aber auch stärker ausgeprägt sein, weil nicht vollkommen ausgeschlossen werden kann, dass Teile der 2-NA-Moleküle auch an Stellen von NaEuF_4 -Kernen gebunden sind, die nicht vollständig mit NaGdF_4 umhüllt sind. Dann würde ein Teil der durch die Anregung des FRET-Liganden hervorgerufene Eu^{3+} -Lumineszenz von freiliegenden NaEuF_4 -Kernstellen stammen und daher zu einem geringeren Anteil von den Eu^{3+} -Dotierungionen der NaGdF_4 -Schale. Jedoch deuten die TEM-Aufnahmen der Kern/Schale-Partikel aus beiden Synthesemethoden (s. Abbildungen 4.15 und 4.18) darauf hin, dass die Partikel gleichmäßig und vollständig mit NaGdF_4 umhüllt sind.

Zusammengefasst zeigen die Oberflächenanalysen der $\text{NaEuF}_4/\text{NaGdF}_4$ -Kern/Schale-Nanopartikel mit Hilfe des FRET-Liganden 2-NA, dass die Partikel aus beiden Synthesemethoden zum einen Eu^{3+} -Ionen an der Oberfläche enthalten und zum anderen einen Eu^{3+} -Konzentrationsgradienten innerhalb der NaGdF_4 -Schale aufweisen, der zur Oberfläche hin abnimmt. Dabei ist die Eu^{3+} -Oberflächenkonzentration von den Kern/Schale-Nanopartikeln der α -Methode deutlich geringer und somit der Eu^{3+} -Konzentrationsgradient dieser Partikel wesentlich steiler als im Fall der Kern/Schale-Partikel aus der TFA-Methode.

4.5. Abschließende Diskussion über den Aufbau der NaEuF₄/NaGdF₄-Kern/Schale-Nanopartikel

Die Untersuchungen zum Aufbau und zur Oberfläche der NaEuF₄/NaGdF₄-Kern/Schale-Partikel mittels Europium-Spektroskopie und unter Einsatz des FRET-Liganden 2-Naphthoesäure haben gezeigt, dass bei den Partikeln aus beiden Synthesemethoden keine klare Abgrenzung zwischen NaEuF₄-Kern und NaGdF₄-Schale vorliegt, sondern eine Vermischung von Kern- und Schalenmaterial stattgefunden hat, die sich in unterschiedlich ausgeprägten Eu³⁺-Dotierungskonzentrationen und -gradienten der NaGdF₄-Schale widerspiegelt.

Der Einbau von isolierten Eu³⁺-Ionen in die NaGdF₄-Schale ist bei der α -Synthesemethode nicht unerwartet, da das Erhitzen von NaREF₄-Nanokristallen in Ölsäurebasierten Lösungsmitteln generell zur Ostwald-Reifung der Partikel führt (s. Kapitel 2.1). Wenn sich kleine NaREF₄-Partikel im Prozess der Ostwald-Reifung auflösen, werden „Monomere“ in Form von Natrium-, Seltenerd- und Fluoridionen freigesetzt, die im Lösungsmittel gelöst werden. Die Freisetzung der Monomere wurde in einer anderen Arbeit bereits mit einem numerischen Modell für binäre Mischungen untersucht, die eine große Menge von NaREF₄-Partikeln der α -Phase und eine kleine Menge an Partikeln der β -Phase enthielten [57]. Der Auflösungsprozess von allen Nanopartikeln (α - und β -Phase) schreitet einige Zeit voran, bis die Monomerkonzentration in Lösung hoch genug ist, dass die thermodynamisch stabileren und weniger löslichen Nanopartikel der β -Phase anfangen, durch Monomeraufnahme zu wachsen anstatt Monomere freizusetzen. Obwohl das Wachstum der β -Partikel Monomere verbraucht, bleibt die Monomerkonzentration in der Lösung hoch, weil die große Anzahl der leichter löslichen α -Partikel weiterhin Monomere freisetzen. Aufgrund der hohen Monomerkonzentration können die β -Partikel unter Übersättigungsbedingungen wachsen, sodass eine Fokussierung der Größenverteilung stattfindet und monodisperse Kern/Schale-Partikel entstehen (vgl. Kapitel 2.1). Die Kern/Schale-Partikel in der β -Phase führen ihr Wachstum durch Monomeraufnahme solange fort, bis die als Schalenmaterial eingesetzten α -NaGdF₄-Vorläuferpartikel komplett aufgelöst sind. Dieser Wachstumsmechanismus stimmt gut mit den experimentellen Beobachtungen in den Abbildungen 4.15 und 4.17 überein, in denen anhand von TEM-Aufnahmen und XRD-Messungen die kontinuierliche Umwandlung von α - zu β -Material während der Schalenwachstums der Nanopartikel in der α -Methode sichtbar wird.

Weil die β -NaEuF₄-Kernpartikel im Wesentlichen zu Beginn des Erhitzens der Lösung Eu³⁺-Ionen freisetzen, liegt nur am Anfang ein hoher Europiumanteil als Monomer in

der Lösung vor. Deshalb enthalten auch nur die ersten Lagen der sich bildenden NaGdF₄-Schale eine hohe Eu³⁺-Konzentration. Zum späteren Zeitpunkt des Schalenwachstums werden Monomere nur noch von der großen Zahl der α -NaGdF₄-Vorläuferpartikel freigesetzt, sodass die äußeren Lagen der Schale zunehmend mehr Gadolinium enthalten. Daraus erklärt sich, dass im Falle der α -Methode ein stark ausgeprägter Eu³⁺-Konzentrationsgradient in der NaGdF₄-Schale entsteht.

Die Gesamtmenge an Europium, das als Monomer in die Lösung freigesetzt wird, hängt von der Monomerfreisetzungsgeschwindigkeit der β -NaEuF₄-Kernpartikel und der Zeitspanne, in der diese Partikel Monomere freisetzen, ab. Wie oben besprochen, stellen die β -NaEuF₄-Kernpartikel die Freisetzung von Monomeren ein, sobald die Konzentrationen von Natrium-, Seltenerd-, und Fluoridionen einen bestimmten Wert überschritten haben. Die Zeitspanne, die nötig ist, um diesen Wert zu erreichen, ist hauptsächlich festgelegt durch die Partikelkonzentration und durch die Monomerfreisetzungsgeschwindigkeit der α -NaGdF₄-Vorläuferpartikel, da diese 7/8 bzw. 87,5% der Gesamtpartikelmenge in der Reaktionslösung ausmachen und sich Gd³⁺-Ionen chemisch identisch zu Eu³⁺-Ionen in der Lösung verhalten. Die Monomerfreisetzungsgeschwindigkeit von NaREF₄-Nanopartikeln steht im Zusammenhang mit der spezifischen Löslichkeit der Partikel, die nach der Gibbs-Thomson-Gleichung (vgl. Gleichung 2.4 in Kapitel 2.1) unter anderem vom Partikelradius, der Oberflächenenergie und der Löslichkeit des entsprechenden Bulk-Materials abhängt. Aus der Gleichung geht hervor, dass die spezifische Löslichkeit von Partikeln auf der einen Seite mit wachsendem Radius sinkt und auf der anderen Seite mit steigender Oberflächenenergie und Bulk-Löslichkeit zunimmt. Demnach weisen die kleineren (ca. 3 nm) α -NaGdF₄-Vorläuferpartikel bereits zu Beginn der Kern/Schale-Synthese eine wesentlich höhere Monomerfreisetzungsgeschwindigkeit als die größeren (ca. 7,6 nm) β -NaEuF₄-Kernpartikel auf, weil die α -Partikel aufgrund der geringeren Größe der Partikel und der höheren Oberflächenenergie bzw. Bulk-Löslichkeit durch die thermodynamische instabilere α -Phase eine höhere spezifische Löslichkeit besitzen. Daraus resultiert nur eine kurze Zeitspanne am Anfang der Kern/Schale-Synthese, in der die β -NaEuF₄-Kernpartikel Eu³⁺-Ionen freisetzen können, sodass vergleichsweise wenig Eu³⁺-Ionen in die NaGdF₄-Schale bei der α -Synthesemethode eingebaut werden.

Dieser Wachstumsverlauf steht ganz im Gegensatz zu dem Verlauf bei der TFA-Methode. Hier erfolgt die Freisetzung von Natrium-, Gadolinium- und Fluorverbindungen durch die thermische Zersetzung von Natrium und Gadoliniumtrifluoracetaten, die erst bei Temperaturen oberhalb von 250 °C stattfindet [84, 96]. Wenn bei der TFA-Methode die β -NaEuF₄-Kernpartikel gemeinsam mit den Trifluoracetaten in Ölsäure-basierten Lösungsmittel auf eine Reaktionstemperatur von 280 °C erhitzt werden, setzen die

NaEuF₄-Partikel solange Monomere in Form von Europium-, Natrium- Fluorionen frei, bis die Zersetzungstemperatur der Trifluoracetate erreicht ist. Ab diesem Zeitpunkt wird durch die Zersetzung der Trifluoracetate die gesamte Menge an Gadolinium-, Natrium- und Fluorionen des Schalenmaterials innerhalb sehr kurzer Zeit freigesetzt, worauf die experimentelle Beobachtung der rapiden Gasentwicklung bei Erreichen der Zersetzungstemperatur (ca. 250 °C) hindeutet. Die Zersetzungsprodukte bilden dann zusammen mit den bereits freigesetzten Europium-, Natrium- und Fluorionen der NaEuF₄-Kernpartikel innerhalb kürzester Zeit die Eu³⁺-dotierte NaGdF₄-Schale der Kern/Schale-Partikel in der TFA-Synthese, wie es aus den TEM-Aufnahmen und den XRD-Messungen in den Abbildungen 4.18 und 4.19 zu entnehmen ist.

Die im Vergleich zur α -Methode höhere mittlere Eu³⁺-Dotierung der NaGdF₄-Schale von Partikeln der TFA-Methode geht vermutlich darauf zurück, dass bis zur Zersetzung der Trifluoracetate keine Gd³⁺-Ionen in der Lösung vorliegen und somit mehr Eu³⁺-Ionen als Monomer von den NaEuF₄-Kernpartikeln freigesetzt werden. Des Weiteren ist anzunehmen, dass der geringer ausgeprägte Eu³⁺-Konzentrationsgradient der Kern/Schale-Partikel aus der TFA-Methode im Vergleich zu denen der α -Methode auf die stärkere Vermischung der Eu³⁺- und Gd³⁺-Ionen während der rapiden Zersetzung der Trifluoracetate zurückgeht. Da aber der Ablauf und die Kinetik dieser Zersetzungsreaktionen nicht intensiv erforscht sind, können an dieser Stelle keine detaillierteren Angaben zum Verlauf des Schalenwachstums bei der TFA-Methode gegeben werden.

Insgesamt zeigen die hier vorgestellten Ergebnisse, dass die Kombination von NaEuF₄ und NaGdF₄ als Kern- und Schalenmaterial sowie der Einsatz von 2-Naphthoesäure als Oberflächen-sensibilisierender FRET-Ligand ein nützliches Modellsystem darstellen, mit dessen Hilfe neue Synthesemethoden entwickelt werden könnten, die zu NaREF₄-Kern/Schale-Nanopartikeln mit reduzierter Vermischung und klarerer Abgrenzung zwischen Kern- und Schalenmaterial führen.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Der genaue innere Aufbau und die Zusammensetzung der Oberfläche von Natriumseltenerdfluorid (NaREF_4) Nanopartikeln mit Kern/Schale-Struktur sind bislang wenig erforscht. Die bisherigen Untersuchungen beschränken sich hauptsächlich auf elektronenmikroskopische Analysemethoden, mit denen keine detaillierteren Aussagen über die Kern-, Schalen- und Oberflächenbeschaffenheit der Partikel getroffen werden können. Aus diesem Grund bestand das Ziel dieser Arbeit darin, die Struktur von $\text{NaEuF}_4/\text{NaGdF}_4$ -Kern/Schale-Nanopartikel mittels Methoden der optischen Spektroskopie genauer zu untersuchen. Darüber hinaus sollte geklärt werden, ob unterschiedliche Synthesemethoden einen Einfluss auf die Struktur haben. Mit Hilfe Eu^{3+} -spezifischer Lumineszenzspektroskopie und durch den Einsatz eines sensibilisierenden FRET-Liganden wurden die Schalen- und Oberflächeneigenschaften der Kern/Schale-Partikel sowie der Einfluss der verwendeten Synthesemethode bestimmt.

Zunächst war es erforderlich, eine Methode zu entwickeln, um einheitliche (monodisperse) NaREF_4 -Nanopartikel der Gruppe II (RE: Sm, Eu, Gd, Tb) mit definierten mittleren Durchmesser herzustellen. Dies wurde durch ein zweistufiges Syntheseverfahren erreicht, bei dem zuerst kleine (2-3 nm) sogenannte Vorläuferpartikel der α -Phase hergestellt wurden. Anschließend wurden diese Vorläuferpartikel im zweiten Schritt in Ölsäure/Oktadecen erhitzt, wodurch monodisperse β -Nanopartikel entstehen. Die Größenkontrolle der β -Nanopartikel gelang durch die Variation des Natrium/Seltenerd-Verhältnisses in der Synthese der α -Vorläuferpartikel.

Auf diese Art konnten im nächsten Teil monodisperse 7,6 nm große NaEuF_4 -Kernpartikel hergestellt werden, die durch zwei unterschiedliche Methoden mit einer NaGdF_4 -Schale umhüllt wurden. In der TFA-Methode wurden die NaEuF_4 -Kernpartikel zusammen mit Natrium- und Gadoliniumtrifluoracetaten in Ölsäure/Oktadecen erhitzt, sodass durch die Zersetzung der Trifluoracetate bei ca. 250 °C Natrium-, Gadolinium-, und Fluorionen freigesetzt werden, die eine NaGdF_4 Schale um die Kernpartikel bilden. Bei der α -Methode hingegen wurden die NaEuF_4 -Kernpartikel gemeinsam mit kleinen α - NaGdF_4 -Vorläuferpartikeln im Gemisch aus Ölsäure und Oktadecen erhitzt. Hierbei lösen sich die α - NaGdF_4 -Vorläuferpartikel aufgrund ihrer geringe Größe und wegen thermodynamisch instabileren α -Phase auf und das dabei freigesetzte Material lagert

sich als Schale um die Kernpartikel. Während bei der TFA-Methode die Schale größtenteils in kurzer Zeit nach Zersetzung der Trifluoracetate gebildet wird, findet bei der α -Methode ein kontinuierliches Schalenwachstum über einen Zeitraum von 120 min statt. Trotz dieser Unterschiede im Verlauf des Schalenwachstums, werden durch beide Synthesemethoden monodisperse und im Elektronenmikroskop kaum unterscheidbare NaEuF₄/NaGdF₄-Kern/Schale-Nanopartikel erhalten.

Durch spektroskopische Untersuchungen der Eu³⁺-Lumineszenz wurde festgestellt, dass die Kern/Schale-Partikel aus beiden Synthesemethoden eine Eu³⁺-Dotierung in der NaGdF₄-Schale aufweisen. Sie müssen demzufolge einen geringfügig reduzierten NaEuF₄-Kern enthalten. Mit Hilfe einer Serie von unterschiedlich Eu³⁺-dotierten NaGdF₄-Nanopartikeln in gleicher Größe zu den Kern/Schale Nanopartikeln wurde der mittlere Eu³⁺-Dotierungsgrad der NaGdF₄-Schale ermittelt. Hierbei stellte sich heraus, dass die Kern/Schale-Partikel der TFA-Methode mit 6,7% eine höhere Dotierung zeigen, als die Partikel der α -Methode mit 3,6%.

Um die Oberfläche der NaEuF₄/NaGdF₄-Kern/Schale-Nanopartikel hinsichtlich vorhandener Eu³⁺-Ionen zu untersuchen, wurde eine neue Analyseverfahren entwickelt, die auf der Sensibilisierung von Eu³⁺-Ionen an der Partikeloberfläche durch FRET-Liganden beruht. Nachdem sichergestellt wurde, dass über einen Ligandenaustausch in Chloroform mit dem FRET-Liganden 2-Naphthoesäure bei konstanter Liganden- und Partikelkonzentration eine gleichmäßige Bedeckung der Nanopartikel erreicht wird, wurden die Kern/Schale-Partikel und die Eu³⁺-dotierten NaGdF₄-Partikel auf ihren Eu³⁺-Oberflächenanteil analysiert. Durch den Vergleich mit den dotierten Partikeln wurden für die Kern/Schale-Nanopartikel der TFA-Methode eine Dotierungskonzentration von 5,6% und für die Partikel der α -Methode 0,7% an der Partikeloberfläche ermittelt. Damit wird deutlich, dass die Nanopartikel der α -Synthese einen steilen Eu³⁺-Konzentrationsgradienten innerhalb der NaGdF₄-Schale aufweisen. Bei Partikeln der TFA-Synthese ist der Eu³⁺-Konzentrationsgradient in der Schale dagegen deutlich geringer.

Erst aus den Untersuchungen zur Schale und zur Oberfläche der NaEuF₄/NaGdF₄-Kern/Schale-Nanopartikel über die speziellen Analysemethoden der Eu³⁺-Spektroskopie und der Sensibilisierung mit dem FRET-Liganden 2-Naphthoesäure geht hervor, dass die Partikel aus den verschiedenen Synthesemethoden zu quantitativ unterschiedlichen Vermischungen von Kern- und Schalenmaterial führen, die über die Eu³⁺-Dotierungskonzentrationen und -gradienten der NaGdF₄-Schale nachgewiesen werden konnten.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse dieser Arbeit, dass NaEuF₄/NaGdF₄-Kern/Schale-Nanopartikel in Kombination mit 2-Naphthoesäure als sensitiver Oberflächenligand ein nützliches Modellsystem darstellen, um die Entwicklung von Synthesemethoden und die Optimierung von Syntheseparametern zur Herstellung von NaREF₄-Kern/Schale Nanopartikeln mit reduzierter bzw. gezielter Vermischung von Kern- und Schalenmaterial voran zu treiben. Die eingesetzten Synthesemethoden geben erste Hinweise darauf, dass der Reaktionsverlauf des Schalenwachstums erheblichen Einfluss auf die Beschaffenheit der Schale und somit auch auf die Oberfläche der Kern/Schale-Partikel hat. Insbesondere für zukünftige Anwendungen von lumineszierenden Nanopartikeln in Organismen ist es notwendig, detaillierte Informationen über die Partikeloberfläche zu gewinnen, weil diese als Grenzfläche im direkten Kontakt zum umgebenden Medium des Organismus steht. Die Verwendung von speziellen sensibilisierenden Liganden könnte in diesem Hinblick auch bei anderen Nanopartikelsystemen, die auf aktiven Kern und biokompatibler Schale basieren, eine einfache und schnelle Methode darstellen, die Qualität und „Dichtigkeit“ der Schale zu prüfen.

6. Literatur

- [1] Xia, Y. Editorial: Fängt das Nano-Zeitalter an? *Angewandte Chemie* **2014**, *126* (46), 12466–12469.
- [2] Choi, K. J.; Jang, H. W. One-Dimensional Oxide Nanostructures as Gas-Sensing Materials: Review and Issues. *Sensors* **2010**, *10* (4), 4083–4099.
- [3] Dai, H. Carbon Nanotubes: Synthesis, Integration, and Properties. *Accounts of Chemical Research* **2002**, *35* (12), 1035–1044.
- [4] Goesmann, H.; Feldmann, C. Nanopartikel-Funktionsmaterialien. *Angewandte Chemie* **2010**, *122* (8), 1402–1437.
- [5] Eliseeva, S. V.; Bünzli, J.-C. G. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences. *Chemical Society Reviews* **2009**, *39* (1), 189–227.
- [6] Gai, S.; Li, C.; Yang, P.; Lin, J. Recent Progress in Rare Earth Micro/Nanocrystals: Soft Chemical Synthesis, Luminescent Properties, and Biomedical Applications. *Chemical Reviews* **2014**, *114* (4), 2343–2389.
- [7] Caravan, P.; Ellison, J. J.; McMurry, T. J.; Lauffer, R. B. Gadolinium(III) Chelates as MRI Contrast Agents: Structure, Dynamics, and Applications. *Chemical Reviews* **1999**, *99* (9), 2293–2352.
- [8] Liu, C.; Hou, Y.; Gao, M. Are Rare-Earth Nanoparticles Suitable for In Vivo Applications? *Advanced Materials* **2014**, *26* (40), 6922–6932.
- [9] Wang, F.; Banerjee, D.; Liu, Y.; Chen, X.; Liu, X. Upconversion nanoparticles in biological labeling, imaging, and therapy. *Analyst* **2010**, *135* (8), 1839–1854.
- [10] Chen, G.; Ohulchanskyy, T. Y.; Liu, S.; Law, W.-C.; Wu, F.; Swihart, M. T.; Ågren, H.; Prasad, P. N. Core/Shell NaGdF₄:Nd³⁺/NaGdF₄ Nanocrystals with Efficient Near-Infrared to Near-Infrared Downconversion Photoluminescence for Bioimaging Applications. *ACS Nano* **2012**, *6* (4), 2969–2977.
- [11] Liu, Q.; Sun, Y.; Yang, T.; Feng, W.; Li, C.; Li, F. Sub-10 nm Hexagonal Lanthanide-Doped NaLuF₄ Upconversion Nanocrystals for Sensitive Bioimaging in Vivo. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133* (43), 17122–17125.

- [12] Liu, J.; Liu, Y.; Bu, W.; Bu, J.; Sun, Y.; Du, J.; Shi, J. Ultrasensitive Nanosensors Based on Upconversion Nanoparticles for Selective Hypoxia Imaging in Vivo upon Near-Infrared Excitation. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136* (27), 9701–9709.
- [13] Sun, Y.; Zhu, X.; Peng, J.; Li, F. Core–Shell Lanthanide Upconversion Nanophosphors as Four-Modal Probes for Tumor Angiogenesis Imaging. *ACS Nano* **2013**, *7* (12), 11290–11300.
- [14] Naccache, R.; Chevallier, P.; Lagueux, J.; Gossuin, Y.; Laurent, S.; Vander Elst, L.; Chilian, C.; Capobianco, J. A.; Fortin, M.-A. High Relaxivities and Strong Vascular Signal Enhancement for NaGdF₄ Nanoparticles Designed for Dual MR/Optical Imaging. *Advanced Healthcare Materials* **2013**, *2* (11), 1478–1488.
- [15] Qiao, R.; Liu, C.; Liu, M.; Hu, H.; Liu, C.; Hou, Y.; Wu, K.; Lin, Y.; Liang, J.; Gao, M. Ultrasensitive in Vivo Detection of Primary Gastric Tumor and Lymphatic Metastasis Using Upconversion Nanoparticles. *ACS Nano* **2015**, *9* (2), 2120–2129.
- [16] Deng, Y.; Wang, H.; Gu, W.; Li, S.; Xiao, N.; Shao, C.; Xu, Q.; Ye, L. Ho³⁺ doped NaGdF₄ nanoparticles as MRI/optical probes for brain glioma imaging. *Journal of Materials Chemistry B* **2014**, *2* (11), 1521.
- [17] 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. Ultrasmall NaGdF₄ Nanodots for Efficient MR Angiography and Atherosclerotic Plaque Imaging. *Advanced Materials* **2014**, *26* (23), 3867–3872.
- [18] Yang, D.; Kang, X.; 'an Ma, P.; Dai, Y.; Hou, Z.; Cheng, Z.; Li, C.; Lin, J. Hollow structured upconversion luminescent NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺ nanospheres for cell imaging and targeted anti-cancer drug delivery. *Biomaterials* **2013**, *34* (5), 1601–1612.
- [19] Wang, L.; Liu, J.; Dai, Y.; Yang, Q.; Zhang, Y.; Yang, P.; Cheng, Z.; Lian, H.; Li, C.; Hou, Z.; Ma, P.; Lin, J. Efficient Gene Delivery and Multimodal Imaging by Lanthanide-Based Upconversion Nanoparticles. *Langmuir* **2014**, *30* (43), 13042–13051.
- [20] Dai, Y.; Xiao, H.; Liu, J.; Yuan, Q.; Ma, P.; Yang, D.; Li, C.; Cheng, Z.; Hou, Z.; Yang, P.; Lin, J. In Vivo Multimodality Imaging and Cancer Therapy by Near-Infrared Light-Triggered trans-Platinum Pro-Drug-Conjugated Upconversion Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135* (50), 18920–18929.

-
- [21] Yang, D.; 'an Ma, P.; Hou, Z.; Cheng, Z.; Li, C.; Lin, J. Current advances in lanthanide ion (Ln^{3+})-based upconversion nanomaterials for drug delivery. *Chemical Society Reviews* **2015**, *44* (6), 1416–1448.
- [22] Naccache, R.; Vetrone, F.; Capobianco, J. A. Lanthanide-Doped Upconverting Nanoparticles: Harvesting Light for Solar Cells. *ChemSusChem* **2013**, *6* (8), 1308–1311.
- [23] Shen, J.; Li, Z.; Cheng, R.; Luo, Q.; Luo, Y.; Chen, Y.; Chen, X.; Sun, Z.; Huang, S. Eu^{3+} -Doped NaGdF_4 Nanocrystal Down-Converting Layer for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2014**, *6* (20), 17454–17462.
- [24] Zhu, H.; Chen, X.; Jin, L. M.; Wang, Q. J.; Wang, F.; Yu, S. F. Amplified Spontaneous Emission and Lasing from Lanthanide-Doped Up-Conversion Nanocrystals. *ACS Nano* **2013**, *7* (12), 11420–11426.
- [25] Kim, W. J.; Nyk, M.; Prasad, P. N. Color-coded multilayer photopatterned microstructures using lanthanide (III) ion co-doped NaYF_4 nanoparticles with upconversion luminescence for possible applications in security. *Nanotechnology* **2009**, *20* (18), 185301.
- [26] Meruga, J. M.; Baride, A.; Cross, W.; Kellar, J. J.; May, P. S. Red-green-blue printing using luminescence-upconversion inks. *Journal of Materials Chemistry C* **2014**, *2* (12), 2221–2227.
- [27] Hemmer, E.; Quintanilla, M.; Légaré, F.; Vetrone, F. Temperature-Induced Energy Transfer in Dye-Conjugated Upconverting Nanoparticles: A New Candidate for Nanothermometry. *Chemistry of Materials* **2014**, *27* (1), 235–244.
- [28] Zheng, S.; Chen, W.; Tan, D.; Zhou, J.; Guo, Q.; Jiang, W.; Xu, C.; Liu, X.; Qiu, J. Lanthanide-doped NaGdF_4 core-shell nanoparticles for non-contact self-referencing temperature sensors. *Nanoscale* **2014**, *6* (11), 5675–5679.
- [29] Qian, H.-S.; Zhang, Y. Synthesis of Hexagonal-Phase Core-Shell NaYF_4 Nanocrystals with Tunable Upconversion Fluorescence. *Langmuir* **2008**, *24* (21), 12123–12125.
- [30] Liu, C.; Wang, H.; Zhang, X.; Chen, D. Morphology- and phase-controlled synthesis of monodisperse lanthanide-doped NaGdF_4 nanocrystals with multicolor photoluminescence. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19* (4), 489.

- [31] Johnson, N. J. J.; Oakden, W.; Stanis, G. J.; Scott Prosser, R.; van Veggel, F. C. J. M. Size-Tunable, Ultrasmall NaGdF₄ Nanoparticles: Insights into Their T₁ MRI Contrast Enhancement. *Chemistry of Materials* **2011**, *23* (16), 3714–3722.
- [32] Zeng, S.; Ren, G.; Xu, C.; Yang, Q. High uniformity and monodispersity of sodium rare-earth fluoride nanocrystals: controllable synthesis, shape evolution and optical properties. *CrystEngComm* **2011**, *13* (5), 1384.
- [33] Ju, Q.; Campbell, P. S.; Mudring, A.-V. Interface-assisted ionothermal synthesis, phase tuning, surface modification and bioapplication of Ln³⁺-doped NaGdF₄ nanocrystals. *Journal of Materials Chemistry B* **2013**, *1* (2), 179.
- [34] Li, F.; Li, C.; Liu, X.; Chen, Y.; Bai, T.; Wang, L.; Shi, Z.; Feng, S. Hydrophilic, Upconverting, Multicolor, Lanthanide-Doped NaGdF₄ Nanocrystals as Potential Multifunctional Bioprobes. *Chemistry – A European Journal* **2012**, *18* (37), 11641–11646.
- [35] Mai, H.-X.; Zhang, Y.-W.; Si, R.; Yan, Z.-G.; Sun, L.-d.; You, L.-P.; Yan, C.-H. High-Quality Sodium Rare-Earth Fluoride Nanocrystals: Controlled Synthesis and Optical Properties. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128* (19), 6426–6436.
- [36] Boyer, J.-C.; Gagnon, J.; Cuccia, L. A.; Capobianco, J. A. Synthesis Characterization and Spectroscopy of NaGdF₄:Ce³⁺-Tb³⁺/NaYF₄ Core/Shell Nanoparticles. *Chemistry of Materials* **2007**, *19* (14), 3358–3360.
- [37] Yi, G. S.; Chow, G. M. Synthesis of Hexagonal-Phase NaYF₄:Yb,Er and NaYF₄:Yb,Tm Nanocrystals with Efficient Up-Conversion Fluorescence. *Advanced Functional Materials* **2006**, *16* (18), 2324–2329.
- [38] Haase, M.; Schäfer, H. Upconverting Nanoparticles. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50* (26), 5808–5829.
- [39] Chen, X.; Peng, D.; Ju, Q.; Wang, F. Photon upconversion in core–shell nanoparticles. *Chemical Society Reviews* **2015**, *44* (6), 1318–1330.
- [40] Yi, G.-S.; Chow, G.-M. Water-Soluble NaYF₄:Yb,Er(Tm)/NaYF₄/Polymer Core/Shell/Shell Nanoparticles with Significant Enhancement of Upconversion Fluorescence. *Chemistry of Materials* **2007**, *19* (3), 341–343.
- [41] Zhang, F.; Che, R.; Li, X.; Yao, C.; Yang, J.; Shen, D.; Hu, P.; Li, W.; Zhao, D. Direct Imaging the Upconversion Nanocrystal Core/Shell Structure at the Subnanometer Level: Shell Thickness Dependence in Upconverting Optical Properties. *Nano Letters* **2012**, *12* (6), 2852–2858.

-
- [42] Chen, D.; Huang, P. Highly intense upconversion luminescence in Yb/Er:NaGdF₄@NaYF₄ core-shell nanocrystals with complete shell enclosure of the core. *Dalton Transactions* **2014**, 43 (29), 11299–11304.
- [43] Su, Q.; Han, S.; Xie, X.; Zhu, H.; Chen, H.; Chen, C.-K.; Liu, R.-S.; Chen, X.; Wang, F.; Liu, X. The Effect of Surface Coating on Energy Migration-Mediated Upconversion. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, 134 (51), 20849–20857.
- [44] Wen, H.; Zhu, H.; Chen, X.; Hung, T. F.; Wang, B.; Zhu, G.; Yu, S. F.; Wang, F. Upconverting Near-Infrared Light through Energy Management in Core-Shell-Shell Nanoparticles. *Angewandte Chemie* **2013**, 125 (50), 13661–13665.
- [45] Abdul Jalil, R.; Zhang, Y. Biocompatibility of silica coated NaYF₄ upconversion fluorescent nanocrystals. *Biomaterials* **2008**, 29 (30), 4122–4128.
- [46] Hu, H.; Xiong, L.; Zhou, J.; Li, F.; Cao, T.; Huang, C. Multimodal-Luminescence Core-Shell Nanocomposites for Targeted Imaging of Tumor Cells. *Chemistry – A European Journal* **2009**, 15 (14), 3577–3584.
- [47] Wang, Y.-F.; Sun, L.-D.; Xiao, J.-W.; Feng, W.; Zhou, J.-C.; Shen, J.; Yan, C.-H. Rare-Earth Nanoparticles with Enhanced Upconversion Emission and Suppressed Rare-Earth-Ion Leakage. *Chemistry – A European Journal* **2012**, 18 (18), 5558–5564.
- [48] Shen, J.; Chen, G.; Ohulchanskyy, T. Y.; Kesseli, S. J.; Buchholz, S.; Li, Z.; Prasad, P. N.; Han, G. Tunable Near Infrared to Ultraviolet Upconversion Luminescence Enhancement in (α -NaYF₄:Yb,Tm)/CaF₂ Core/Shell Nanoparticles for In situ Real-time Recorded Biocompatible Photoactivation. *Small* **2013**, 9 (19), 3213–3217.
- [49] Zhu, X.; Zhou, J.; Chen, M.; Shi, M.; Feng, W.; Li, F. Core-shell Fe₃O₄@NaLuF₄:Yb,Er/Tm nanostructure for MRI, CT and upconversion luminescence tri-modality imaging. *Biomaterials* **2012**, 33 (18), 4618–4627.
- [50] Tu, D.; Liu, Y.; Zhu, H.; Chen, X. Optical/Magnetic Multimodal Bioprobes Based on Lanthanide-Doped Inorganic Nanocrystals. *Chemistry – A European Journal* **2013**, 19 (18), 5516–5527.
- [51] Vetrone, F.; Naccache, R.; Mahalingam, V.; Morgan, C. G.; Capobianco, J. A. The Active-Core/Active-Shell Approach: A Strategy to Enhance the Upconversion Luminescence in Lanthanide-Doped Nanoparticles. *Advanced Functional Materials* **2009**, 19 (18), 2924–2929.

- [52] Zhang, C.; Lee, J. Y. Prevalence of Anisotropic Shell Growth in Rare Earth Core–Shell Upconversion Nanocrystals. *ACS Nano* **2013**, *7* (5), 4393–4402.
- [53] Li, X.; Shen, D.; Yang, J.; Yao, C.; Che, R.; Zhang, F.; Zhao, D. Successive Layer-by-Layer Strategy for Multi-Shell Epitaxial Growth: Shell Thickness and Doping Position Dependence in Upconverting Optical Properties. *Chemistry of Materials* **2013**, *25* (1), 106–112.
- [54] Li, X.; Wang, R.; Zhang, F.; Zhao, D. Engineering Homogeneous Doping in Single Nanoparticle To Enhance Upconversion Efficiency. *Nano Letters* **2014**, *14* (6), 3634–3639.
- [55] Johnson, N. J. J.; Korinek, A.; Dong, C.; van Veggel, F. C. J. M. Self-Focusing by Ostwald Ripening: A Strategy for Layer-by-Layer Epitaxial Growth on Upconverting Nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134* (27), 11068–11071.
- [56] Dagtepe, P.; Chikan, V. Quantized Ostwald Ripening of Colloidal Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114* (39), 16263–16269.
- [57] Voss, B.; Haase, M. Intrinsic Focusing of the Particle Size Distribution in Colloids Containing Nanocrystals of Two Different Crystal Phases. *ACS Nano* **2013**, *7* (12), 11242–11254.
- [58] Voss, B. Herstellung, Kristallisation und Charakterisierung von Natrium-Seltenerd-Fluorid-Nanopartikeln., Dissertation, Osnabrück: Universität Osnabrück, **2014**, urn:nbn:de:gbv:700–2014051512463.
- [59] Abel, K. A.; Boyer, J.-C.; van Veggel, F. C. J. M. Hard Proof of the NaYF₄/NaGdF₄ Nanocrystal Core/Shell Structure. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131* (41), 14644–14645.
- [60] Abel, K. A.; Boyer, J.-C.; Andrei, C. M.; van Veggel, F. C. J. M. Analysis of the Shell Thickness Distribution on NaYF₄/NaGdF₄ Core/Shell Nanocrystals by EELS and EDS. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2011**, *2* (3), 185–189.
- [61] Liu, X.; Deng, R.; Zhang, Y.; Wang, Y.; Chang, H.; Huang, L.; Liu, X. Probing the nature of upconversion nanocrystals: instrumentation matters. *Chemical Society Reviews* **2015**, *44* (6), 1479–1508.
- [62] Van Veggel, F. C. J. M.; Dong, C.; Johnson, N. J. J.; Pichaandi, J. Ln³⁺-doped nanoparticles for upconversion and magnetic resonance imaging: some critical notes on recent progress and some aspects to be considered. *Nanoscale* **2012**, *4*, 7309–7321.

-
- [63] Ghosh Chaudhuri, R.; Paria, S. Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications. *Chemical Reviews* **2012**, *112* (4), 2373–2433.
- [64] LaMer, V. K.; Dinegar, R. H. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *Journal of the American Chemical Society* **1950**, *72* (11), 4847–4854.
- [65] Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115* (19), 8706–8715.
- [66] Voß, B.; Nordmann, J.; Uhl, A.; Komban, R.; Haase, M. Effect of the crystal structure of small precursor particles on the growth of β -NaREF₄ (RE = Sm, Eu, Gd, Tb) nanocrystals. *Nanoscale* **2013**, *5* (2), 806.
- [67] Wagner, C. Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald-Reifung). *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1961**, *65* (7-8), 581–591.
- [68] Sugimoto, T. Preparation of monodispersed colloidal particles. *Advances in Colloid and Interface Science* **1987**, *28*, 65–108.
- [69] Peng, X.; Wickham, J.; Alivisatos, A. P. Kinetics of II-VI and III-V Colloidal Semiconductor Nanocrystal Growth: “Focusing” of Size Distributions. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120* (21), 5343–5344.
- [70] Park, J.; Joo, J.; Kwon, S.; Jang, Y.; Hyeon, T. Synthesis of Monodisperse Spherical Nanocrystals. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46* (25), 4630–4660.
- [71] Blasse, G.; Grabmaier, B. C., *Luminescent materials*; Springer-Verlag: Berlin ; New York, 1994.
- [72] Levine, A. K.; Palilla, F. C. A new, highly efficient red-emitting cathodoluminescent phosphor (YVO₄:Eu) for color television. *Applied Physics Letters* **1964**, *5* (6), 118–120.
- [73] Tsaryuk, V. I.; Zhuravlev, K. P.; Zolin, V. F.; Kudryashova, V. A.; Legendziewicz, J.; Szostak, R. Luminescence efficiency of aromatic carboxylates of europium and terbium when methylene bridges and nitro groups are present in the ligands. *Journal of Applied Spectroscopy* **2007**, *74* (1), 51–59.
- [74] Bünzli, J.-C. G.; Piguet, C. Taking advantage of luminescent lanthanide ions. *Chemical Society Reviews* **2005**, *34* (12), 1048–1077.

- [75] Park, J.; An, K.; Hwang, Y.; Park, J.-G.; Noh, H.-J.; Kim, J.-Y.; Park, J.-H.; Hwang, N.-M.; Hyeon, T. Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals. *Nature Materials* **2004**, *3* (12), 891–895.
- [76] Rodríguez-Carvajal, J. An introduction to the program FullProf. *Laboratoire Leon Brillouin* **2001**.
- [77] Thompson, P.; Cox, D. E.; Hastings, J. B. Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al₂O₃. *Journal of Applied Crystallography* **1987**, *20* (2), 79–83.
- [78] Collins, T. ImageJ for microscopy. *BioTechniques* **2007**, *43* (S1), S25–S30.
- [79] Rinkel, T.; Nordmann, J.; Raj, A. N.; Haase, M. Ostwald-ripening and particle size focussing of sub-10 nm NaYF₄ upconversion nanocrystals. *Nanoscale* **2014**, *6* (23), 14523–14530.
- [80] Scherrer, P. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen* **1918**, 98–100.
- [81] Thoma, R. E.; Karraker, R. H. The Sodium Fluoride-Scandium Trifluoride System. *Inorganic Chemistry* **1966**, *5* (11), 1933–1937.
- [82] Fedorov, P. P.; Aleksandrov, V. B.; Bondareva, O. S.; Buchinskaya, I. I.; Val'kovskii, M. D.; Sobolev, B. P. Concentration dependences of the unit-cell parameters of nonstoichiometric fluorite-type Na_{0.5-x} R_{0.5+x} F_{2+2x} phases (R = rare-earth elements). *Crystallography Reports* **2001**, *46* (2), 239–245.
- [83] Mai, H.-X.; Zhang, Y.-W.; Sun, L.-D.; Yan, C.-H. Size- and Phase-Controlled Synthesis of Monodisperse NaYF₄:Yb,Er Nanocrystals from a Unique Delayed Nucleation Pathway Monitored with Upconversion Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111* (37), 13730–13739.
- [84] Yoshimura, Y.; Ohara, K. Thermochemical studies on the lanthanoid complexes of trifluoroacetic acid. *Journal of Alloys and Compounds* **2006**, *408–412*, 573–576.
- [85] Wegh, R.; van Loef, E.; Meijerink, A. Visible quantum cutting via downconversion in LiGdF₄:Er³⁺,Tb³⁺ upon Er³⁺ 4f¹¹→4f¹¹5d excitation. *Journal of Luminescence* **2000**, *90* (3–4), 111–122.
- [86] Manna, L.; Scher, E. C.; Li, L.-S.; Alivisatos, A. P. Epitaxial Growth and Photochemical Annealing of Graded CdS/ZnS Shells on Colloidal CdSe Nanorods. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124* (24), 7136–7145.

-
- [87] Bae, W. K.; Char, K.; Hur, H.; Lee, S. Single-Step Synthesis of Quantum Dots with Chemical Composition Gradients. *Chemistry of Materials* **2008**, *20* (2), 531–539.
- [88] Boldt, K.; Kirkwood, N.; Beane, G. A.; Mulvaney, P. Synthesis of Highly Luminescent and Photo-Stable, Graded Shell CdSe/Cd_xZn_{1-x}S Nanoparticles by In Situ Alloying. *Chemistry of Materials* **2013**, *25* (23), 4731–4738.
- [89] Charles, R.; Riedel, E. Fluorescent europium chelates derived from fluorinated β-diketones. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1967**, *29* (3), 715–723.
- [90] Hemmilä, I. Luminescent lanthanide chelates—a way to more sensitive diagnostic methods. *Journal of Alloys and Compounds* **1995**, *225* (1–2), 480–485.
- [91] Yu, J.-a. An observation of back energy transfer in complex Tb(III) with 2-naphthoate in methanol. *Journal of Luminescence* **1998**, *78* (4), 265–270.
- [92] Hostetler, M. J.; Templeton, A. C.; Murray, R. W. Dynamics of Place-Exchange Reactions on Monolayer-Protected Gold Cluster Molecules. *Langmuir* **1999**, *15* (11), 3782–3789.
- [93] Montalti, M.; Prodi, L.; Zaccheroni, N.; Baxter, R.; Teobaldi, G.; Zerbetto, F. Kinetics of Place-Exchange Reactions of Thiols on Gold Nanoparticles. *Langmuir* **2003**, *19* (12), 5172–5174.
- [94] Kassam, A.; Bremner, G.; Clark, B.; Ulibarri, G.; Lennox, R. B. Place Exchange Reactions of Alkyl Thiols on Gold Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128* (11), 3476–3477.
- [95] Feng, Y.; Xing, S.; Xu, J.; Wang, H.; Lim, J. W.; Chen, H. Probing the kinetics of ligand exchange on colloidal gold nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering. *Dalton Transactions* **2010**, *39* (2), 349.
- [96] Roberts, J. E. Lanthanum and neodymium salts of trifluoroacetic acid. *Journal of the American Chemical Society* **1961**, *83* (5), 1087–1088.
- [97] McCusker, L. B.; Von Dreele, R. B.; Cox, D. E.; Louer, D.; Scardi, P. Rietveld refinement guidelines. *Journal of Applied Crystallography* **1999**, *32* (1), 36–50.

A. Anhang

A.1. Chemikalien

Tabelle A.1. Übersicht der in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien.

Chemikalie	Bezugsquelle	Reinheitsgrad
Aceton	Stockmeier	99,5 %
Chloroform (spektroskopisch rein)	Merck	99 %
Ethanol (vergällt mit 1% MEK)	Berkel AHK	96,5 %
Europium(III)-chlorid · 6 H ₂ O	Treibacher Industrie AG	99,9 %
Gadolinium(III)-chlorid · 6 H ₂ O	Treibacher Industrie AG	99,9 %
Gadolinium(III)-oxid	Sigma-Aldrich	99,9 %
n-Hexan	Sigma-Aldrich	95 %
2-Naphthoesäure	Sigma-Aldrich	98 %
Natriumoleat	Sigma-Aldrich	82 %
Natriumtrifluoacetat	Sigma-Aldrich	98 %
Oktadecen	Alfa Aesar	90 %
Oleylamin	Sigma-Aldrich	70 %
Ölsäure	Alfa Aesar	90 %
Ölsäure (Analytischer Standard)	Sigma-Aldrich	99 %
Tetrabutylammoniumhydroxid · 30 H ₂ O	Sigma-Aldrich	98 %
Tetramethylammoniumfluorid · 4 H ₂ O	Alfa Aesar	98 %
Trifluoressigsäure	Merck	99 %

A.2. Übersicht der verwendeten Edukte für die Synthesen der Vorläuferpartikel

Tabelle A.2. Edukte für die Synthesen der NaGdF₄-Vorläuferpartikel.

Na/Gd-Verhältnis	Gadolinium-Oleat / g	Natrium-Oleat / g	Volumen Ölsäure/Oktadecen / mL	Volumen TMAF-Lösung ^a / mL
0,0	2,0032	0,0000	32,5	7,5
0,1	2,0032	0,0609	32,25	7,75
0,2	2,0032	0,1218	32	8
0,4	2,0032	0,2435	31,5	8,5
0,5	2,0032	0,3044	31,25	8,75
0,6	2,0032	0,3653	31	9
0,7	2,0032	0,4262	30,75	9,25
0,8	2,0032	0,4870	30,5	9,5
1,0	2,0032	0,6088	30	10
1,2	2,0032	0,7306	29,5	10,5
1,4	2,0032	0,8523	29	11
1,6	2,0032	0,9741	28,5	11,5
1,8	2,0032	1,0958	28	12
2,0	2,0032	1,2176	27,5	12,5

^a 0,1322 g/mL Tetramethylammoniumfluorid · 4 H₂O
in 1:1:2 Ölsäure:Oleylamin:Oktadecen (bei Raumtemperatur)

Tabelle A.3. Edukte für die Synthesen weiterer α -NaREF₄-Vorläuferpartikel.

Vorläuferpartikel	Na/RE-Verhältnis	Gadolinium-Oleat / g	Europium-Oleat / g	Natrium-Oleat / g	Volumen Ölsäure/Oktadecen / mL	Volumen TMAF-Lösung^a / mL
<i>Kernpartikel:</i> α -NaEuF ₄	1,0	0,0000	3,9853	1,2176	60	20
<i>Schalenmaterial:</i> α -NaGdF ₄	0,6	4,006	0,0000	0,7306	62	18
<i>Eu³⁺-dotierte NaGdF₄-Nanopartikel:</i>						
α -NaGd _(1-x) Eu _x F ₄ x = 0,5	0,75	1,9932	0,0100	0,4566	30,625	9,375
α -NaGd _(1-x) Eu _x F ₄ x = 1,5	0,75	1,9732	0,0299	0,4566	30,625	9,375
α -NaGd _(1-x) Eu _x F ₄ x = 3	0,75	1,9431	0,0598	0,4566	30,625	9,375
α -NaGd _(1-x) Eu _x F ₄ x = 6	0,75	1,8830	0,1196	0,4566	30,625	9,375
α -NaGd _(1-x) Eu _x F ₄ x = 9	0,75	1,8229	0,1793	0,4566	30,625	9,375
α -NaGd _(1-x) Eu _x F ₄ x = 12,5	0,75	1,7528	0,2491	0,4566	30,625	9,375

^a 0,1322 g/mL Tetramethylammoniumfluorid · 4 H₂O
in 1:1:2 Ölsäure:Oleylamin:Oktadecen (bei Raumtemperatur)

A.3. Röntgendiffraktogramme der Vorläuferpartikel

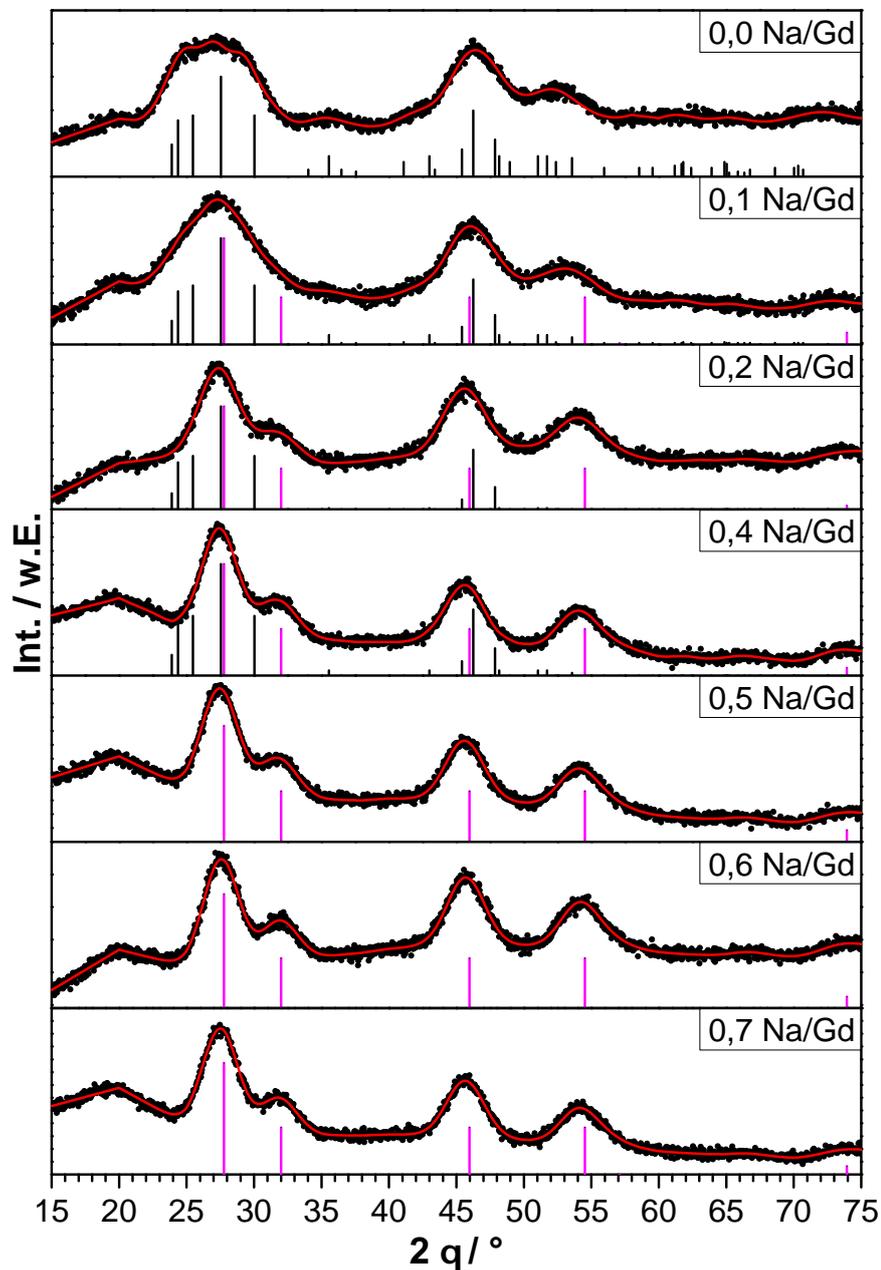


Abbildung A.1. Röntgendiffraktogramme von Vorläuferpartikeln aus den Synthesen mit Na/Gd-Verhältnissen von 0,0 - 0,7. Für jede XRD-Messung (schwarz) wurde eine Rietveld-Anpassung (rot) durchgeführt. Die vertikalen Linien zeigen die XRD-Referenzkarten für orthorhombisches EuF_3 (schwarz; ISCD-Nr.: 95244) und kubisches $\alpha\text{-NaGdF}_4$ (magenta; ISCD-Nr.: 77099).

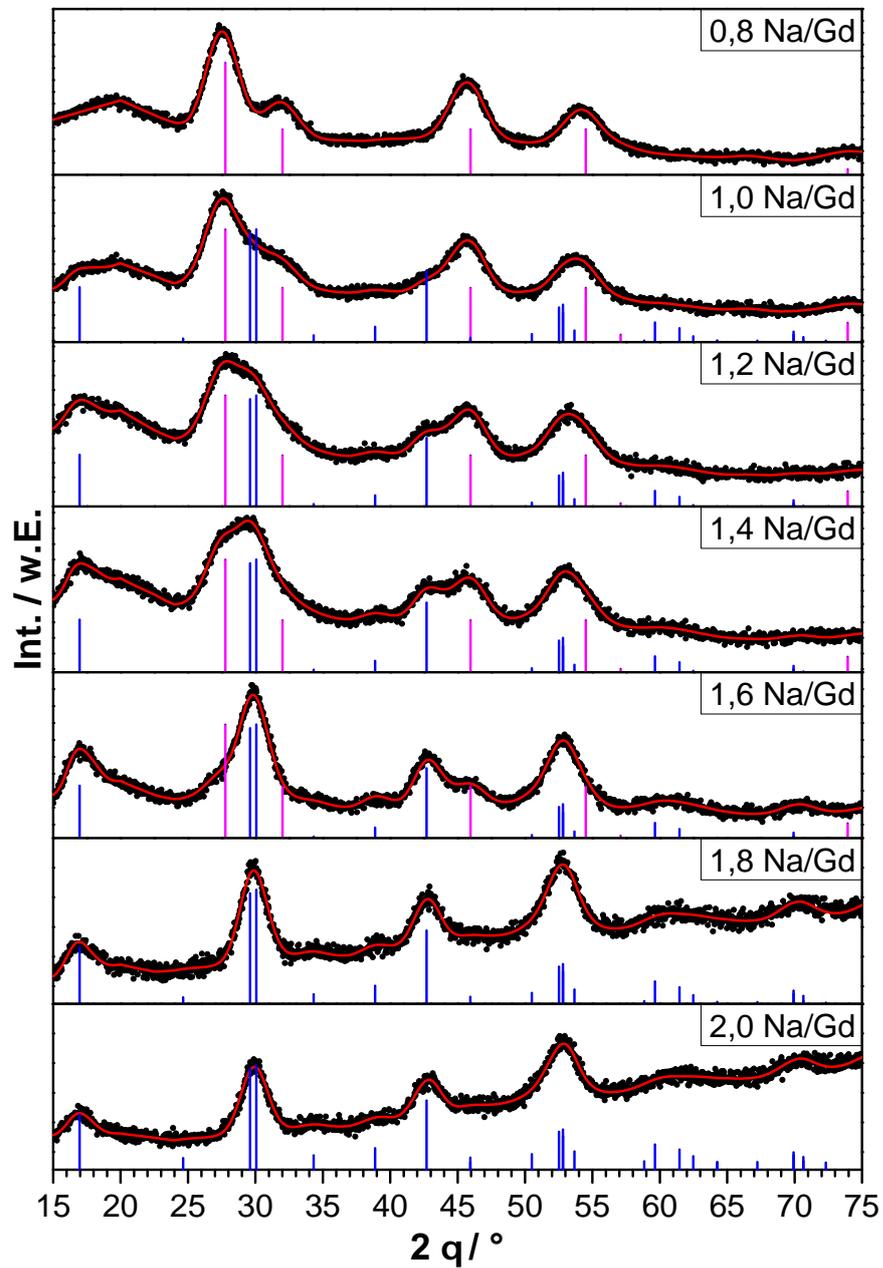


Abbildung A.2. Röntgendiffraktogramme von Vorläuferpartikeln aus den Synthesen mit Na/Gd-Verhältnissen von 0,8 - 2,0. Für jede XRD-Messung (schwarz) wurde eine Rietveld-Anpassung (rot) durchgeführt. Die vertikalen Linien zeigen die XRD-Referenzkarten für kubisches α -NaGdF₄ (magenta; ISCD-Nr.: 77099) und hexagonales β -NaGdF₄ (blau; ISCD-Nr.: 415868).

A.4. Röntgenfluoreszenzanalysen (XRF) der Vorläuferpartikel

Tabelle A.4. Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalysen (XRF) der Vorläuferpartikel aus Synthesen mit verschiedenen molaren Na/Gd-Verhältnissen.

molares Na/Gd-Verhältnis in der Synthese	Summe der Gew.-%	Gd-Konz. / Gew.-%	Na-Konz. / Gew.-%	gemessenes, molares Na/Gd-Verhältnis
0,0	47,389	47,457	-*	0,00
0,1	44,628	43,920	0,708	0,11
0,2	44,963	43,256	1,707	0,27
0,4	44,955	42,689	2,267	0,36
0,5	43,906	41,013	2,893	0,48
0,6	44,127	40,877	3,250	0,54
0,7	44,224	40,597	3,627	0,61
0,8	46,020	41,790	4,230	0,69
1,0	46,268	41,407	4,861	0,80
1,2	46,369	40,803	5,566	0,93
1,4	46,380	40,556	5,824	0,98
1,6	47,740	41,150	6,590	1,10
1,8	50,312	42,819	7,493	1,20
2,0	49,865	42,415	7,450	1,20

*: der Natriumgehalt lag unterhalb der Nachweisgrenze

A.5. Röntgendiffraktogramme und Morphologie der Nanopartikel aus dem 2. Syntheseschritt

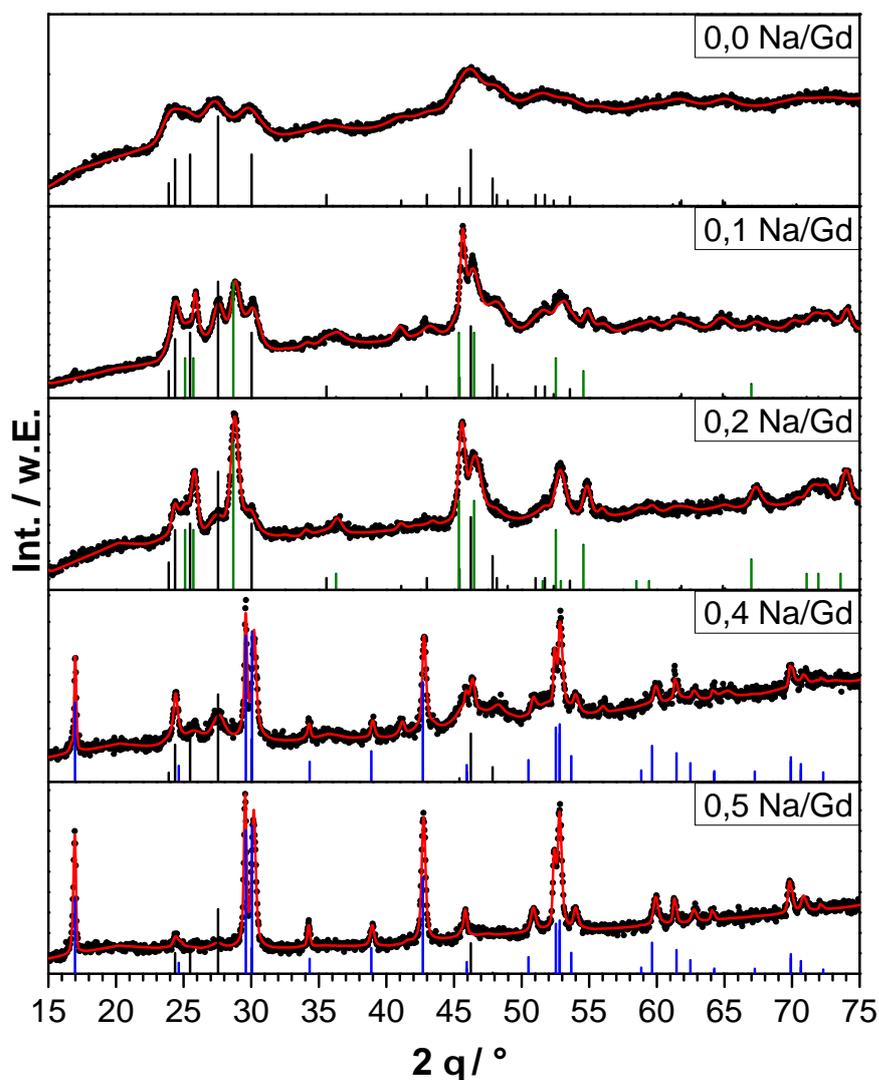


Abbildung A.3. Röntgendiffraktogramme der Produktpartikel aus dem 2. Syntheseschritt, bei denen Vorläuferpartikel aus den Synthesen mit Na/Gd-Verhältnissen von 0,0 - 0,5 eingesetzt wurden. Für jede XRD-Messung (schwarz) wurde eine Rietveld-Anpassung (rot) durchgeführt. Die vertikalen Linien zeigen die XRD-Referenzkarten für orthorhombisches EuF_3 (schwarz; ISCD-Nr.: 95244), hexagonales SmF_3 (grün; ISCD-Nr.: 16968) und hexagonales $\beta\text{-NaGdF}_4$ (blau; ISCD-Nr.: 415868).

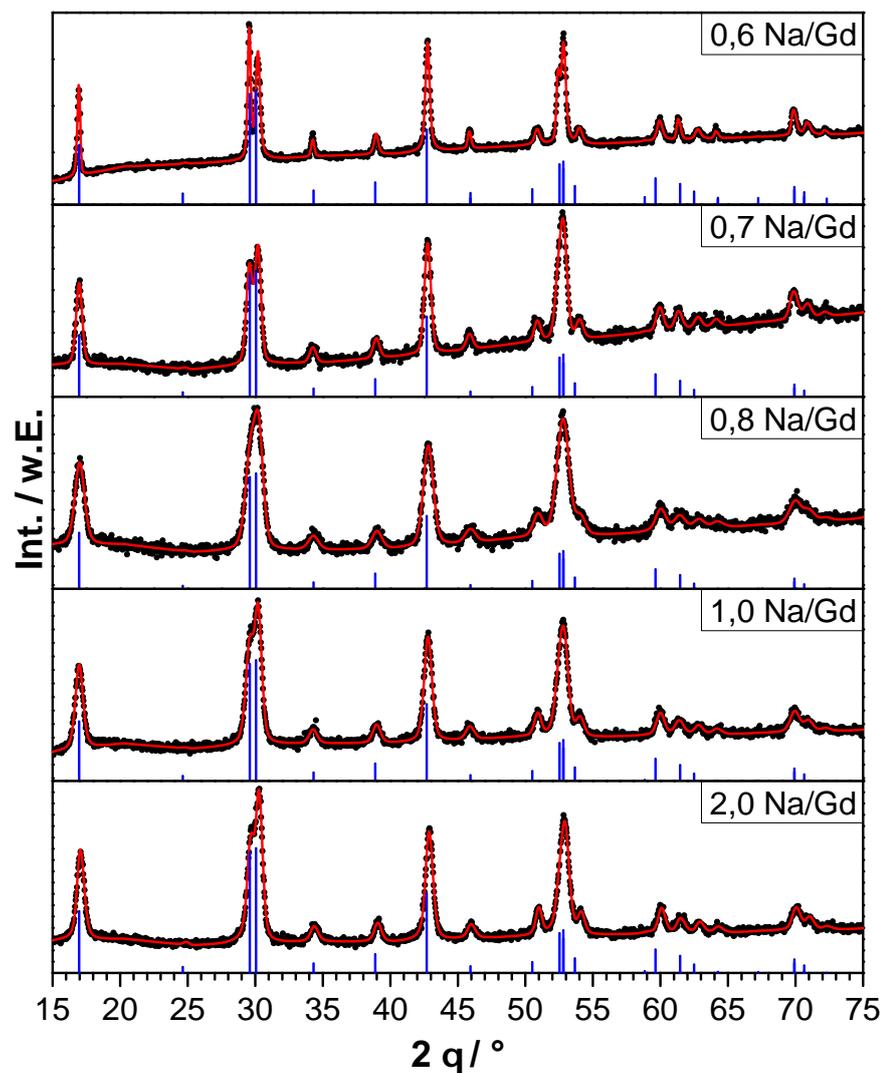


Abbildung A.4. Röntgendiffraktogramme der Produktpartikel aus dem 2. Syntheseschritt, bei denen Vorläuferpartikel aus den Synthesen mit Na/Gd-Verhältnissen von 0,6 - 2,0 eingesetzt wurden. Für jede XRD-Messung (schwarz) wurde eine Rietveld-Anpassung (rot) in der hexagonalen β -NaGdF₄-Kristallphase (blau; ISCD-Nr.: 415868) durchgeführt.

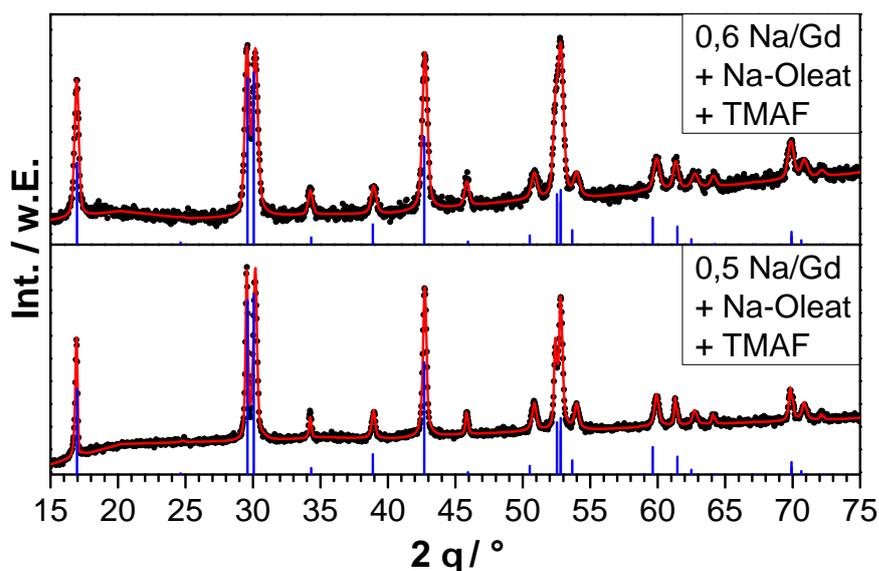


Abbildung A.5. Röntgendiffraktogramme der Produktpartikel aus dem 2. Syntheseschritt, bei denen Vorläuferpartikel aus den Synthesen mit Na/Gd-Verhältnissen 0,5 und 0,6 eingesetzt wurden und zusätzlich Natriumoleat und TMAF hinzugefügt wurde. Für jede XRD-Messung (schwarz) wurde eine Rietveld-Anpassung (rot) in der hexagonalen β -NaGdF₄-Kristallphase (blau; ICSD-Nr.: 415868) durchgeführt.

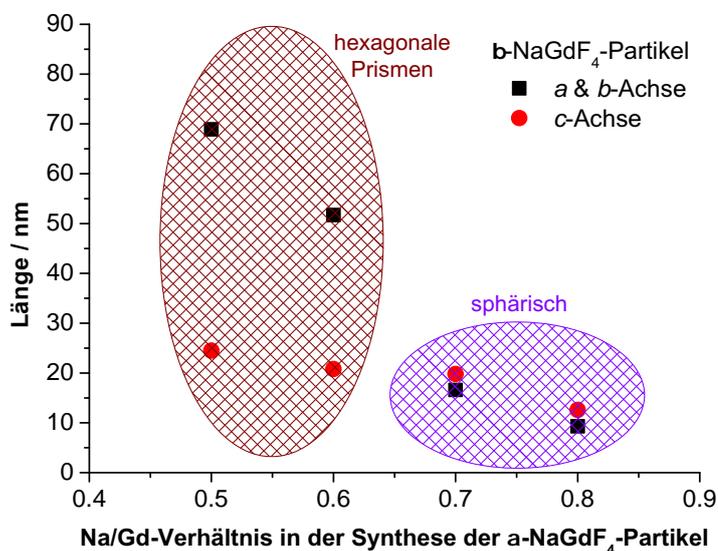


Abbildung A.6. Mittlere Partikelgröße und -form der NaGdF₄-Nanopartikel, die aus dem Erhitzen der Vorläuferpartikel auf 320 °C im zweiten Syntheseschritt hervorgehen. Aus den Rietveld-Anpassungen der Röntgendiffraktogramme (s. Abbildung A.3 und A.4) wurde die mittlere Länge der Kristallite parallel und senkrecht zur kristallographischen c-Achse ermittelt. Die Form und Größe der Partikel hängt von dem Na/Gd-Verhältnis ab, das in der Synthese der kleinen α -NaGdF₄-Partikel eingesetzt wurde. Während Na/Gd-Verhältnisse von 0,7-0,8 zu sphärischen β -NaGdF₄-Partikeln führen, entstehen bei geringeren Na/Gd-Verhältnissen (0,6 und 0,5) plättchenförmige β -NaGdF₄-Partikel in der Form von hexagonalen Prismen.

A.6. Synthese von $\text{NaEuF}_4/\text{NaGdF}_4$ -Kern/Schale-Nanopartikeln unter Verwendung von $\alpha\text{-NaGdF}_4$ -Vorläuferpartikeln mit hohem Na/Gd-Verhältnis

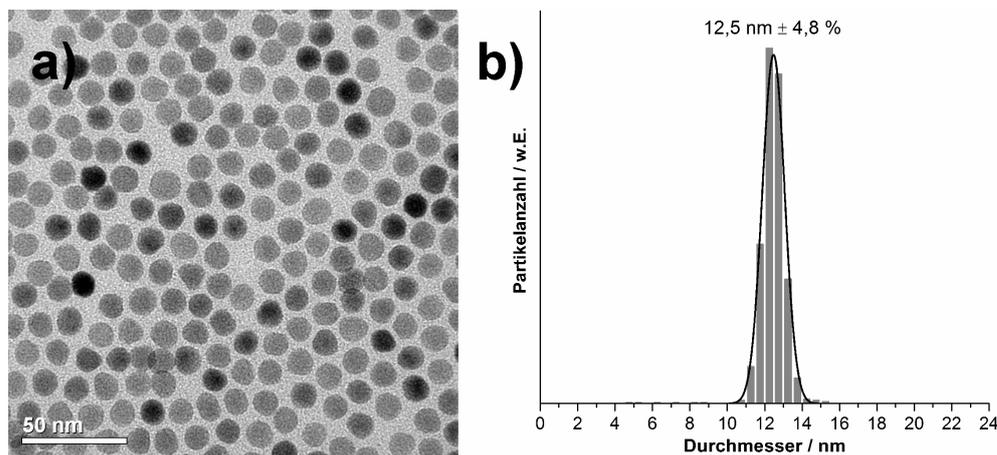


Abbildung A.7. Synthese von $\text{NaEuF}_4/\text{NaGdF}_4$ -Kern/Schale-Nanopartikeln unter Verwendung von $\alpha\text{-NaGdF}_4$ -Vorläuferpartikeln mit hohem Na/Gd-Verhältnis. Die TEM-Aufnahme (a) und das aus mehreren TEM-Bildern ermittelte Partikelgrößenhistogramm (b) zeigen, dass im Gegensatz zu der erwarteten Partikelgröße von ca. 14,5 - 15 nm (vgl. Abbildung 4.21 im Haupttext) nur Partikel mit einer durchschnittlichen Größe von 12,5 nm entstanden sind. Das Ergebnis deutet darauf hin, dass neben den $\text{NaEuF}_4/\text{NaGdF}_4$ -Kern/Schale-Partikeln zusätzlich reine NaGdF_4 -Partikel mit demselben Durchmesser entstanden sind, vermutlich weil die $\alpha\text{-NaGdF}_4$ -Vorläuferpartikel eine sehr hohe Nukleationsrate aufweisen.

A.7. Charakterisierung der Eu^{3+} -dotierten NaGdF_4 -Nanopartikel

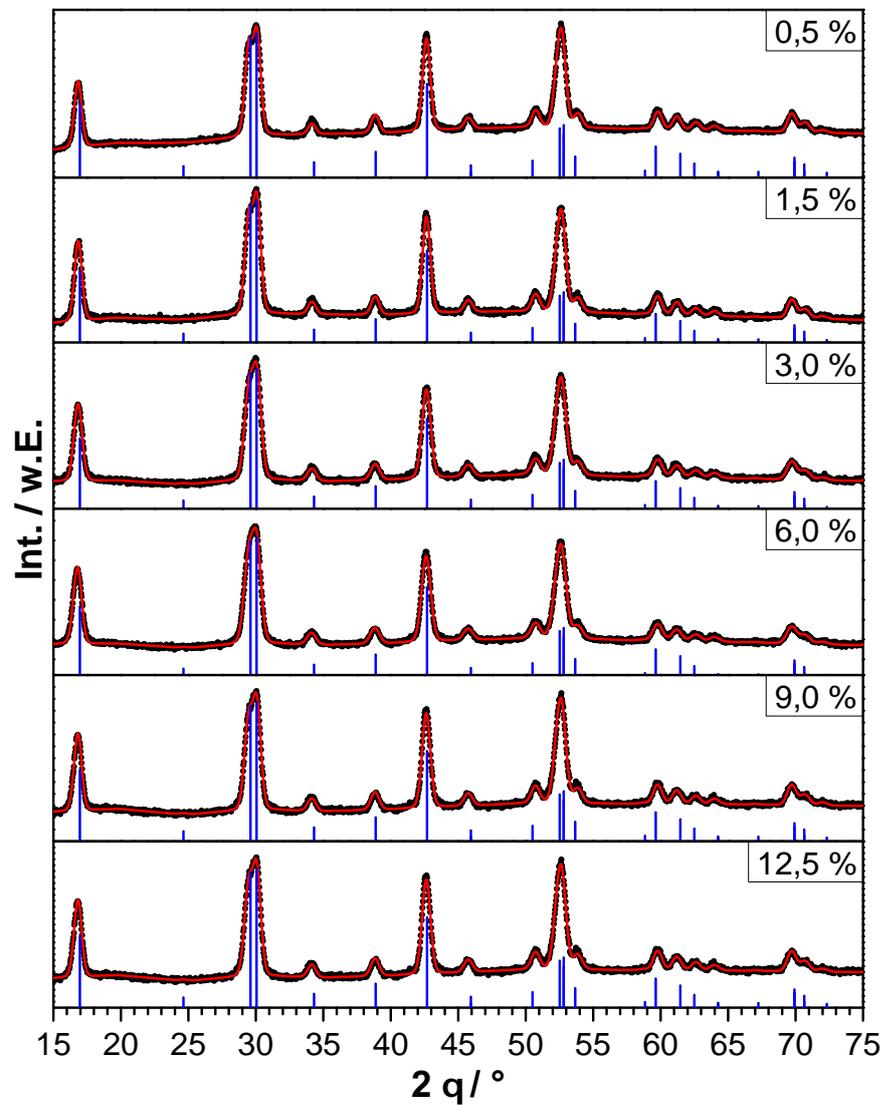


Abbildung A.8. Röntgendiffraktogramme der Eu^{3+} -dotierten NaGdF_4 -Nanopartikel-Reihe mit angegebenen Eu^{3+} -Dotierungsgrad. Die Rietveld-Anpassungen (rot) ergeben für die gezeigten XRD-Messungen (schwarz) Nanopartikelgrößen im Bereich von 12-14 nm. Alle dotierten Nanopartikel liegen als hexagonales β - NaGdF_4 (blau; ISCD-Nr.: 415868) vor.

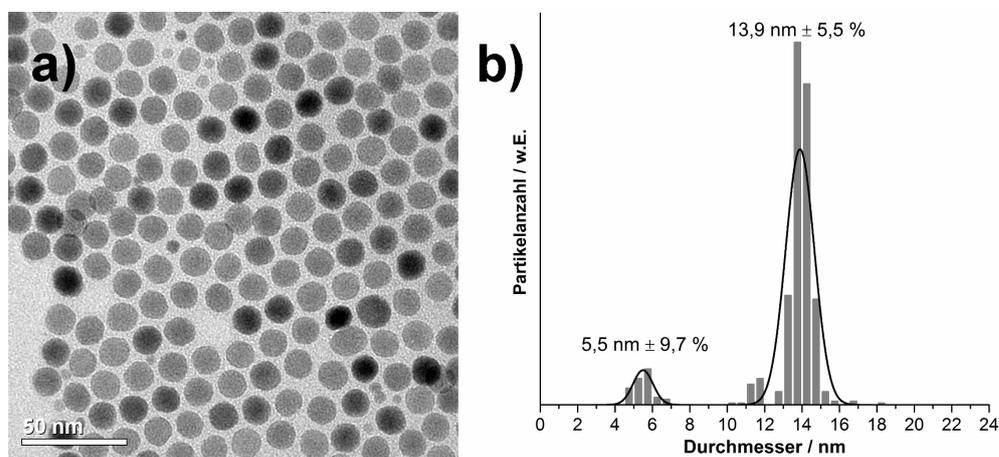


Abbildung A.9. a) TEM-Bild der (12,5 %) Eu^{3+} -dotierten NaGdF_4 -Nanopartikel. b) Das aus mehreren TEM-Bildern ermittelte Partikelgrößenhistogramm zeigt, dass der überwiegende Anteil der Partikel eine ähnliche Größe besitzt wie die finalen Kern/Schale-Nanopartikel aus beiden oben genannten Kern/Schale-Synthesen (vgl. Abbildung 4.21).

A.8. Lumineszenzspektren und Auswertung

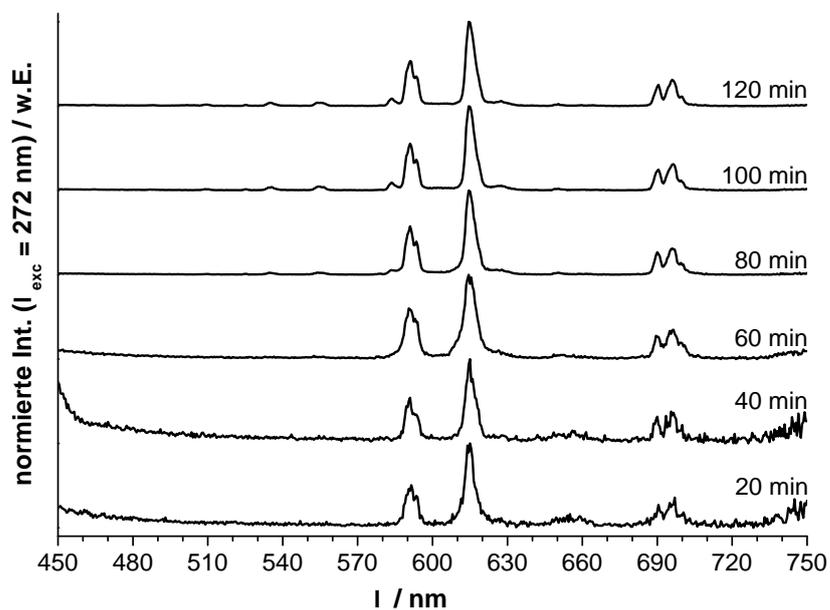


Abbildung A.10. Eu³⁺-Emissionsspektren der NaEuF₄/NaGdF₄-Kern/Schale-Partikelproben nach verschiedenen Zeiten des NaGdF₄-Schalenwachstums in der α -Synthese unter Anregung der Gd³⁺-Ionen bei 272 nm und anschließendem Energietransfer von Gd³⁺ auf Eu³⁺. Die Spektren sind auf den Wert von $\lambda = 615$ nm normiert.

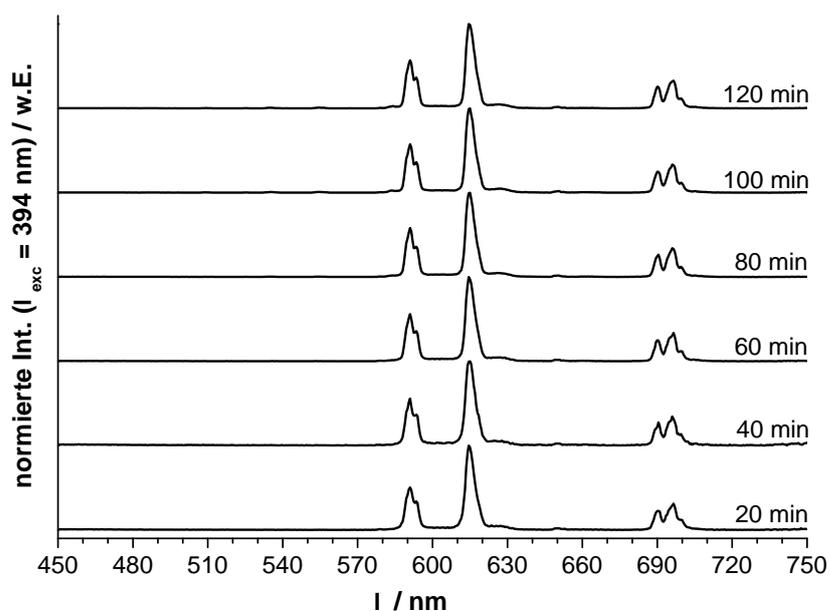


Abbildung A.11. Eu³⁺-Emissionsspektren der NaEuF₄/NaGdF₄-Kern/Schale-Partikelproben nach verschiedenen Zeiten des NaGdF₄-Schalenwachstums in der α -Synthese unter direkter Anregung der Eu³⁺-Ionen bei 394 nm. Die Spektren sind auf den Wert von $\lambda = 615$ nm normiert.

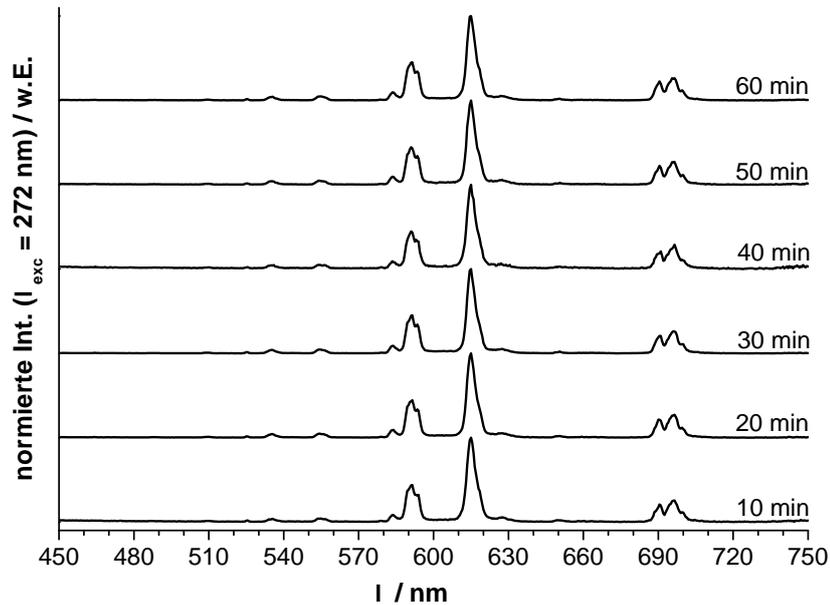


Abbildung A.12. Eu³⁺-Emissionsspektren der NaEuF₄/NaGdF₄-Kern/Schale-Partikelproben nach verschiedenen Zeiten des NaGdF₄-Schalenwachstums in der TFA-Synthese unter Anregung der Gd³⁺-Ionen bei 272 nm und anschließendem Energietransfer von Gd³⁺ auf Eu³⁺. Die Spektren sind auf den Wert von $\lambda = 615$ nm normiert.

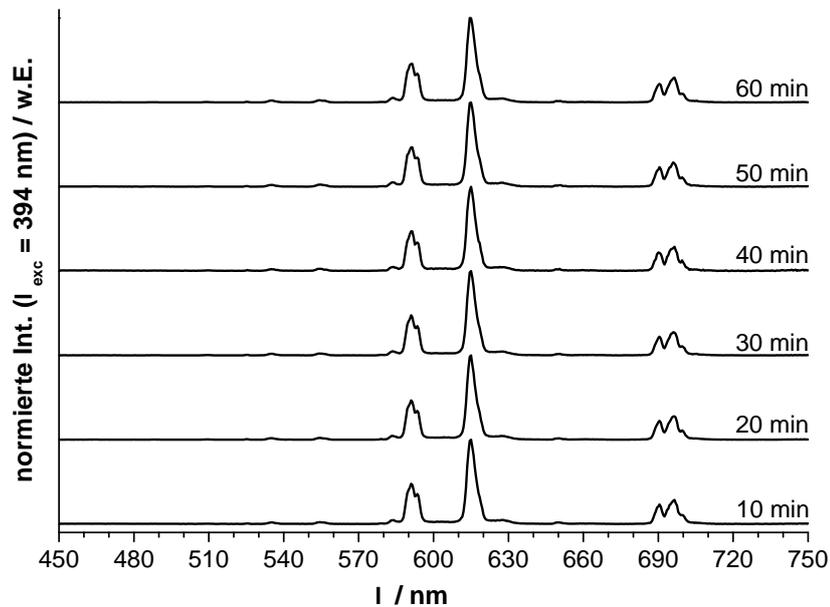


Abbildung A.13. Eu³⁺-Emissionsspektren der NaEuF₄/NaGdF₄-Kern/Schale-Partikelproben nach verschiedenen Zeiten des NaGdF₄-Schalenwachstums in der TFA-Synthese unter direkter Anregung der Eu³⁺-Ionen bei 394 nm. Die Spektren sind auf den Wert von $\lambda = 615$ nm normiert.

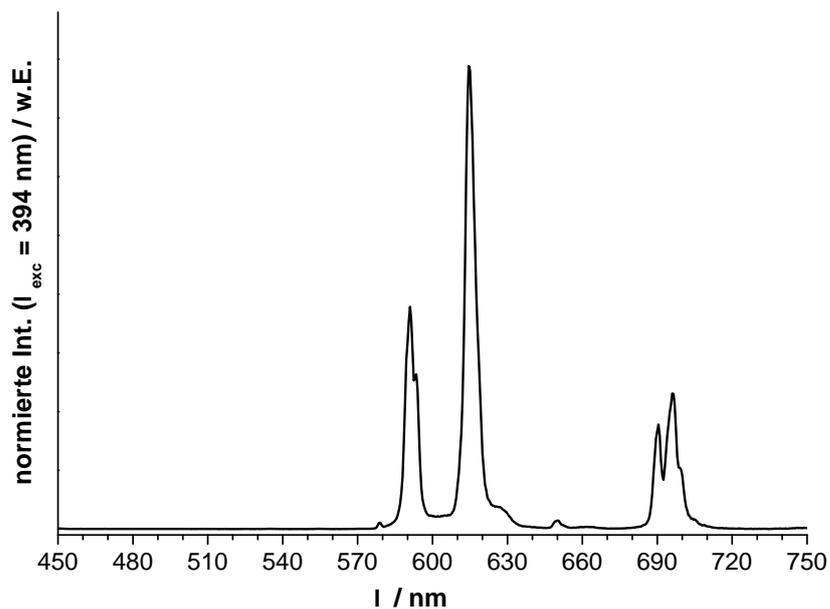


Abbildung A.14. Eu^{3+} -Emissionsspektrum der NaEuF_4 -Kernpartikel unter direkter Anregung der Eu^{3+} -Ionen bei 394 nm.

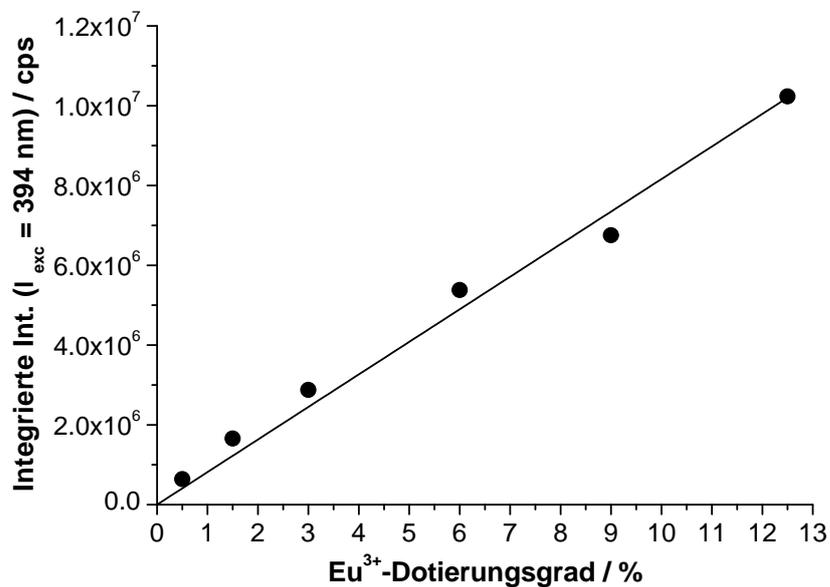


Abbildung A.15. Integrierte Eu^{3+} -Emissionintensitäten der Eu^{3+} -dotierten NaGdF_4 -Nanopartikel unter Anregung bei $\lambda_{exc.} = 394$ nm. Der Graph zeigt, dass die Emissionsintensität proportional zur ansteigenden Eu^{3+} -Dotierungskonzentration zunimmt, weil die Absorption von Licht mit $\lambda = 394$ nm bei einer höheren Anzahl von Eu^{3+} -Dotierungionen ebenfalls ansteigt (vgl. Abbildung 4.27).

A.9. Röntgenfluoreszenzanalysen (XRF) der Kern/Schale- und der dotierten Nanopartikel

Tabelle A.5. Messwerte der molaren Eu^{3+} -Konzentrationen der $\text{NaEuF}_4/\text{NaGdF}_4$ -Kern/Schale-Nanopartikel (TFA-Methode: 60 min, α -Methode: 120 min) und der Eu^{3+} -dotierten β - NaGdF_4 Nanopartikel ermittelt aus Röntgenfluoreszenzanalysen (XRF).

Erwartete molare Eu^{3+} -Konzentration	Summe der Gew.-%	Eu-Konz. / Gew.-%	Gd-Konz. / Gew.-%	Gemessene molare Eu^{3+} -Konzentration
<i>Kern/Schale-Partikel der α-Synthese:</i> 12,5%	53,136	7,365	45,771	12,4%
<i>Kern/Schale-Partikel der TFA-Synthese:</i> 12,5%	55,786	8,059	47,727	13,5%
<i>Eu^{3+}-dotierte NaGdF_4-Nanopartikel:</i> 0,5%	58,366	0,308	58,058	0,5%
1,5%	60,449	0,954	59,495	1,6%
3,0%	59,475	1,845	57,630	3,1%
6,0%	59,988	3,517	56,471	5,9%
9,0%	56,614	5,039	51,575	8,5%
12,5%	53,553	6,693	46,860	11,3%

A.10. Kennzahlen der Rietveld-Anpassungen der Röntgendiffraktogrammen

Im Folgenden werden tabellarisch die Kennzahlen zu den Rietveld-Anpassungen von allen Röntgendiffraktogrammen dieser Arbeit aufgelistet. In den Tabellen sind zum einen allgemeine Informationen über die Anteile, die Raumgruppe, die mittlere Kristallitgröße sowie die angepassten Zellparameter der einzelnen Kristallphasen von den verschiedenen Partikelproben dargestellt. Die Zellparameter werden in der Rietveld-Anpassung mit einer Genauigkeit auf die fünfte Nachkommastelle berechnet, jedoch sind nur die ersten beiden Nachkommastellen signifikant für XRD-Messungen dieser Arbeit. Zum anderen enthalten die Tabellen Informationen über die Anzahl der angepassten Reflexe und der Anpassungsparameter sowie über die Zuverlässigkeitsfaktoren (R-Werte). Letztere beziehen sich auf den Bragg-Beitrag („Bragg Contribution“) und deren Berechnung und Aussagekraft sind sowohl in der FullProf Anleitung* als auch in der Literatur beschrieben [97]. Aus den R-Werten des gewichteten Profil-Faktors R_{wp} und des erwarteten, gewichteten Profil-Faktors R_{exp} wird das reduzierte Chi-Quadrat $\chi_r^2 = (R_{wp}/R_{exp})^2$ berechnet, das eine Kennzahl für die Qualität der Rietveld-Anpassung darstellt und gute Anpassungen Werte nahe 1,0 erreichen.

* Die FullProf Anleitung („FullProf Manual“) kann unter <https://www.ill.eu/sites/fullprof/php/tutorials.html> abgerufen werden. (Stand: 1. Februar 2016)

Tabelle A.6. Kennzahlen der Rietveld-Anpassung für das XRD der NaEuF₄-Kernpartikel (s. Abbildung 4.13).

Partikelprobe Kristallstruktur	Kernpartikel NaEuF₄
Phasenanteile	100,0%
Raumgruppe und Größe	
Raumgruppe	P -6
mittlere Kristallitgröße / nm	7,1
Zellparameter	
a / Å	6,06474
b / Å	6,06474
c / Å	3,61444
Vol. / Å ³	115,132
Z	1
Reflexe und Parameter	
Anzahl der Reflexe $N_{Ref.}$	28
Angepasste Global-Parameter $P_{glob.}$	11
Angepasste Profil-Parameter $P_{prof.}$	8
Angepasste Int. betreff. Param. $P_{int.}$	1
R-Werte (Zuverlässigkeitsfaktoren)	
Gewichteter Profil-Faktor R_{wp}	21,1
Erwarteter gew. Profil-Faktor R_{exp}	18,56
Reduziertes Chi-Quadrat χ_r^2	1,29
Bragg-Faktor R_B	3,74
Kristallographischer Faktor R_f	3,69

Tabelle A.7. Kennzahlen der Rietveld-Anpassungen für die XRDs der NaEuF₄/NaGdF₄-Kern/Schale-Partikelproben nach der α -Methode (s. Abbildung 4.16).

Partikelprobe Kristallstruktur ^a	20 min		40 min		60 min		80 min		100 min	120 min
	α	β	α	β	α	β	α	β	β	β
Phasenanteile	87,4%	12,6%	72,7%	27,3%	69,8%	30,2%	52,7%	47,3%	100,0%	100,0%
Raumgr. & Gr.										
Raumgruppe	F m -3 m	P -6	P -6	P -6						
mittl. Kristallitgr. / nm	3,9	7,1	4,2	7,4	4,9	8,4	5,5	10,4	12,6	12,7
Zellparameter										
a / Å	5,59707	6,04632	5,59707	6,04632	5,597	6,032	5,59707	6,04681	6,06709	6,06709
b / Å	5,59707	6,04632	5,59707	6,04632	5,597	6,032	5,59707	6,04681	6,06709	6,06709
c / Å	5,59707	3,58983	5,59707	3,58983	5,597	3,58856	5,59707	3,58993	3,61009	3,61009
Vol. / Å ³	175,341	113,655	175,341	113,655	175,334	113,077	175,341	113,676	115,082	115,082
Z	4	1	4	1	4	1	4	1	1	1
Refl. & Param. ^b										
<i>N_{Ref.}</i>	36		36		36		36		31	31
<i>P_{glob.}</i>	14		14		14		14		17	16
<i>P_{prof.}</i>	14		14		14		14		7	7
<i>P_{int.}</i>	0		1		0		1		1	1
R-Werte ^b										
<i>R_{wp}</i>	16,1		9,6		12,0		13,7		17,0	17,0
<i>R_{exp}</i>	11,87		7,97		7,72		10,97		14,64	14,58
χ_r^2	1,84		1,45		2,42		1,56		1,35	1,36
<i>R_B</i>	2,41	9,61	1,86	10,2	1,6	9,89	2,06	6,08	4,23	4,63
<i>R_f</i>	2,88	12,0	1,7	9,5	2,19	10,0	2,11	6,53	4,24	4,13

^a $\alpha = \alpha$ -NaGdF₄; $\beta = \beta$ -NaREF₄ mit RE: Eu, Gd

^b Ausführliche Beschreibung s. Tabelle A.6

Tabelle A.8. Kennzahlen der Rietveld-Anpassungen für die XRDs der NaEuF₄/NaGdF₄-Kern/Schale-Partikelproben nach der TFA-Methode (s. Abbildung 4.19).

Partikelprobe	10 min	20 min	30 min	40 min	50 min	60 min
Kristallstruktur ^a	β	β	β	β	β	β
Phasenanteile	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%
Raumgr. & Gr.						
Raumgruppe	P -6					
mittl. Kristallitgr. / nm	11,9	11,9	12,2	12,6	12,1	12,6
Zellparameter						
a / Å	6,06782	6,06692	6,06471	6,06654	6,06724	6,0653
b / Å	6,06782	6,06692	6,06471	6,06654	6,06724	6,0653
c / Å	3,61014	3,61014	3,61016	3,61007	3,60917	3,60819
Vol. / Å ³	115,112	115,078	114,994	115,061	115,059	114,954
Z	1	1	1	1	1	1
Refl. & Param. ^b						
$N_{Ref.}$	31	31	31	31	31	31
$P_{glob.}$	16	16	16	16	16	16
$P_{prof.}$	8	8	8	8	8	8
$P_{int.}$	1	1	1	1	1	0
R-Werte ^b						
R_{wp}	13,3	13,9	13,6	14,5	15,5	10,5
R_{exp}	11,01	12,23	11,55	12,38	13,09	9,26
χ_r^2	1,46	1,29	1,39	1,37	1,40	1,29
R_B	3,32	3,15	3,87	3,77	3,57	2,36
R_f	2,95	2,46	3,16	3,46	3,37	3,2

^a $\beta = \beta$ -NaREF₄ mit RE: Eu, Gd

^b Ausführliche Beschreibung s. Tabelle A.6

Tabelle A.9. Kennzahlen der Rietveld-Anpassungen für die XRDs der NaGdF₄-Vorläuferpartikel mit unterschiedlichen Na/Gd-Verhältnissen (s. Abbildung A.1).

Partikelprobe	0,0	0,1		0,2		0,4		0,5	0,6	0,7
	ort. GdF ₃	ort. GdF ₃	α	ort. GdF ₃	α	ort. GdF ₃	α	α	α	α
Phasenanteile	100,0%	85,3%	14,7%	51,3%	48,7%	11,6%	88,4%	100,0%	100,0%	100,0%
Raumgr. & Gr. ^b										
Raumgr.	P n m a	P n m a	F m -3 m	P n m a	F m -3 m	P n m a	F m -3 m			
m. Kristallitgr. / nm	2,4	2,2	2,8	2,2	2,7	2,2	2,9	2,7	2,8	2,8
Zellparameter										
a / Å	6,68004	6,68004	5,61589	6,68004	5,61589	6,68004	5,61589	5,61589	5,61589	5,61589
b / Å	6,99589	6,99589	5,61589	6,99589	5,61589	6,99589	5,61589	5,61589	5,61589	5,61589
c / Å	4,34709	4,34709	5,61589	4,34709	5,61589	4,34709	5,61589	5,61589	5,61589	5,61589
Vol. / Å ³	203,152	203,152	177,115	203,152	177,115	203,152	177,115	177,115	177,115	177,115
Z	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Refl. & Param. ^b										
<i>N_{Refl.}</i>	67	75		75		75		8	8	8
<i>P_{glob.}</i>	10	13		13		13		16	16	16
<i>P_{prof.}</i>	8	15		11		7		7	7	7
<i>P_{int.}</i>	1	0		0		0		0	1	1
R-Werte ^b										
<i>R_{wp}</i>	11,7	11,2		12,3		13,0		13,0	13,8	13,1
<i>R_{exp}</i>	10,48	10,58		11,9		12,0		12,25	13,07	12,23
χ^2_r	1,25	1,12		1,07		1,17		1,13	1,11	1,15
<i>R_B</i>	1,5	0,43	0,213	1,12	0,331	3,47	0,796	0,325	0,155	0,316
<i>R_f</i>	0,909	0,23	0,177	0,711	0,261	1,88	0,558	0,22	0,217	0,302

^a $\alpha = \alpha$ -NaGdF₄; ort. = orthorhombisch

^b Ausführliche Beschreibung s. Tabelle A.6

Tabelle A.10. Kennzahlen der Rietveld-Anpassungen für die XRDs der NaGdF₄-Vorläuferpartikel mit unterschiedlichen Na/Gd-Verhältnissen (s. Abbildung A.2).

Partikelprobe Kristallstrukt. ^a	0,8	1,0		1,2		1,4		1,6		1,8	2,0
	α	α	β	α	β	α	β	α	β	β	β
Phasenanteile	100,0%	68,7%	31,3%	56,3%	43,7%	53,2%	47,8%	25,1%	74,9%	100,0%	100,0%
Raumgr. & Gr.											
Raumgruppe	F m -3 m	F m -3 m	P -6	P -6	P -6						
mittl. K.-gr. / nm	3,0	3,0	3,8	3,0	3,6	3,0	3,7	3,1	3,9	3,9	4,0
Zellparameter											
a / Å	5,61589	5,59707	6,04632	5,59707	6,04632	5,59707	6,04632	5,59707	6,04632	6,031	6,031
b / Å	5,61589	5,59707	6,04632	5,59707	6,04632	5,59707	6,04632	5,59707	6,04632	6,031	6,031
c / Å	5,61589	5,59707	3,58983	5,59707	3,58983	5,59707	3,58983	5,59707	3,58983	3,58325	3,58325
Vol. / Å ³	177,115	175,341	113,655	175,341	113,655	175,341	113,655	175,341	113,655	112,872	112,872
Z	4	4	1	4	1	4	1	4	1	1	1
Refl. & Param. ^b											
<i>N_{Refl.}</i>	8	36		36		36		36		28	28
<i>P_{glob.}</i>	16	13		13		13		13		16	16
<i>P_{prof.}</i>	7	14		14		14		14		7	7
<i>P_{int.}</i>	1	4		0		0		0		3	1
R-Werte ^b											
<i>R_{wp}</i>	13,0	13,1		13,4		14,2		15,4		22,5	25,2
<i>R_{exp}</i>	11,91	12,37		12,73		12,82		12,91		20,65	23,98
χ_r^2	1,19	1,12		1,11		1,23		1,42		1,19	1,10
<i>R_B</i>	0,3	0,735	6,37	0,527	2,86	0,533	1,98	2,81	2,45	2,41	2,14
<i>R_f</i>	0,381	0,707	3,7	0,747	1,73	0,588	1,14	2,89	1,62	2,44	2,04

^a $\alpha = \alpha$ -NaGdF₄; $\beta = \beta$ -NaGdF₄

^b Ausführliche Beschreibung s. Tabelle A.6

Tabelle A.11. Kennzahlen der Rietveld-Anpassungen für die XRDs der Partikelproben nach dem Erhitzen von NaGdF₄-Vorläuferpartikeln mit unterschiedlichen Na/Gd-Verhältnissen (s. Abbildung A.3).

Partikelprobe Kristallstruktur ^a	0,0		0,1		0,2		0,4		0,5	
	ort. GdF ₃	ort. GdF ₃	hex. GdF ₃	ort. GdF ₃	hex. GdF ₃	ort. GdF ₃	beta	ort. GdF ₃	β	
Phasenanteile	100,0%	71,3%	28,7%	41,8%	58,2%	86,9%	13,1%	29,5%	70,5%	
Raumgr. & Gr. ^b										
Raumgruppe	P n m a	P n m a	P 63 2 2	P n m a	P 63 2 2	P n m a	P -6	P n m a	P -6	
mittl. K.-gr. / nm	4,2	6,8	12,0	7,5	12,0	9,1	51,6	8,0	46,1	
(max./min.) / nm ^c	(5,2/3,2)	(10,5/3,8)	(31,1/3,7)	(16,7/2,5)	(18,9/7,2)	(22,1/2,9)	(84,3/23,9)	(18,0/2,6)	(68,9/24,6)	
Zellparameter										
a / Å	6,61876	6,57545	6,88614	6,5595	6,8935	6,56034	6,04398	6,68876	6,04415	
b / Å	6,96653	7,03078	6,88614	7,00155	6,8935	6,91285	6,04398	6,97607	6,04415	
c / Å	4,41128	4,41952	7,07287	4,38532	7,07351	4,38164	3,59312	4,3323	3,58831	
Vol. / Å ³	203,403	204,317	290,454	201,403	291,103	198,71	113,67	202,15	113,525	
Z	4	4	6	4	6	4	1	4	1	
Refl. & Param. ^b										
<i>N_{Refl.}</i>	68	121		121		96		95		
<i>P_{glob.}</i>	12	11		11		15		15		
<i>P_{prof.}</i>	8	14		14		16		11		
<i>P_{int.}</i>	1	2		1		2		1		
R-Werte ^b										
<i>R_{wp}</i>	16,3	12,6		16,3		20,7		18,8		
<i>R_{exp}</i>	14,14	9,03		13,18		17,49		15,3		
χ^2_r	1,33	1,95		1,53		1,40		1,51		
<i>R_B</i>	2,19	3,32	4,27	4,61	4,4	2,15	2,53	9,72	3,28	
<i>R_f</i>	1,6	2,1	2,74	3,15	2,94	1,79	2,17	8,68	2,43	

^a ort. = orthorhombisch; hex. = hexagonal; $\beta = \beta$ -NaGdF₄

^b Ausführliche Beschreibung s. Tabelle A.6

^c Werte der kleinsten und größten Kristallachsen bei anisotropen Kristalliten

Tabelle A.12. Kennzahlen der Rietveld-Anpassungen für die XRDs der Partikelproben nach dem Erhitzen von NaGdF₄-Vorläuferpartikeln mit unterschiedlichen Na/Gd-Verhältnissen (s. Abbildung A.4).

Partikelprobe	0,6	0,7	0,8	1,0	2,0
Kristallstruktur ^a	β	β	β	β	β
Phasenanteile	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%
Raumgr. & Gr.					
Raumgruppe	P -6	P -6	P -6	P -6	P -6
mittl. K.-gr. / nm	36,2	17,3	10,0	13,0	12,0
(max./min.) / nm ^c	(51,7/20,9)	(19,8/16,7)	(12,7/9,4)	(17,5/12,0)	(17,5/10,7)
Zellparameter					
a / Å	6,04382	6,04446	6,04446	6,04446	6,04446
b / Å	6,04382	6,04382	6,04446	6,04446	6,04446
c / Å	3,58853	3,58833	3,58833	3,58833	3,58833
Vol. / Å ³	113,519	113,537	113,537	113,537	113,537
Z	1	1	1	1	1
Refl. & Param. ^b					
$N_{Ref.}$	28	28	28	28	28
$P_{glob.}$	16	15	15	15	15
$P_{prof.}$	9	8	8	8	8
$P_{int.}$	1	1	3	1	1
R-Werte ^b					
R_{wp}	13,4	16,6	13,5	11,8	10,9
R_{exp}	10,33	14,8	12,55	10,94	9,55
χ_r^2	1,68	1,26	1,16	1,16	1,30
R_B	3,79	3,28	1,94	1,89	1,79
R_f	3,44	2,88	1,81	1,7	1,84

^a $\beta = \beta$ -NaGdF₄

^b Ausführliche Beschreibung s. Tabelle A.6

^c Werte der kleinsten und größten Kristallachsen bei anisotropen Kristalliten

Tabelle A.13. Kennzahlen der Rietveld-Anpassungen für die XRDs der Partikelproben nach dem Erhitzen von NaGdF₄-Vorläuferpartikeln mit unterschiedlichen Na/Gd-Verhältnissen und zusätzlichem Natriumoleat und TMAF (s. Abbildung A.5).

Partikelprobe	0,5 + Na/F	0,6 + Na/F
Kristallstruktur ^a	β	β
Phasenanteile	100,0%	100,0%
Raumgr. & Gr.		
Raumgruppe	P -6	P -6
mittl. K.-gr. / nm	54,4	23,0
(max./min.) / nm ^c	(79,9/29,7)	(26,3/19,0)
Zellparameter		
a / Å	6,04284	6,04188
b / Å	6,04284	6,04188
c / Å	3,5877	3,5885
Vol. / Å ³	113,456	113,446
Z	1	1
Refl. & Param. ^b		
$N_{Ref.}$	28	28
$P_{glob.}$	15	15
$P_{prof.}$	8	9
$P_{int.}$	1	0
R-Werte ^b		
R_{wp}	13,5	15,6
R_{exp}	10,26	14,12
χ_r^2	1,73	1,22
R_B	4,16	1,97
R_f	3,53	1,95

^a $\beta = \beta$ -NaGdF₄

^b Ausführliche Beschreibung s. Tabelle A.6

^c Werte der kleinsten und größten Kristallachsen bei anisotropen Kristalliten

Tabelle A.14. Kennzahlen der Rietveld-Anpassungen für die XRDs der Eu³⁺-dotierten NaGdF₄-Partikelproben (s. Abbildung A.8).

Partikelprobe	0,5%	1,5%	3,0%	6,0%	9,0%	12,5%
Kristallstruktur ^a	β	β	β	β	β	β
Phasenanteile	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%
Raumgr. & Gr.						
Raumgruppe	P -6					
mittl. Kristallitgr. / nm	14,3	14,1	12,5	12,1	13,4	12,6
Zellparameter						
a / Å	6,06648	6,06552	6,0668	6,06671	6,06679	6,06691
b / Å	6,06648	6,06552	6,0668	6,06671	6,06679	6,06691
c / Å	3,60302	3,60317	3,60323	3,60306	3,60355	3,60456
Vol. / Å ³	114,834	114,802	114,853	114,844	114,863	114,899
Z	1	1	1	1	1	1
Refl. & Param. ^b						
$N_{Refl.}$	31	27	30	28	31	31
$P_{glob.}$	16	16	16	16	16	16
$P_{prof.}$	8	7	7	7	7	7
$P_{int.}$	0	0	0	0	0	0
R-Werte ^b						
R_{wp}	8,9	9,03	8,98	8,08	8,92	8,44
R_{exp}	6,13	7,08	6,73	5,59	6,93	5,77
χ_r^2	2,11	1,63	1,78	2,09	1,66	2,14
R_B	3,31	2,28	3,01	2,37	3,03	3,36
R_f	3,5	2,09	3,59	2,08	3,73	3,88

^a $\beta = \beta$ -NaREF₄ mit RE: Eu, Gd

^b Ausführliche Beschreibung s. Tabelle A.6

Tabellenverzeichnis

1.1. Einteilung der Seltenen Erden in drei Gruppen entsprechend dem Wachstumsverhalten von NaREF ₄ -Nanopartikeln nach Mai et al. [35].	3
4.1. Berechnete molare β -Keimanteile in den α -Vorläuferpartikelproben aus Synthesen mit verschiedenen Na/Gd-Verhältnissen.	45
A.1. Übersicht der in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien.	101
A.2. Edukte für die Synthesen der NaGdF ₄ -Vorläuferpartikel.	102
A.3. Edukte für die Synthesen weiterer α -NaREF ₄ -Vorläuferpartikel. . . .	103
A.4. Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalysen (XRF) der Vorläuferpartikel aus Synthesen mit verschiedenen molaren Na/Gd-Verhältnissen. .	106
A.5. Messwerte der molaren Eu ³⁺ -Konzentrationen der NaEuF ₄ /NaGdF ₄ -Kern/Schale-Nanopartikel (TFA-Methode: 60 min, α -Methode: 120 min) und der Eu ³⁺ -dotierten β -NaGdF ₄ Nanopartikel ermittelt aus Röntgenfluoreszenzanalysen (XRF).	116
A.6. Kennzahlen der Rietveld-Anpassung für das XRD der NaEuF ₄ -Kernpartikel (s. Abbildung 4.13).	118
A.7. Kennzahlen der Rietveld-Anpassungen für die XRDs der NaEuF ₄ /NaGdF ₄ -Kern/Schale-Partikelproben nach der α -Methode (s. Abbildung 4.16). .	119
A.8. Kennzahlen der Rietveld-Anpassungen für die XRDs der NaEuF ₄ /NaGdF ₄ -Kern/Schale-Partikelproben nach der TFA-Methode (s. Abbildung 4.19).120	
A.9. Kennzahlen der Rietveld-Anpassungen für die XRDs der NaGdF ₄ -Vorläuferpartikel mit unterschiedlichen Na/Gd-Verhältnissen (s. Abbildung A.1).	121
A.10. Kennzahlen der Rietveld-Anpassungen für die XRDs der NaGdF ₄ -Vorläuferpartikel mit unterschiedlichen Na/Gd-Verhältnissen (s. Abbildung A.2).	122
A.11. Kennzahlen der Rietveld-Anpassungen für die XRDs der Partikelproben nach dem Erhitzen von NaGdF ₄ -Vorläuferpartikeln mit unterschiedlichen Na/Gd-Verhältnissen (s. Abbildung A.3).	123

A.12. Kennzahlen der Rietveld-Anpassungen für die XRDs der Partikelproben nach dem Erhitzen von NaGdF ₄ -Vorläuferpartikeln mit unterschiedlichen Na/Gd-Verhältnissen (s. Abbildung A.4).	124
A.13. Kennzahlen der Rietveld-Anpassungen für die XRDs der Partikelproben nach dem Erhitzen von NaGdF ₄ -Vorläuferpartikeln mit unterschiedlichen Na/Gd-Verhältnissen und zusätzlichem Natriumoleat und TMAF (s. Abbildung A.5).	125
A.14. Kennzahlen der Rietveld-Anpassungen für die XRDs der Eu ³⁺ -dotierten NaGdF ₄ -Partikelproben (s. Abbildung A.8).	126

Abbildungsverzeichnis

2.1.	Modell von LaMer und Dinegar zum zeitlichen Verlauf der Monomerkonzentration bei der Bildung von Festkörperpartikeln in Lösung. (Überarbeitetes Diagramm, entnommen aus [4]).	7
2.2.	a) Diffusionskontrollierte Wachstumsgeschwindigkeit und b) kinetisch kontrollierte Wachstumsgeschwindigkeit eines Nanopartikels in Lösung in Abhängigkeit zum Radius r bei einer Übersättigung von $S = 2,5$. Partikel mit dem kritischen Partikelradius r^* zeigen kein Wachstum ($\frac{dr}{dt} = 0$).	10
2.3.	Energiediagramm von benachbarten Eu^{3+} - und Gd^{3+} -Ionen im $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}$ -Kristallgitter. Bei geringem Eu^{3+} -Dotierungsgrad kann eine effiziente Anregung der $^5\text{D}_J$ -Niveaus der Eu^{3+} -Ionen sowohl über die direkte Anregung von Eu^{3+} bei $\lambda = 394$ nm als auch durch das benachbarte Gd^{3+} -Ion bei $\lambda = 272$ nm erfolgen. Gd^{3+} wird durch ultraviolettes Licht über den $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_J$ -Übergang angeregt und kann anschließend die Energie an ein Eu^{3+} -Ion in kurzer Distanz durch Energiemigration (EM) übertragen. Das angeregte Eu^{3+} -Ion relaxiert zunächst über Gitterschwingungen strahlungslos auf die $^5\text{D}_J$ -Energieniveaus und zeigt dann die charakteristischen Linienemissionen im sichtbaren Wellenlängenbereich der $^5\text{D}_J \rightarrow ^7\text{F}_J$ -Übergänge von Eu^{3+}	15
2.4.	Eu^{3+} -Kreuzrelaxation. Angeregte Eu^{3+} -Ionen in direkter Nachbarschaft können durch wechselseitige Energietransfers (blaue Pfeile) höhere Energieniveaus entvölkern. Dies führt zu einer Abnahme der Emissionsintensität dieser Niveaus, während die rötliche Emission der dominanten $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ -Übergänge (rote Pfeile) erhalten bleibt. Bei steigender Eu^{3+} -Dotierungskonzentration wird der mittlere Abstand zwischen Eu^{3+} -Ionen immer geringer, wodurch der Effekt der Kreuzrelaxation immer stärker zunimmt.	16

- 2.5. Energiediagramm eines 2-Naphthoesäureanions als sensibilisierender Ligand an der Oberfläche von Eu^{3+} -dotierten NaGdF_4 -Nanopartikeln. Der Ligand kann über breite Absorptionsbanden im UV-Bereich in den S_1 -Zustand angeregt werden und geht anschließend in den energieärmeren T_1 -Zustand über (Intersystem crossing; ISC). Von diesem Zustand ist ein Energietransfer (FRET) auf das gebundene Eu^{3+} -Ion möglich, während ein gebundenes Gd^{3+} -Ion nicht über diesen Ligand angeregt werden kann. Somit werden durch den Einsatz von 2-Naphthoesäure als Ligand spezifisch nur Eu^{3+} -Ionen sensibilisiert. In der Abbildung sind aus Gründen der Übersicht nur die dominierenden Übergänge für die Sensibilisierung der roten Eu^{3+} -Emission eingezeichnet. 17
- 3.1. Schematischer Aufbau der Syntheseapparatur für die Herstellung von NaREF_4 -Nanopartikeln in hoch-siedenden Lösungsmitteln. 20
- 4.1. Schema des Zwei-Schritte-Syntheseverfahrens von monodispersen β - NaREF_4 -Nanopartikeln aus kristallinen Vorläuferpartikeln. 33
- 4.2. Kristallphasenanteile der Vorläuferpartikel ermittelt aus den Rietveld-Analysen der Röntgendiffraktogramme. Je nach Na/Gd-Verhältnis, das bei der Synthese der Vorläuferpartikel verwendet wurde, enthalten die synthetisierten Produkte unterschiedliche Mengen an orthorhombischen GdF_3 (schwarz), kubischen α - NaGdF_4 (rot) und hexagonalen β - NaGdF_4 (blau). Die Verbindungslinien dienen zur Veranschaulichung der Verläufe. 35
- 4.3. Mittlere Partikelgröße der einzelnen Kristallphasen in den Produkten der Vorläuferpartikel-Synthesen, die über die Rietveld-Analysen der Röntgendiffraktogramme berechnet wurden. 36
- 4.4. TEM-Bilder der Vorläuferpartikel, die ohne Natrium (a) sowie mit den molaren Na/Gd-Verhältnissen von 0,8 (b) und 2,0 (c) hergestellt wurden. 37
- 4.5. Dargestellt sind die mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF) gemessenen Na/Gd-Verhältnisse der Vorläuferpartikel (rote Punkte), aufgetragen über die in der Synthese verwendeten Na/Gd-Verhältnisse. Die durchgezogene schwarze Linie repräsentiert das in der Synthese verwendete Na/Gd-Verhältnis, während die gestrichelte schwarze Linie bei $Y = 1$ das erwartete Na/Gd-Verhältnis für β - NaGdF_4 angibt. 38

- 4.6. TEM-Bilder der Nanopartikel, die durch das 60-minütige Erhitzen der redispergierten Vorläuferpartikel auf 320 °C im zweiten Syntheseschritt (vgl. Abbildung 4.1) hergestellt wurden. Produkt (a) ist aus den GdF_3 -Vorläuferpartikeln entstanden, die ohne Natrium hergestellt wurden, während die α - NaGdF_4 - bzw. β - NaGdF_4 -Vorläuferpartikel, die mit den molaren Na/Gd-Verhältnissen von 0,8 bzw. 2,0 synthetisiert wurden (vgl. Abbildung 4.4), zu den Produkten (b) und (c) führen. 39
- 4.7. Kristallphasenanteile der Nanopartikel, die aus dem Erhitzen der redispergierten Vorläuferpartikel auf 320 °C im zweiten Syntheseschritt hervorgehen. Die Werte wurden aus den Rietveld-Anpassungen der Röntgendiffraktogramme (s. Abbildungen A.3 und A.4 im Anhang) ermittelt. Je nach Na/Gd-Verhältnis, das bei der Synthese der Vorläuferpartikel verwendet wurde, enthalten die synthetisierten Produkte unterschiedliche Mengen an orthorhombisches GdF_3 (schwarz), hexagonales GdF_3 (grün) und hexagonales β - NaGdF_4 (blau). Die Verbindungslinien dienen zur Veranschaulichung der Verläufe. 39
- 4.8. NaF- GdF_3 -Phasendiagramm modifiziert übernommen von Thoma et al. [81]. Die kubische α - NaGdF_4 -Phase (rot) besitzt eine deutliche Phasenbreite, während die hexagonale β - NaGdF_4 -Phase (blau) nur im Bereich von Na/Gd = 1 auftritt. 40
- 4.9. TEM-Bilder von β - NaGdF_4 -Nanopartikeln, die aus dem Erhitzen von α - NaGdF_4 -Vorläuferpartikeln im zweiten Syntheseschritt hervorgehen. Die α - NaGdF_4 -Vorläuferpartikel, besser beschrieben als α - $\text{Na}_x\text{GdF}_{3+x}$ -Nanopartikel, wurden mit den molaren Na/Gd-Verhältnissen 0,8 (a), 0,7 (b), 0,6 (c) und 0,5 (d) hergestellt. 41
- 4.10. Im Gegensatz zu Abbildung 4.9 (c, d) können reine β - NaGdF_4 -Nanopartikel ohne Bildung von GdF_3 -Nanopartikeln als Nebenprodukt hergestellt werden, indem die stark natriumarmen α - $\text{Na}_x\text{GdF}_{3+x}$ -Nanopartikel mit $x = 0,6$ (a) und $x = 0,5$ (b) zusammen mit zusätzlichem Natriumoleat und Tetramethylammoniumfluorid im zweiten Syntheseschritt erhitzt werden. 42

- 4.11. Normierte Größenhistogramme der β -NaGdF₄-Partikel, die aus dem Erhitzen von α -Na_xGdF_{3+x}-Vorläuferpartikeln mit verschiedenen Na/Gd-Verhältnissen und teilweise mit zusätzlicher Natrium- und Fluoridquelle (+ Na/F) im zweiten Syntheseschritt hervorgehen. Da die größeren Partikel ab 30 nm Durchmesser nicht sphärisch sind, sondern die Form von hexagonalen Prismen aufweisen, ist deren Größe als Durchmesser eines Kreises angegeben, der die gleiche Fläche wie die hexagonale Fläche des Prismas besitzt. Die mittlere Höhe dieser Prismen beträgt 20 nm (grün), 22 nm (orange) bzw. 25 nm (violett). Für jede Probe wurde aus der Gauß-Verteilung (rote Linien) die mittlere Größe und die prozentuale Standardabweichung berechnet. Alle Partikelgrößen wurden aus TEM-Bildern mit Hilfe der Software ImageJ ermittelt. 43
- 4.12. Übersichts- (a) und hochauflösende (b) TEM-Bilder der β -NaEuF₄-Kernpartikel. 46
- 4.13. Röntgendiffraktogramm der NaEuF₄-Kernpartikel. Die Messung (schwarz) wurde nach der Rietveld-Methode (rot) basierend auf der β -NaEuF₄ Kristallstruktur (ICSD-Nr.: 84046) angepasst. Die Reflexpositionen der β -Phase sind mit vertikalen, blauen Linien dargestellt. 47
- 4.14. Schema zur Synthese von Kern/Schale-Nanopartikeln mit NaEuF₄-Kernpartikeln und verschiedenen Ausgangsmaterialien für die NaGdF₄-Schale. 47
- 4.15. TEM-Bilder der Nanopartikelproben nach den angegebenen Zeiten aus der NaEuF₄/NaGdF₄-Kern/Schale-Synthese mit α -NaGdF₄-Nanopartikeln als Schalenmaterial (α -Methode). 49
- 4.16. Röntgendiffraktogramme der Nanopartikelproben, entnommen aus der NaEuF₄/NaGdF₄-Kern/Schale-Synthese mit α -NaGdF₄-Nanopartikeln als Schalenmaterial (α -Methode) nach den angegebenen Synthesenzeiten. Für jede XRD-Messung (schwarz) wurde eine Rietveld-Anpassung (rot) durchgeführt. Die vertikalen Linien zeigen die XRD-Referenzkarten für kubisches α -NaYF₄ (magenta; ICSD-Nr.: 77099) und hexagonales β -NaGdF₄ (blau; ICSD-Nr.: 415868). 50
- 4.17. α - und β -NaREF₄-Kristallphasenanteile der Nanopartikelproben aus der α -Synthese zu den angegebenen Synthesenzeiten. Die Werte wurden aus den Rietveld-Anpassungen der Röntgendiffraktogramme (s. Abbildung 4.16) ermittelt. Zur Veranschaulichung der zeitlichen Verläufe wurden Verbindungslinien zwischen Punkten hinzugefügt. 51

- 4.18. TEM-Bilder der Nanopartikelproben nach den angegebenen Zeiten aus der NaEuF₄/NaGdF₄-Kern/Schale-Synthese mit Trifluoroacetaten als Schalenmaterial (TFA-Methode). 52
- 4.19. Röntgendiffraktogramme der Nanopartikelproben, entnommen aus der NaEuF₄/NaGdF₄-Kern/Schale-Synthese mit Trifluoroacetaten als Schalenmaterial (TFA-Methode) nach den angegebenen Synthesezeiten. Für jede XRD-Messung (schwarz) wurde eine Rietveld-Anpassung (rot) durchgeführt. Die blauen, vertikalen Linien repräsentieren die XRD-Referenzkarte für hexagonales β -NaGdF₄ (ICSD-Nr.: 415868). 53
- 4.20. Größe der β -NaGdF₄-Nanokristallite bei der TFA-Methode und der α -Methode zu den angegebenen Synthesezeiten. Die Größen wurden mit Hilfe der Rietveld-Anpassungen der Röntgendiffraktogramme (s. Abbildungen 4.16 und 4.19) berechnet. Die Verbindungslinien dienen zur Veranschaulichung der zeitlichen Verläufe. 54
- 4.21. Partikelgrößenhistogramme der NaEuF₄-Kernpartikel und der Kern/Schale-Nanopartikel nach der TFA-Methode (60 min) und der α -Methode (120 min). Die Partikelgrößen und die daraus resultierenden Gauß-Kurven (rote Linien) wurden aus den TEM-Bildern der jeweiligen Nanopartikelproben mit Hilfe des Programms ImageJ ermittelt. Für jede Partikelgrößenverteilung ist der mittlere Partikeldurchmesser sowie die prozentuale Standardabweichung angegeben. 55
- 4.22. Eu³⁺-Emissionsspektren ($\lambda_{exc} = 394$ nm) von kolloidal in CHCl₃ gelösten NaEuF₄-Kernpartikel vor (rot) und nach Bildung der NaGdF₄-Schale durch die TFA-Methode (schwarz) bzw. durch die α -Methode (blau). Die Schale erhöht die Lumineszenzintensität der Kern/Schale-Nanopartikel um etwa den doppelten Wert in beiden Fällen. 56
- 4.23. Eu³⁺-Anregungsspektren ($\lambda_{em} = 615$ nm, ⁵D₀ → ⁷F₂-Übergang) der kolloidal in CHCl₃ gelösten NaEuF₄-Kernpartikel (rot) und der NaEuF₄/NaGdF₄-Kern/Schale-Nanopartikel hergestellt durch die TFA-Methode (schwarz) bzw. durch die α -Methode (blau). Im Vergleich zu den NaEuF₄-Kernpartikel wird bei den Kern/Schale-Nanopartikeln ein zusätzlicher Peak bei 272 nm (⁸S_{7/2} → ⁶I_J-Übergang des Gd³⁺) beobachtet, der durch den Energietransfer von Gd³⁺-Ionen zu Eu³⁺-Ionen auftritt. 58

- 4.24. Eu^{3+} -Emissionsspektren von kolloidalen Nanopartikellösungen bei a) direkter Anregung der Eu^{3+} -Ionen durch $\lambda_{exc} = 394$ nm und bei b) Anregung der Gd^{3+} -Ionen durch $\lambda_{exc} = 272$ nm und anschließendem Energietransfer von Gd^{3+} auf Eu^{3+} . Die Spektren sind normiert auf $\lambda = 615$ nm. Die Insets in den Spektren zeigen eine Vergrößerung des kürzeren Wellenlängenbereichs. Im Gegensatz zu den NaEuF_4 -Kernpartikeln zeigen die Spektren der Kern/Schale-Partikel Übergänge von den energetisch höher liegenden $^5\text{D}_1$ - und $^5\text{D}_2$ -Zuständen, die nur dann auftreten, wenn die Eu^{3+} -Ionen im Wirtsgitter nicht direkt benachbart sind bzw. der Eu^{3+} -Dotierungsgrad des Materials gering ist. Die Anregung über Gd^{3+} bei 272 nm (b) führt zu höheren $^5\text{D}_1$ - und $^5\text{D}_2$ -Intensitäten als die direkte Anregung von Eu^{3+} bei 394 nm (a), woraus sich schließen lässt, dass sich isolierte Eu^{3+} -Ionen in der NaGdF_4 -Schale befinden. 59
- 4.25. Eu^{3+} -Anregungsspektren von kolloidal gelösten $\text{NaEuF}_4/\text{NaGdF}_4$ -Kern/Schale-Nanopartikel synthetisiert nach der TFA-Methode (schwarz & grün) bzw. nach der α -Methode (blau & violett), gemessen bei $\lambda_{em} = 615$ nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ -Übergang; unten) und bei $\lambda_{em} = 555$ nm ($^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_2$ -Übergang; oben). Die Spektren sind normiert auf die Intensität bei $\lambda = 394$ nm. Die wesentlich höheren Anregungspeaks bei 272 nm in den $^5\text{D}_1$ -Anregungsspektren (oben) deuten darauf hin, dass isolierte Eu^{3+} -Ionen, die ausschließlich in $^5\text{D}_1$ -Anregungsspektren erfasst werden, besonders effizient über den Energietransfer von Gd^{3+} zu Eu^{3+} anregbar sind. 60
- 4.26. Intensitätsverhältnisse der integrierten Emissionspeaks bei 555 nm ($^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_2$ -Übergang) und bei 615 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ -Übergang) nach verschiedenen Zeiten des NaGdF_4 -Schalenwachstums während der TFA-Synthese (schwarz) und der α -Synthese (blau). Die Proben wurden zum einen über Gd^{3+} bei $\lambda_{exc} = 272$ nm (Kreis) und zum anderen über Eu^{3+} bei $\lambda_{exc} = 394$ nm (Dreieck) angeregt. Der Wert der reinen NaEuF_4 -Kernpartikel vor dem Schalenwachstum ist als roter Punkt markiert. Zur Veranschaulichung der Verläufe wurden Verbindungslinien hinzugefügt. Die Emissionsspektren von den Partikelproben der hier berechneten Verhältnisse sind in den Abbildungen A.10 - A.14 im Anhang dargestellt. 61

- 4.27. Eu^{3+} -Anregungsspektren von kolloidalen CHCl_3 -Lösungen der Eu^{3+} -dotierten NaGdF_4 -Nanopartikel, gemessen bei $\lambda_{em} = 615 \text{ nm}$ (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ -Übergang). Die Eu^{3+} -Ionen der dotierten Partikel können sowohl indirekt über die Gd^{3+} -Ionen bei $\lambda = 272 \text{ nm}$ als auch direkt über den ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ -Übergang des Europiums bei $\lambda = 394 \text{ nm}$ angeregt werden. Eine steigende Eu^{3+} -Konzentration führt zu einer stärkeren Lichtabsorption bei 394 nm , sodass höher Eu^{3+} -dotierte Partikel bei dieser Wellenlänge stärker angeregt werden können. 63
- 4.28. Eu^{3+} -Emissionsspektren der kolloidal gelösten Eu^{3+} -dotierten NaGdF_4 -Nanopartikel, normiert auf $\lambda = 615 \text{ nm}$. a) Direkte Anregung der Eu^{3+} -Ionen bei $\lambda_{exc} = 394 \text{ nm}$. b) Anregung der Gd^{3+} -Ionen bei $\lambda_{exc} = 272 \text{ nm}$ und anschließendem Energietransfer von Gd^{3+} auf Eu^{3+} . Mit steigender Eu^{3+} -Konzentration der Partikel werden die energetisch höher liegenden ${}^5\text{D}_1$ - und ${}^5\text{D}_2$ -Zustände zunehmend gelöscht, da sich die Abstände zwischen den Eu^{3+} -Ionen verkürzen und zunehmend Kreuzrelaxation zwischen den benachbarten Ionen auftritt (s. Kapitel 2.2). Für beide Anregungswellenlängen, $\lambda_{exc.} = 394 \text{ nm}$ (a) und $\lambda_{exc.} = 272 \text{ nm}$ (b), werden ähnliche ${}^5\text{D}_1$ - und ${}^5\text{D}_2$ -Emissionsintensitäten gemessen, woraus geschlussfolgert werden kann, dass die Eu^{3+} -Ionen gleichmäßig in den Partikeln verteilt sind. 65
- 4.29. Intensitätsverhältnisse der integrierten Emissionspeaks bei 555 nm (${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ -Übergang) und bei 615 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ -Übergang) der Eu^{3+} -dotierten NaGdF_4 -Nanopartikel in Abhängigkeit zu dem Eu^{3+} -Dotierungsgrad der Partikel. Im Gegensatz zu den Kern/Schale-Nanopartikeln (vgl. Abbildung 4.26) beobachtet man für die dotierten Partikel die gleichen Intensitätsverhältnisse für beide Anregungswellenlängen, $\lambda_{exc} = 394 \text{ nm}$ (schwarz) und $\lambda_{exc} = 272 \text{ nm}$ (rot). Der kontinuierliche Abfall der Intensitätsverhältnisse der dotierten Partikel mit steigendem Eu^{3+} -Dotierungsgrad ist durch Kreuzrelaxation benachbarter Eu^{3+} -Ionen zu erklären, wodurch die energetisch höher liegenden ${}^5\text{D}_1$ - und ${}^5\text{D}_2$ -Zustände der angeregten Eu^{3+} -Ionen gelöscht werden (s. Kapitel 2.2). Zur Veranschaulichung der Verläufe wurden Verbindungslinien zwischen den Punkten hinzugefügt. 66
- 4.30. ${}^5\text{D}_1$ -Anregungsspektren ($\lambda_{em.} = 555 \text{ nm}$) der Eu^{3+} -dotierten Nanopartikel, normiert auf $\lambda = 272 \text{ nm}$. Steigende Eu^{3+} -Konzentrationen führen zu einer stärkeren Lichtabsorption bei 394 nm und damit zu einem höheren Anregungspeak bei dieser Wellenlänge. 67

- 4.31. Intensitätsverhältnisse (rote Punkte) der integrierten Anregungspeaks bei 394 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ -Übergang von Eu^{3+}) und bei 272 nm (${}^8S_7/2 \rightarrow {}^6I_J$ -Übergänge von Gd^{3+}) aus den 5D_1 -Anregungsspektren ($\lambda_{em} = 555$ nm) der Eu^{3+} -dotierten Nanopartikel (s. Abbildung 4.30) aufgetragen gegen den Eu^{3+} -Dotierungsgrad der Partikel. Der lineare Anstieg resultiert aus der linearen Zunahme der Absorption bei 394 nm durch höhere Eu^{3+} -Konzentrationen der Partikel. Aus dem Vergleich der Intensitätsverhältnisse der dotierten Partikel mit denen der Kern/Schale-Partikel (s. Abbildung 4.25 oben) kann die mittlere Eu^{3+} -Konzentration in der NaGdF_4 -Schale bestimmt werden. 68
- 4.32. Ligandenaustauschreaktion von NaEuF_4 -Nanopartikeln und sensibilisierenden FRET-Liganden. Durch das Mischen von NaEuF_4 -Nanopartikeln und einem der folgenden FRET-Liganden a) Thenoyltrifluoroacetone (TTFA), b) 4,4,4-Trifluoro-1-(2-naphthyl)-1,3-butandion (TFNB), oder c) 2-Naphthoesäure (2-NA) in Chloroform werden die Oleat-Liganden, die nach der Synthese an der Oberfläche der NaEuF_4 -Nanopartikel gebunden sind, partiell durch die FRET-Liganden ausgetauscht. Sobald der FRET-Ligand an einem Eu^{3+} -Ion an der Partikeloberfläche gebunden ist, kann dieser Energie aus der Absorption von UV-Licht an das Eu^{3+} -Ion übertragen (FRET), welches die Energie durch Emission von rötlichem Licht wieder abgibt. 70
- 4.33. UV-Vis-Absorptionsspektren von Chloroform-Lösungen, die 0,5 mg/mL NaEuF_4 -Nanopartikel (schwarz) bzw. 0,5 mg/mL NaEuF_4 Nanopartikel und $3,17 \cdot 10^{-6}$ mol/L TTFA (rot), TFNB (grün) oder 2-NA (blau) enthalten. Neben dem stärksten Absorptionspeak von Eu^{3+} (${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ -Übergang) bei 394 nm sind zusätzliche Absorptionsbanden des jeweiligen Liganden sichtbar. 71
- 4.34. Eu^{3+} -Anregungsspektren ($\lambda_{em} = 615$ nm) der NaEuF_4 -Nanopartikel Lösung (schwarz) und Lösungen, die sowohl NaEuF_4 -Nanopartikel als auch TTFA (rot), TFNB (grün) oder 2-NA (blau) enthalten. Die neu entstandenen Eu^{3+} -Anregungsbanden sind sehr ähnlich zu den Absorptionsbanden der FRET-Liganden (s. Abbildung 4.33) und belegen den effektiven Energietransfer vom angeregten FRET-Liganden zum emittierenden Eu^{3+} 72

- 4.35. Zeitliche Messung der Eu^{3+} -Lumineszenzintensität von kolloidal in Chloroform dispergierten NaEuF_4 -Nanopartikeln, die mit Licht der Wellenlänge $\lambda_{exc} = 331$ nm bestrahlt werden. Nach dem Injizieren einer 2-Naphthoesäure-Lösung zur Partikellösung (bei ca. 60 s) findet ein Ligandenaustausch von 2-NA gegen die Oleat-Liganden an der Partikeloberfläche statt, der über die ansteigende Emissionsintensität deutlich wird. Dem zunächst schnellen Anstieg der Ligandenaustauschreaktion folgt zum späteren Zeitpunkt eine Annäherung an einen Gleichgewichtszustand. 74
- 4.36. Zeitabhängige Messungen der Emissionsintensität von NaEuF_4 -Nanopartikeln und verschiedenen 2-Naphthoesäure-Konzentrationen in Chloroform. Unabhängig von der 2-NA-Konzentration, die als 2-NA Molekül pro NaEuF_4 -Nanopartikel angegeben ist, zeigen alle Ligandenaustauschreaktionen einen ähnlichen Verlauf wie in Abbildung 4.35. Mit ansteigender 2-Naphthoesäure-Konzentration nimmt jedoch auch die Höhe der gesamten Emissionsintensität zu. 75
- 4.37. Durch die Normierung der zeitlichen Lumineszenzintensitätsmessungen von NaEuF_4 -Nanopartikeln und verschiedenen 2-Naphthoesäure-Konzentrationen (s. Abbildung 4.36) tritt deutlich hervor, dass unabhängig von der 2-Naphthoesäure-Konzentration alle Austauschreaktionen von 2-Naphthoesäure mit den Oleat-Liganden auf der Oberfläche der NaEuF_4 -Nanopartikel einen ähnlichen Verlauf aufweisen. 75
- 4.38. Messung der zeitlichen Lumineszenzintensität der mit 2-Naphthoesäure sensibilisierten NaEuF_4 -Nanopartikel nach einer Lagerung für ca. 17 Stunden im Dunkeln. Aus den konstanten Emissionsverläufen lässt sich schließen, dass die Adsorption und Desorption von 2-NA zu diesem Zeitpunkt im Gleichgewichtszustand ist. Die Emissionsintensität ist dabei abhängig von der Höhe der eingesetzten 2-Naphthoesäure-Konzentration. 76
- 4.39. Eu^{3+} -Anregungsspektren ($\lambda_{em} = 615$ nm) der kolloidal in CHCl_3 gelösten Kern/Schale-Nanopartikel vor und nach der Zugabe von 2-Naphthoesäure. Nach dem Ligandenaustausch zeigen die breiten Anregungsbanden von 2-NA im UV-Bereich (vgl. Abbildung 4.34), dass bei beiden Kern/Schale-Partikelproben Eu^{3+} -Ionen auf der Partikeloberfläche vorhanden sind. Die Kern/Schale-Partikel aus der TFA-Synthese (grün) zeigen dabei im Vergleich zu denen der α -Methode (violett) einen höheren Anteil. 78

- 4.40. Eu^{3+} -Emissionsspektren ($\lambda_{exc.} = 331 \text{ nm}$) der kolloidal in CHCl_3 gelösten Kern/Schale-Nanopartikel vor und nach der Zugabe von 2-Naphthoesäure. Auch die Emissionsintensitäten der 2-NA-sensibilisierten Kern/Schale-Nanopartikel aus der TFA-Synthese sind deutlich höher im Vergleich zu den Partikeln der α -Methode. 79
- 4.41. Eu^{3+} -Anregungsspektren ($\lambda_{em} = 615 \text{ nm}$) von kolloidal gelösten Eu^{3+} -dotierten NaGdF_4 -Nanopartikel in CHCl_3 vor und nach dem Ligandenaustausch mit 2-Naphthoesäure. Nach der Sensibilisierung treten die für 2-NA typischen Anregungsbanden im UV-Bereich ($\lambda < 350 \text{ nm}$) auf (vgl. Abbildung 4.34). 80
- 4.42. Eu^{3+} -Emissionsspektren ($\lambda_{exc.} = 331 \text{ nm}$) von kolloidal gelösten Eu^{3+} -dotierten NaGdF_4 -Nanopartikel in CHCl_3 vor und nach dem Ligandenaustausch mit 2-Naphthoesäure. Da Eu^{3+} - und Gd^{3+} -Ionen kein Licht bei $\lambda = 331 \text{ nm}$ absorbieren können, treten die typischen Eu^{3+} -Emissionspeaks erst nach der Koordination von 2-NA an der Oberfläche der dotierten Partikel auf. 80
- 4.43. Integrierte Eu^{3+} -Emissionintensitäten der Eu^{3+} -dotierten NaGdF_4 -Nanopartikel unter Anregung bei $\lambda_{exc} = 331 \text{ nm}$ nach dem Ligandenaustausch mit 2-Naphthoesäure (rote Punkte). Der Verlauf der Messpunkte zeigt, dass die Anzahl der Eu^{3+} -Ionen an der Partikeloberfläche nahezu proportional zum Dotierungsgrad der Partikel steigt. Anhand dieser Referenzkurve können über die FRET-Emissionsintensitäten der sensibilisierten $\text{NaEuF}_4/\text{NaGdF}_4$ -Kern/Schale-Nanopartikel die Eu^{3+} -Dotierungskonzentrationen an der Partikeloberfläche bestimmt werden. 81
- A.1. Röntgendiffraktogramme von Vorläuferpartikeln aus den Synthesen mit Na/Gd-Verhältnissen von 0,0 - 0,7. Für jede XRD-Messung (schwarz) wurde eine Rietveld-Anpassung (rot) durchgeführt. Die vertikalen Linien zeigen die XRD-Referenzkarten für orthorhombisches EuF_3 (schwarz; ISCD-Nr.: 95244) und kubisches α - NaGdF_4 (magenta; ISCD-Nr.: 77099). 104
- A.2. Röntgendiffraktogramme von Vorläuferpartikeln aus den Synthesen mit Na/Gd-Verhältnissen von 0,8 - 2,0. Für jede XRD-Messung (schwarz) wurde eine Rietveld-Anpassung (rot) durchgeführt. Die vertikalen Linien zeigen die XRD-Referenzkarten für kubisches α - NaGdF_4 (magenta; ISCD-Nr.: 77099) und hexagonales β - NaGdF_4 (blau; ISCD-Nr.: 415868). 105

- A.3. Röntgendiffraktogramme der Produktpartikel aus dem 2. Syntheseschritt, bei denen Vorläuferpartikel aus den Synthesen mit Na/Gd-Verhältnissen von 0,0 - 0,5 eingesetzt wurden. Für jede XRD-Messung (schwarz) wurde eine Rietveld-Anpassung (rot) durchgeführt. Die vertikalen Linien zeigen die XRD-Referenzkarten für orthorhombisches EuF_3 (schwarz; ISCD-Nr.: 95244), hexagonales SmF_3 (grün; ISCD-Nr.: 16968) und hexagonales $\beta\text{-NaGdF}_4$ (blau; ISCD-Nr.: 415868). 107
- A.4. Röntgendiffraktogramme der Produktpartikel aus dem 2. Syntheseschritt, bei denen Vorläuferpartikel aus den Synthesen mit Na/Gd-Verhältnissen von 0,6 - 2,0 eingesetzt wurden. Für jede XRD-Messung (schwarz) wurde eine Rietveld-Anpassung (rot) in der hexagonalen $\beta\text{-NaGdF}_4$ -Kristallphase (blau; ISCD-Nr.: 415868) durchgeführt. 108
- A.5. Röntgendiffraktogramme der Produktpartikel aus dem 2. Syntheseschritt, bei denen Vorläuferpartikel aus den Synthesen mit Na/Gd-Verhältnissen 0,5 und 0,6 eingesetzt wurden und zusätzlich Natriumoleat und TMAF hinzugefügt wurde. Für jede XRD-Messung (schwarz) wurde eine Rietveld-Anpassung (rot) in der hexagonalen $\beta\text{-NaGdF}_4$ -Kristallphase (blau; ISCD-Nr.: 415868) durchgeführt. 109
- A.6. Mittlere Partikelgröße und -form der NaGdF_4 -Nanopartikel, die aus dem Erhitzen der Vorläuferpartikel auf 320 °C im zweiten Syntheseschritt hervorgehen. Aus den Rietveld-Anpassungen der Röntgendiffraktogramme (s. Abbildung A.3 und A.4) wurde die mittlere Länge der Kristallite parallel und senkrecht zur kristallographischen c-Achse ermittelt. Die Form und Größe der Partikel hängt von dem Na/Gd-Verhältnis ab, das in der Synthese der kleinen $\alpha\text{-NaGdF}_4$ -Partikel eingesetzt wurde. Während Na/Gd-Verhältnisse von 0,7-0,8 zu sphärischen $\beta\text{-NaGdF}_4$ -Partikeln führen, entstehen bei geringeren Na/Gd-Verhältnissen (0,6 und 0,5) plättchenförmige $\beta\text{-NaGdF}_4$ -Partikel in der Form von hexagonalen Prismen. 109

- A.7. Synthese von NaEuF₄/NaGdF₄-Kern/Schale-Nanopartikeln unter Verwendung von α -NaGdF₄-Vorläuferpartikeln mit hohem Na/Gd-Verhältnis. Die TEM-Aufnahme (a) und das aus mehreren TEM-Bildern ermittelte Partikelgrößenhistogramm (b) zeigen, dass im Gegensatz zu der erwarteten Partikelgröße von ca. 14,5 - 15 nm (vgl. Abbildung 4.21 im Haupttext) nur Partikel mit einer durchschnittlichen Größe von 12,5 nm entstanden sind. Das Ergebnis deutet darauf hin, dass neben den NaEuF₄/NaGdF₄-Kern/Schale-Partikeln zusätzlich reine NaGdF₄-Partikel mit demselben Durchmesser entstanden sind, vermutlich weil die α -NaGdF₄-Vorläuferpartikel eine sehr hohe Nukleationsrate aufweisen. 110
- A.8. Röntgendiffraktogramme der Eu³⁺-dotierten NaGdF₄-Nanopartikel-Reihe mit angegebenen Eu³⁺-Dotierungsgrad. Die Rietveld-Anpassungen (rot) ergeben für die gezeigten XRD-Messungen (schwarz) Nanopartikelgrößen im Bereich von 12-14 nm. Alle dotierten Nanopartikel liegen als hexagonales β -NaGdF₄ (blau; ICSD-Nr.: 415868) vor. 111
- A.9. a) TEM-Bild der (12,5 %) Eu³⁺-dotierten NaGdF₄-Nanopartikel. b) Das aus mehreren TEM-Bildern ermittelte Partikelgrößenhistogramm zeigt, dass der überwiegende Anteil der Partikel eine ähnliche Größe besitzt wie die finalen Kern/Schale-Nanopartikel aus beiden oben genannten Kern/Schale-Synthesen (vgl. Abbildung 4.21). 112
- A.10. Eu³⁺-Emissionsspektren der NaEuF₄/NaGdF₄-Kern/Schale-Partikelproben nach verschiedenen Zeiten des NaGdF₄-Schalenwachstums in der α -Synthese unter Anregung der Gd³⁺-Ionen bei 272 nm und anschließendem Energietransfer von Gd³⁺ auf Eu³⁺. Die Spektren sind auf den Wert von $\lambda = 615$ nm normiert. 113
- A.11. Eu³⁺-Emissionsspektren der NaEuF₄/NaGdF₄-Kern/Schale-Partikelproben nach verschiedenen Zeiten des NaGdF₄-Schalenwachstums in der α -Synthese unter direkter Anregung der Eu³⁺-Ionen bei 394 nm. Die Spektren sind auf den Wert von $\lambda = 615$ nm normiert. 113
- A.12. Eu³⁺-Emissionsspektren der NaEuF₄/NaGdF₄-Kern/Schale-Partikelproben nach verschiedenen Zeiten des NaGdF₄-Schalenwachstums in der TFA-Synthese unter Anregung der Gd³⁺-Ionen bei 272 nm und anschließendem Energietransfer von Gd³⁺ auf Eu³⁺. Die Spektren sind auf den Wert von $\lambda = 615$ nm normiert. 114

-
- A.13. Eu^{3+} -Emissionsspektren der $\text{NaEuF}_4/\text{NaGdF}_4$ -Kern/Schale-Partikelproben nach verschiedenen Zeiten des NaGdF_4 -Schalenwachstums in der TFA-Synthese unter direkter Anregung der Eu^{3+} -Ionen bei 394 nm. Die Spektren sind auf den Wert von $\lambda = 615$ nm normiert. 114
- A.14. Eu^{3+} -Emissionsspektrum der NaEuF_4 -Kernpartikel unter direkter Anregung der Eu^{3+} -Ionen bei 394 nm. 115
- A.15. Integrierte Eu^{3+} -Emissionintensitäten der Eu^{3+} -dotierten NaGdF_4 -Nanopartikel unter Anregung bei $\lambda_{exc.} = 394$ nm. Der Graph zeigt, dass die Emissionsintensität proportional zur ansteigenden Eu^{3+} -Dotierungskonzentration zunimmt, weil die Absorption von Licht mit $\lambda = 394$ nm bei einer höheren Anzahl von Eu^{3+} -Dotierungsionen ebenfalls ansteigt (vgl. Abbildung 4.27). 115

Erklärung

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

Osnabrück, 7. Dezember 2015

Simon Dühren

Danksagung

Während meiner Studien- und Promotionszeit haben mich viele Menschen auf meinem Weg begleitet und dabei fortwährend unterstützt. All denjenigen möchte ich meinen herzlichsten Dank aussprechen! Insbesondere auf dem Weg zur Promotion standen mir folgende Personen zur Seite, bei denen ich mich im Besonderen bedanken möchte.

An erster Stelle möchte mich ich bei Herrn Prof. Dr. Markus Haase dafür bedanken, dass er mir zum einen diese Arbeit ermöglichte und zum anderen mich während meiner gesamten Promotionszeit auf freundliche und konstruktive Art unterstützt hat.

Des Weiteren danke ich Prof. Dr. Lorenz Walder für die Übernahme des Zweitgutachtens dieser Dissertationsschrift.

Ein besonderer Dank geht an Dr. Benjamin Voß, von dem ich viel im Labor lernen durfte und mit dem ich gemeinsam bis in die späten Stunden zahlreiche „Proben“ getestet, analysiert und beurteilt habe. Ebenso danke besonders Dr. Jörg Nordmann für die Hilfe in vielen praktischen und fachlichen Angelegenheiten und für die gute, gemeinsame Zeit im Büro, Labor und außerhalb.

Weiterhin danke ich dem gesamten Arbeitskreis AC1 für die große Unterstützung und vor allem für die nette und fröhliche Zeit in der Gruppe. Insbesondere danke ich Henning Eickmeier für die vielen TEM-Aufnahmen meiner Proben. Ein großer Dank geht auch an Marianne Gather-Steckhan und Kerstin Rücker für die zahlreichen XRF- bzw. TG-Messungen. Meinen Arbeitskollegen Thorben Rinkel, Christian Homann, Rolf Gerdes, Athira Naduviledathu Raj, Dr. Karsten Kömpe, Dr. Ulrich Wahlbrink danke ich für die gemeinsame Zeit und das angenehme Arbeitsklima. Anna Hodge danke ich für ihre Hilfsbereitschaft bei englischen Texten und in vielen bürokratischen Angelegenheiten. Ebenso danke ich Gertraud Strunk für ihre Hilfe bei organisatorischen Problemen.

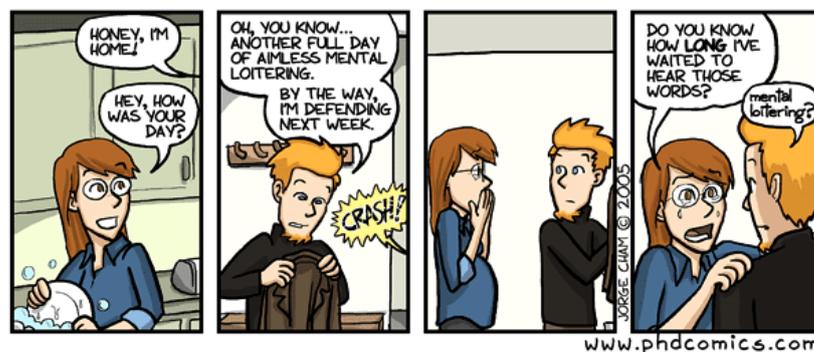
Außerdem bedanke ich mich bei meinen Masterstudenten Eugen Arent und Kristina Heimke für die produktive, gemeinsame Arbeit.

Generell möchte ich mich bei allen Mitarbeitern im Institut für Chemie neuer Materialien für die gute Zusammenarbeit bedanken.

Ein großer Dank geht natürlich auch an meine Freunde, die mir das Arbeiten durch viele schöne Momente außerhalb des Labors erleichtert haben.

Mein größter Dank gilt meiner Familie, insbesondere meiner Mutter Monika, meinem Vater Josef, meinem Bruder Peter und meiner Schwägerin Sabine, die mich vor und während der gesamten Studien- und Promotionszeit immer unterstützt haben und auch sonst immer für mich da sind. Danke!

Abschließend möchte ich mich bei meiner liebevollen Freundin Nicole Schilling bedanken, die mich in schwierigen Zeiten immer wieder motiviert und aufgemuntert hat, mir in allen Situationen zur Seite stand und bis zum Abschluss dieser Arbeit viel Geduld aufgebracht hat.



„Piled Higher and Deeper“ by Jorge Cham

www.phdcomics.com

Lebenslauf

Simon Dühren

geboren am 04.04.1987 in Osnabrück

Schulische & akademische Ausbildung

1999 – 2005	Ratsgymnasium Osnabrück Abschluss: Abitur
2005 – 2008	Universität Osnabrück Chemie/Physik Abschluss: Bachelor of Science
2009 – 2010	Stanford University Gastwissenschaftler in Prof. C.E.D. Chidsey's Gruppe
2008 – 2011	Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover Material- und Nanochemie Abschluss: Master of Science
2011 –	Universität Osnabrück Promotion im Fach Chemie unter Betreuung von Prof. Dr. M. Haase

Derzeitige Tätigkeit

seit Dez. 2011	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Chemie neuer Materialien an der Universität Osnabrück
----------------	--

Stipendien

Sept. 2009 – Juli 2010	DAAD (Deutscher Akademischer Austauschdienst) Stipendium für einen Forschungsaufenthalt als Gastwissenschaftler in der Arbeitsgruppe von Prof. C.E.D. Chidsey an der Stanford University (USA) im Rahmen der internationalen Studien- und Ausbildungspartnerschaften (ISAP)
---------------------------	---

Konferenzbeiträge

Vortrag:

Mai 2015 Bunsentagung in Bochum, Thema: „Size control of β -NaGdF₄ nanocrystals by varying the sodium content of α -Na_xGdF_{3+x} precursor particles“

Poster:

Mai 2009 Bunsentagung in Köln, Thema: „Synthese und Charakterisierung von Calciumphosphat-Nanopartikeln“

Mai 2013 Bunsentagung in Karlsruhe, Thema: „Enhanced photoluminescence of NaEuF₄ nanocrystals through ligands with broadband absorption and high extinction coefficients“

Mai 2014 Bunsentagung in Hamburg, Thema: „Monitoring the Shell-Growth of NaEuF₄/NaGdF₄ Core-Shell Nanoparticles by Utilizing Surface-Sensitive Antenna Molecules“

Publikationen

Y. W. Chen, J. D. Prange, **S. Dühnen**, Y. Park, M. Gunji, C. E. D. Chidsey and P. C. McIntyre; „Atomic layer-deposited tunnel oxide stabilizes silicon photoanodes for water oxidation“ *Nature Materials*, 10, 539-544 (2011).

A. Schaate, **S. Dühnen**, G. Platz, S. Lilienthal, A. M. Schneider and P. Behrens; „A Novel Zr-Based Porous Coordination Polymer Containing Azobenzenedicarboxylate as a Linker“ *Eur. J. Inorg. Chem.*, 5, 790-796 (2012).

J. Nordmann, B. Voß, R. Komban, K. Kömpe, A. Naduviledathu Raj, T. Rinkel, **S. Dühnen**, M. Haase; „Synthesis of β -Phase NaYF₄:Yb,Er Upconversion Nanocrystals and Nanorods by Hot-Injection of Small Particles of the α -Phase“ *Z. Phys. Chem.*, 229, 247-262 (2014).

S. Dühnen, T. Rinkel, M. Haase; „Size Control of Nearly Monodisperse β -NaGdF₄ Particles Prepared from Small α -NaGdF₄ Nanocrystals“ *Chemistry of Materials*, 27 (11), 4033-4039 (2015).

S. Dühnen, S. M. Haase; „Study on the Intermixing of Core and Shell in NaEuF₄/NaGdF₄ Core/Shell Nanocrystals“ *Chemistry of Materials*, (2015) *accepted*.

T. Rinkel, A. Naduviledathu Raj, **S. Dühnen**, M. Haase; „Synthesis of 10 nm β -NaYF₄:Yb,Er/NaYF₄ core/shell upconversion nanocrystals with ~5 nm particle cores“ *Angewandte Chemie*, (2015) *accepted*.