

Untersuchung der Keimbildung und
Fluoreszenz von
NaYF₄:Yb,Er-Nanopartikeln mit Größen
von unter 10 nm

Dissertation

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

vorgelegt von
Thorben Rinkel
Osnabrück, 16. Dezember 2015

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

Teile von Ergebnissen der vorliegenden Arbeit wurden bereits in folgenden Artikeln publiziert:

- Thorben Rinkel, Jörg Nordmann, Athira Naduviledathu Raj, Markus Haase, „Ostwald-ripening and particle size focussing of sub-10 nm NaYF₄ upconversion nanocrystals“, *Nanoscale* **2014**, **6**, 14523–14530.
- Thorben Rinkel, Athira Naduviledathu Raj, Simon Dühren, Markus Haase, „Synthesis of 10 nm β -NaYF₄:Yb,Er/NaYF₄ Core/Shell Upconversion Nanocrystals with 5 nm Particle Cores“, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, **54**, xx–xx; *Angew. Chem.* **2015**, **127**, xx–xx.

1. Gutachter: Prof. Dr. Markus Haase
Anorganische Chemie I - Funktionale Nanomaterialien
2. Gutachter: Prof. Dr. Lorenz Walder
Organische Chemie II - Molekulare Elektrochemie

Universität Osnabrück
Fachbereich Biologie/Chemie
Institut für Chemie neuer Materialien

Kurzfassung

In dieser Arbeit ist das Wachstumsverhalten von unter 10 nm großen, aufwärts-konvertierenden NaYF_4 -Nanokristallen der hexagonalen und kubischen Phase untersucht worden. Die Ostwald-Reifung solcher Partikel in Ölsäure/1-Octadecen führt zu einer Verbreiterung der Partikelgrößenverteilung, falls das Kolloid nur aus Partikeln einer Kristallphase besteht. Eine schmale Teilchengrößenverteilung tritt nur dann auf, wenn die Partikel der β -Phase in Anwesenheit eines Überschusses von Partikeln der α -Phase wachsen. Solche binären Gemische aus Partikeln der α - und β -Phase entstehen, sobald Kolloide aus Partikeln der α -Phase für eine genügend lange Zeit erhitzt werden, denn bei hohen Temperaturen nukleieren Keime der β -Phase nach einer gewissen Zeit. Weil durch die Anzahl der Keime die finale Partikelgröße des Produkts der β -Phase bestimmt wird, ist eine Kontrolle der Nukleation wichtig um die finale Partikelgröße steuern zu können. Es wird gezeigt, dass die Anzahl der Keime der β -Phase stark abhängig von der Zusammensetzung der Partikel der α -Phase ist, die als Ausgangsmaterial verwendet werden. Die α -Phase ist dafür bekannt $\text{Na}_{1-x}\text{YF}_{4-x}$ -Mischkristalle mit Zusammensetzungen von $x=0$ bis $x=4/9$ zu bilden. Bei natriumarmen Partikeln der α -Phase entstehen eine geringe Anzahl an Keimen der β -Phase, wobei Partikel der α -Phase mit einem hohen Gehalt an Natrium eine große Anzahl an Keimen bilden. Durch die Ausnutzung dieser Abhängigkeit und der dementsprechenden Modifizierung der Synthese der Partikel der α -Phase, können in Ölsäure/1-Octadecen kleine, phasenreine β - NaYF_4 :Yb,Er-Partikel mit Größen von unter 6 nm, sowohl als auch deutlich größere Partikel erhalten werden.

Weiterhin wird gezeigt, dass Mischungen von α - und β -Partikeln auch sehr gut für die Synthese von Kern/Schale-Partikeln geringer Größe geeignet sind. Durch die Reaktion von Natriumoleat, Seltenerdoleat und Ammoniumfluorid werden zunächst etwa 5 nm große β - NaYF_4 :Yb,Er-Kernpartikel gebildet, wobei ein hohes Verhältnis von Natrium- zu Seltenerdionen die Nukleation einer großen Anzahl von Keimen der β -Phase begünstigt. Anschließend wird eine etwa 2 nm dicke Schale aus β - NaYF_4 aufgewachsen, wobei 3–4 nm große α - NaYF_4 -Partikel als Vorläuferpartikel für das Schalenmaterial dienen. Im Gegensatz zu den Kernpartikeln werden diese Partikel der α -Phase jedoch mit einem geringen Verhältnis von Natrium- zu Seltenerdionen hergestellt, welches die unerwünschte Nukleation von β - NaYF_4 -Partikeln während des Schalenwachstums wirksam unterdrückt. Diese neue Methode zur Herstellung sehr kleiner aufwärtskonvertierender Kern/Schale-Nanokristalle kommt ohne zusätzliche Kodotierung der Kernpartikel aus und liefert Partikel im Gramm-Maßstab.

Abstract

In this thesis the growth behaviour of sub-10 nm NaYF_4 upconversion nanocrystals of the hexagonal β -phase and the cubic α -phase has been studied. Ostwald-ripening of such particles in oleic acid/1-octadecene solvent results in broadening of the particle size distribution if the colloid contains particles of one crystal phase only. Narrow size distributions are formed only if β -phase particles grow in the presence of an excess of α -phase particles. Such binary mixtures of α -phase and β -phase particles form intrinsically when colloids of α -phase particles are heated for sufficiently long time, because seeds of the β -phase nucleate in the solution after some time at high temperatures. Since the number of seeds determines the final size of the β -phase product, control of the nucleation is crucial for controlling the final particle size. It is shown that the number of β -phase seeds strongly depends on the composition of the α -phase known to form solid solutions $\text{Na}_{1-x}\text{YF}_{4-x}$ in the range from $x = 0$ to $x = 4/9$. Sodium-deficient α -phase particles form a negligible number of β -phase seeds whereas α -phase particles with high sodium content yield a very large number of seeds. By taking advantage of this dependence and modifying the synthesis of the α -phase particles accordingly, small phase-pure β - $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ particles with a size smaller than 6 nm can be prepared in oleic acid/1-octadecene just as well as much larger particles.

In consideration of these results, a new method is developed for preparing gram amounts of very small core/shell upconversion nanocrystals without additional codoping of the particles. First, approximately 5 nm β - $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ core particles are formed by the reaction of sodium oleate, rare-earth oleate, and ammonium fluoride, thereby making use of the fact that a high ratio of sodium to rare-earth ions promotes the nucleation of a large number of β -phase seeds. Thereafter, a 2 nm thick NaYF_4 shell is formed by using 3–4 nm particles of α - NaYF_4 as a single-source precursor for the β -phase shell material. In contrast to the core particles, however, these α -phase particles are prepared with a low ratio of sodium to rare-earth ions, which efficiently suppresses an undesired nucleation of β - NaYF_4 particles during shell growth.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Natriumseltenerdfluoride	2
1.2. Aufwärtskonversion	5
1.3. Wachstum von monodispersen Nanopartikeln	9
1.4. Ziel der Arbeit	17
2. Material und Methoden	19
2.1. Röntgenpulverdiffraktometrie	19
2.2. Transmissionselektronenmikroskopie	23
2.3. Fluoreszenzspektroskopie	25
2.4. Röntgenfluoreszenzspektroskopie	28
2.5. Syntheseverfahren	30
2.5.1. Herstellung von Seltenerdoleaten	30
2.5.2. Synthese von kubischen α -NaSEF ₄ -Vorläuferpartikeln	30
2.5.3. Synthese von hexagonalen β -NaSEF ₄ -Nanopartikeln	31
2.5.4. Herstellung von hexagonalen β -NaYF ₄ :Yb,Er/NaYF ₄ -Kern/Schale-Nanopartikeln	31
2.5.5. Verwendete Chemikalien	32
3. Kontrolle der Partikelgröße in der Synthese von NaYF₄:Yb,Er-Nanopartikeln	33
3.1. Wachstum von NaYF ₄ :Yb,Er-Nanopartikeln durch Ostwald-Reifung	33
3.2. Keimbildung von β -NaYF ₄ :Yb,Er-Partikeln: Einfluss des Natriumgehalts	40
3.3. Wachstum von undotierten NaSEF ₄ -Partikeln (SE = Y, Yb, Er)	56
4. Herstellung eines β-NaYF₄:Yb,Er/NaYF₄-Kern/Schale-Systems mit Größen ≤ 10 nm	69
4.1. Synthese von aufwärtskonvertierenden Nanopartikeln mit einer NaYF ₄ -Schale	69
4.2. Vergleich der Fluoreszenzeffizienz von β -NaYF ₄ :Yb,Er und den Kern/Schale-Partikeln	74

5. Zusammenfassung und Ausblick	77
Literatur	79
Tabellenverzeichnis	87
Abbildungsverzeichnis	89
A. Anhang	109
A.1. TEM-Aufnahmen	109
A.2. Histogramme der Partikelgrößenverteilung	110
A.3. Rietveld-Anpassungen	118
A.4. Fluoreszenzmessungen	158
A.5. Übersicht über die durchgeführten Synthesen	171
A.6. Tabelle zu den Ergebnissen der Röntgenfluoreszenz	174
A.7. Chemikalienverzeichnis	177
Danksagung	181
Lebenslauf	183
Erklärung	187

1. Einleitung

Nanomaterialien bestehen allgemein aus Strukturen oder Untereinheiten, deren Abmessungen in mindestens einer Raumrichtung eine Größe von ca. 100 nm unterschreiten.^[1] Eine Untergruppe der Nanomaterialien bilden Nanokristalle. Sie bestehen aus kristallinen Partikeln, mit Abmessungen von wenigen Nanometern. Durch diese sehr geringe Größe können diese von Makrokristallen abweichende Eigenschaften aufweisen. Bekannte Beispiele hierfür sind der Größenquantisierungseffekt^[2,3] von CdSe-Nanokristallen, deren Bandlückenenergie und Lumineszenz durch die Verringerung des Radius auf wenige Nanometer über einen weiten Spektralbereich variiert werden können.^[4,5] Die als Magnetit bekannte Substanz Fe_3O_4 erhält ab einem Durchmesser von unter 20 nm superparamagnetische Eigenschaften,^[6,7] die z.B. für die Bildung von photonischen Kristallen benutzt werden können.^[8,9] Unabhängig von diesen besonderen Effekten, entstehen nur durch die kleine Größe viele Vorteile und Anwendungsmöglichkeiten. Eines dieser Materialien ist das in dieser Arbeit behandelte $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$ welches das Phänomen der Aufwärtskonversion zeigt. Wegen seiner hohen Effizienz, ist es in dem Bereich der Aufwärtskonversion das am häufigsten untersuchte System und wird vor allem im biologischen Bereich für die Markierung, Detektierung und für bildgebende Verfahren verwendet.^[10-19] Daneben werden noch weitere Möglichkeiten in der Lasertechnik,^[20,21] für Sicherheitsmerkmale^[22-25] oder Solarzellen^[26,27] diskutiert. Die Anforderungen an solche Partikel sind dabei stets die gleichen, nämlich stabile, möglichst ungiftige Partikel, dessen Größe gezielt eingestellt und in monodisperser Form hergestellt werden können.

Obwohl das System $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$ von vielen Arbeitsgruppen untersucht worden ist, ist der Bildungsmechanismus der Nanopartikel nicht geklärt. Bisher sind einige Parameter bekannt, welche die Keimbildung der Nanokristalle beeinflussen, darunter ist das Lösungsmittelgemisch,^[28-34] die Temperatur,^[28-31] die Fluoridquelle^[35-37] und die Konzentration an Metalloleat.^[38] Durch Variation dieser Faktoren ist es möglich, unterschiedliche Partikeldurchmesser zu erhalten. Die Synthese von $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$ Partikeln mit Durchmessern unter 10 nm ist bisher jedoch, ohne den Einbau von zusätzlichen Fremdionen in das Kristallgitter, sehr schwierig. Partikelgrößen unter 10 nm sind aber insbesondere für die Markierung von Biomolekülen besonders vorteilhaft. Dementsprechend soll in dieser Arbeit der Bildungsmechanismus genauer untersucht und eine Methode entwickelt werden, um die Keimbildung und damit die finale Partikelgröße, systematisch durch einen Parameter kontrollieren zu können.

1.1. Natriumseltenerdfluoride

Die Gruppe der Seltenen Erden bilden die Elemente Scandium, Yttrium, Lanthan sowie die Lanthanoide (Ln = Ce bis Lu). Sie kommen auf der Erde etwa so häufig vor wie Kupfer.^[39] Neben den chemischen und physikalischen Eigenschaften, sind auch die Ionenradien der Seltenen Erden, hervorgerufen durch die Lanthanoidkontraktion, ähnlich. Eine der ersten NaSEF₄-Verbindungen (SE = Seltene Erden) ist 1938 bei der Herstellung von Yttriumtrifluorid durch Nowacki entdeckt worden.^[40,41] Daraus folgernd haben Thoma et al. 1963 das in Abb. 1.1 dargestellte Phasendiagramm für das NaF–YF₃-System gemessen.^[42] Es bilden sich außer Mischphasen und den binären Fluoriden, die kubische α -Hochtemperaturphase und die hexagonale β -Phase. Ein im Diagramm erkennbarer Unterschied zwischen diesen beiden Strukturen ist die Phasenbreite. Während die hexagonale β -Struktur im Bereich von 50 bis 52 % YF₃-Anteil stabil ist, kann die Zusammensetzung der kubischen α -Phase zwischen 50 und 64,5 % variieren. Die natriumärmste thermodynamisch stabile Zusammensetzung entspricht der Formel Na₅Y₉F₃₂ bzw. Na_{0,56}YF_{3,56}. Der generelle Verlauf des Phasendiagramms des Natriumyttriumfluorids ist auf die meisten Seltenen Erden übertragbar.^[43,44] Allerdings nimmt die Phasenbreite der α -Phase mit zunehmendem Radius des Lanthanoidions ab. Bei Cer, Lanthan und Scandium ist sie schließlich nicht mehr existent. Für die restlichen Elemente tritt eine Vergrößerung der kubischen Phasenbreite, zu kleineren Ionenradien hin, ein. Genauere Analysen zeigen einige Unstimmigkeiten mit den Ergebnissen in Abb. 1.1, unter anderem, dass die Phasenbreite der hexagonalen und kubischen Phase sich mit den Elementen ändert und somit nicht pauschal von einer Grenzzusammensetzung von Na₅SE₉F₃₂ ausgegangen werden kann.^[45] Wegen der in der Literatur üblichen Benutzung dieser Schreibweise für natriumarme Teilchen dieses Systems, wird der Ausdruck hier trotzdem verwendet.

Die Kristallstruktur der hexagonalen β -Phase basiert auf dem Mineral Gargarinit (NaCaLnF₆) und ist eine Variante des UCl₃-Typs.^[46,47] Die Raumgruppe ist mit $P\bar{6}$ beschrieben.^[47–49] Die Kationenplätze verlaufen säulenförmig längs der c-Achse und unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Besetzung. Der 1a-Platz ist vollständig mit Yttrium, der 2h-Platz zur Hälfte mit Natrium und der 1f-Platz statistisch je zur Hälfte mit Natrium und Yttrium besetzt.^[48] Die α -Phase kristallisiert in der CaF₂-Struktur (Fluorit) mit der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$.^[41,50] Das Calcium wird je zur Hälfte durch ein Natrium und ein Seltenerdatom ersetzt und die Gitterpositionen statistisch von beiden Elementen besetzt, während die acht Anionenplätze mit Fluorid besetzt sind. Die Symmetrie der Verbindung ist von Hund mit O_h^5 beschrieben worden.^[41,51]

Obwohl die Phasendiagramme nahelegen, dass die Herstellung von NaSEF₄-Nanokristallen für alle Seltenen Erden sehr ähnlich verlaufen sollte, ist dieses nicht der Fall. Mai et al. haben für eine Reihe von Lanthanoiden versucht das ternäre

1.1. Natriumseltenerdfluoride

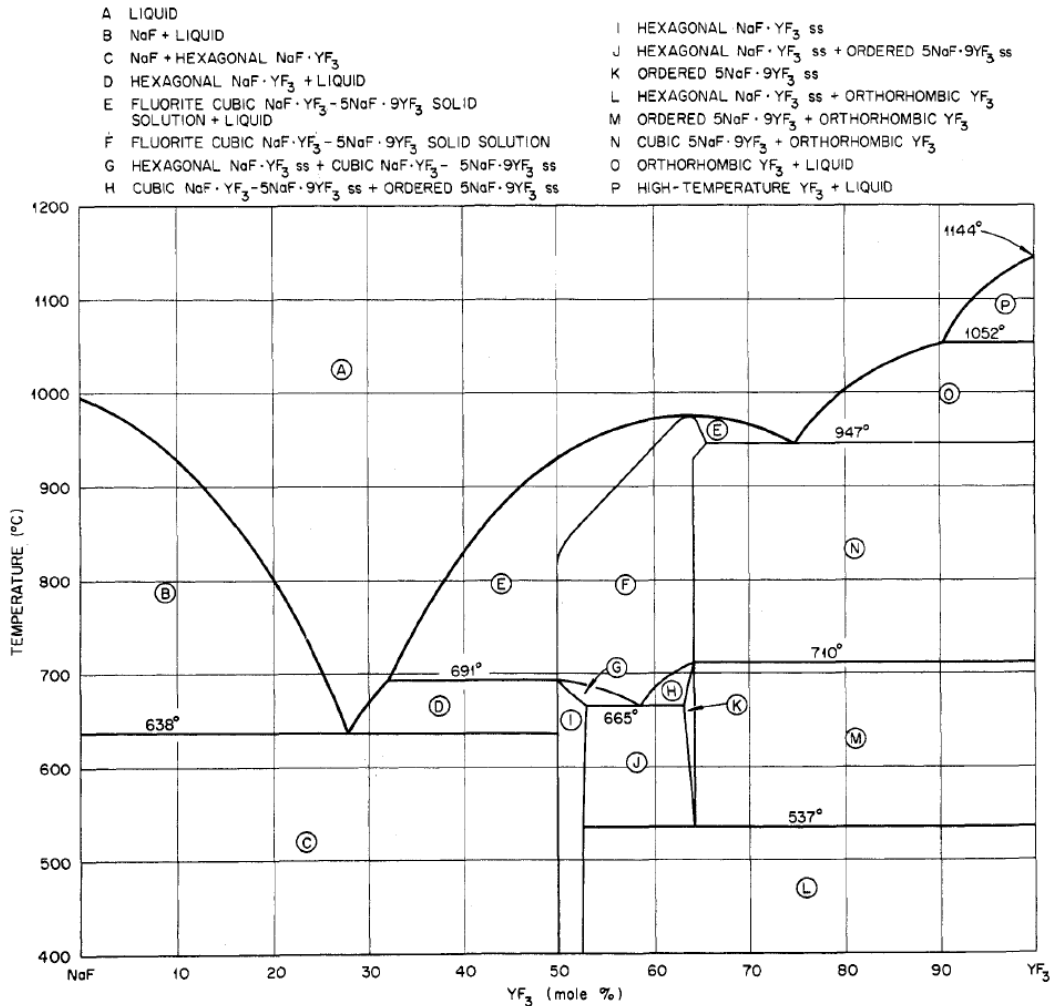


Abbildung 1.1.: Phasendiagramm von NaYF_4 mit der hexagonalen (I) und kubischen Phase (F und K). Die Phasenbreite variiert bei den Seltenen Erden in Abhängigkeit von den Ionenradien. Abbildung übernommen von Thoma et al., Abb. 1.^[42]

1. Einleitung

Produkt zu synthetisieren und haben dabei Unterschiede festgestellt.^[28] Mit Hilfe der thermischen Zersetzung von Metalltrifluoracetaten bei 270 °C sind kubische α -Partikel als Produkt entstanden. Zum Erlangen der hexagonalen Phase sind in dieser Veröffentlichung die Trifluoracetate auf 330 °C erhitzt worden. Es konnte beobachtet werden, dass bei der erhöhten Temperatur für Praseodym und Neodym statt der kubischen Phase, das Trifluorid und Natriumfluorid entstanden sind. Erst nach einigen Minuten ist die hexagonale Phase gebildet worden. Die Reihe von Samarium bis Terbium hat direkt beim Erreichen der 330 °C die Phasenumwandlung vollzogen, während die Elemente Yttrium und Erbium erst nach längeren Heizdauern und veränderten Parametern in der Synthese vollständig hexagonal werden. Die Ergebnisse führten dazu, dass die Seltenen Erden in drei Gruppen eingeteilt werden, Lanthan bis Neodym (Gruppe I), Samarium bis Terbium (Gruppe II) und Dysprosium bis Lutetium die, einschließlich Yttrium, Gruppe III bilden.

Für die Herstellung von NaSEF_4 -Nanopartikeln wurde außer der thermischen Zersetzung der Trifluoracetate^[28,38,52–57] noch die Kopräzipitation^[30,58–66] und solvothermale Methoden^[13,35,67–74] beschrieben. Bei den meisten Methoden werden ölsäurehaltige Lösungsmittelgemische verwendet und weisen als Endprodukte monodisperse Nanopartikel auf.^[13,15,19,22–25,28,30,52,53,55,58–60,63,69,75–77] Für die in dieser Arbeit verwendeten Elemente Yttrium, Ytterbium und Erbium werden in der Regel Partikelgrößen von 15–100 nm erreicht,^[15,28,75] während für die Gruppe II auch Partikelgrößen unter 10 nm erreicht werden können.^[76,78] Dieser Unterschied kann ausgenutzt werden, denn die Dotierung von Yttrium, durch z.B. Europium oder Gadolinium, führt zu einer Verkleinerung der Teilchen auf unter 10 nm.^[75,79–81] Mai et al. haben weiterhin den Verlauf der Synthese von hexagonalen β - NaSEF_4 untersucht und herausgefunden, dass vor der Bildung der finalen Partikel, die kubische Phase in der Lösung auftritt.^[52] Die Gruppe etablierte dadurch die Verwendung von kubischen Vorläuferpartikeln zur Herstellung von monodispersen β - NaSEF_4 .

1.2. Aufwärtskonversion

Die Aufwärtskonversion (upconversion, UC) ist ein nichtlinearer Effekt in der Optik, bei dem eine Substanz zwei oder mehr Photonen mit niedriger Energie absorbiert und anschließend ein Photon mit kürzerer Wellenlänge emittiert. Es handelt sich somit um einen Anti-Stokes-Mechanismus, der vor allem bei Verbindungen mit Seltenen Erden,^[28,82–85] Actinoiden^[86–88] und Übergangsmetallen^[89–91] beobachtet wurde. Unter dem Namen der Aufwärtskonversion sind mehrere Prozesse zu verstehen, die einzeln oder zusammen zur Emission des energiereicheren Photons führen.^[92] In Abb. 1.2 sind die Mechanismen und deren Effizienzen in cm^2/W angegeben. Die dargestellten Ionen, die durch Strahlung als erstes angeregt werden, sind die Sensibilisatoren. Diese übertragen ihre Energie anschließend auf ein Ion, welches als Aktivator bezeichnet wird und das kurzwelligere Photon emittiert. Das Aktivatorion kann auch aus dem gleichen Element wie der Sensibilisator bestehen.^[93]

Bei der Energietransfer-Aufwärtskonversion (ETU oder APTE) wird zuerst anhand der Absorption eines Photons durch den Aktivator, dieser in einen metastabilen Zustand gebracht. Der Vorgang kann auch durch Energieübertragung von einem Sensibilisatorion stattfinden. Mithilfe eines weiteren Sensibilisators im angeregten Zustand, kann ein zweites oder drittes Photon transferiert werden, gefolgt von der Emission. Bei der zweistufigen Absorption (ESA) ist keine Übertragung zwischen Ionen vorhanden. Einzig die Absorption von Photonen durch ein einzelnes Ion führt zu der Aufwärtskonversion. Zwei weitere Prozesse, die kooperative Sensibilisierung und die kooperative Lumineszenz, weisen einige Ähnlichkeiten zu der Energietransfer-Aufwärtskonversion auf. Die Übertragung auf den Aktivator verläuft jedoch simultan. Von den vorher erwähnten Mechanismen müssen die Frequenzverdopplung (SHG) und die Zwei-Photonen-Absorption (TPA) unterschieden werden, bei denen kein oder nur ein angeregter Zustand für die Emission benötigt wird.^[94,95] Während Auzel alle sechs Mechanismen in Abb. 1.2 zur Aufwärtskonversion zählt, gibt es einige Veröffentlichungen welche die SHG und TPA, wegen des Fehlens metastabiler Energieniveaus als intermediär besetzte Zwischenzustände, ausschließen.^[65,96]

Die am häufigsten auftretenden Mechanismen bei lanthanoidhaltigen Systemen sind dabei die Energietransfer-Aufwärtskonversion, die zweistufige Absorption und die kooperativen Effekte.^[93] Wichtige Voraussetzung hierfür ist die Existenz von langlebigen Zwischenzuständen bei den eingesetzten Ionen, welche Niveaus mit ähnlichen Energiedifferenzen besitzen sollten. Das Wirtsgitter beeinflusst die Umgebung und die Anordnung der Sensibilisatoren und Aktivatoren. Für eine effiziente Aufwärtskonversion sollte das Wirtsgitter eine geringe Phononenenergie aufweisen, damit die beitragenden Energieniveaus eine hohe Lebensdauer besitzen.^[96] Weitere Beachtung muss bei der Dotierung mit Seltenen Erden deren Konzentration zuteil werden. Die Absorptionsstärke dieser Elemente ist wegen den Laporte-verbotenen

1. Einleitung

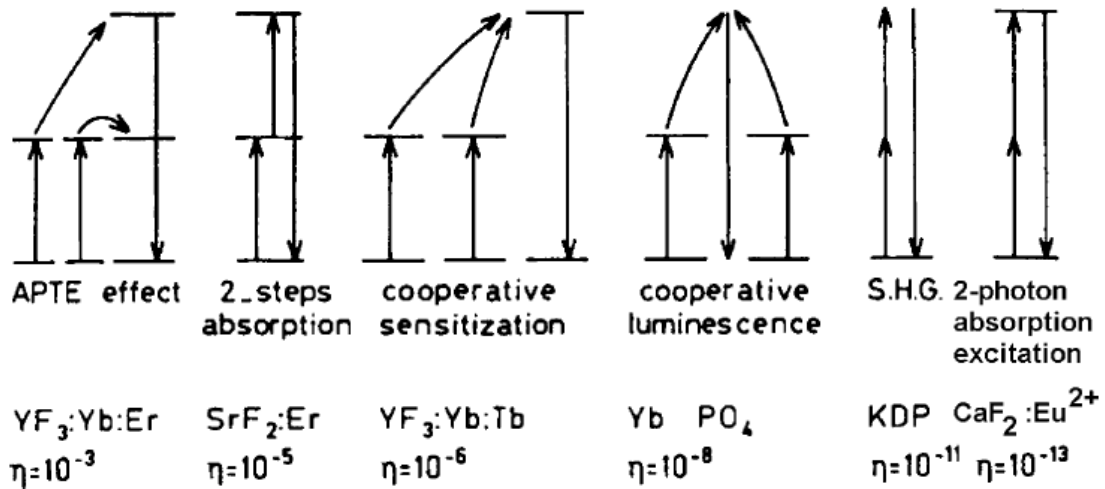


Abbildung 1.2.: Schemata für Zwei-Photonen-Aufwärtskonversionsprozesse für Lanthanoid-dotierte Kristalle mit Angaben von Beispielen und der jeweiligen Quantenausbeute in cm^2/W . Dargestellt von links nach rechts: Energietransfer-Aufwärtskonversion (APTE oder ETU = energy transfer upconversion), zweistufige Absorption (ESA = excited state absorption), kooperative Sensibilisierung, kooperative Lumineszenz, Frequenzverdopplung (SHG = second harmonic generation) und Zwei-Photonen-Absorption (TPA = two photon absorption excitation). Die Abbildung ist übernommen von Auzel, Abb. 3.^[92]

4f–4f-Übergängen sehr gering.^[17] Die Erhöhung der Konzentration kann jedoch zu Kreuzrelaxation (Cross-Relaxation) führen, d. h. zwischen den Ionen wird Energie strahlungslos übertragen, was die Quantenausbeute reduziert. Um höhere Quantenausbeuten zu erhalten, werden die Materialien stattdessen mit Sensibilisatoren, die eine höhere Absorptionsstärke besitzen, kodotiert.

Das am meisten untersuchte und effizienteste Material im Bereich der Aufwärtskonversion ist das NaYF₄, dotiert mit Yb³⁺ und Er³⁺.^[47,97,98] Fluoride sind allgemein bevorzugte Wirtsgitter für aufwärtskonvertierende Materialien, denn diese besitzen eine geringere Phononenenergie als Oxide, sind aber chemisch stabiler als Verbindungen der schwereren Halogenide.^[96] Bei dem System ist zu beachten, dass nach Krämer et al. die Intensität der hexagonalen gegenüber der kubischen α -Phase um das 4,4-fache höher ist.^[47] Vorteilhaft ist außerdem die hohe Sättigungsgrenze die das Dotierungssystem Yb, Er besitzt.^[98] Wegen den sehr ähnlichen Radien von Yttrium und den Lanthanoiden, ist es ein sehr gutes Wirtsmaterial zum defektfreien Einbau von Ionen der Seltenen Erden als Dotierung. Unabhängig davon gibt

es vor allem im Bereich der Nanopartikel Effekte, die zu einer Schwächung der Aufwärtskonversion führen. Krämer hat zum Beispiel beobachtet, dass die Verunreinigung durch geringe Mengen an Sauerstoff, die Lumineszenz des Makrokristalls um das 3- bis 5-fache verringert.^[47] Dieses wird durch die höhere Phononenrelaxation durch den eingebauten Sauerstoff verursacht. Ein weiteres Problem, welches zur Verringerung der Effizienz führt, sind Liganden an der Oberfläche der Partikel, die NH₂- oder OH-Gruppen besitzen. Bei ausreichend hohen Dotierungsgraden, kann es zu Energieübertragungen zwischen benachbarten Ionen kommen, sodass die Energie bis zur Partikeloberfläche transportiert wird. Dort kommt es, wegen den hochenergetischen Schwingungsmoden der funktionellen Gruppen des Liganden, zur Löschung durch Multiphononenrelaxation.^[96] Um das zu verhindern wird eine Schale, in der Regel aus dem undotierten Wirtsgittermaterial, um den Kern gewachsen.^[99,100]

In Abb. 1.3 ist der Mechanismus der Aufwärtskonversion für NaYF₄:Yb,Er schematisch dargestellt. Mehrere Yb³⁺-Ionen absorbieren im Bereich von 978 nm Photonen und werden vom ²F_{7/2} Grundzustand in das ²F_{5/2} Energieniveau angeregt. Es kann dann zu einem Energietransfer von einem Ytterbiumion auf das ⁴I_{11/2} Niveau des Erbiums kommen. Durch die Übertragung von insgesamt zwei Photonen ist eine Emission von grünen (²H_{11/2}) und roten (⁴F_{9/2}) Photonen möglich. Letztlich ist auch ein Dreiphotonenprozess realisierbar, der ein Elektron auf das ⁴G_{11/2} Energieniveau anhebt und zu blauer Fluoreszenz führt. Im rechten Teil der Abb 1.3 ist der Mechanismus für das Yb, Tm dotierte System abgebildet. Der Ablauf ist ähnlich zu der beschriebenen Yb,Er-Dotierung und es ist gut zu erkennen, dass durch Übertragung der Energie von vier angeregten Yb³⁺-Zuständen auf ein Tm³⁺-Ion blaue Emission beobachtet werden kann.

1. Einleitung

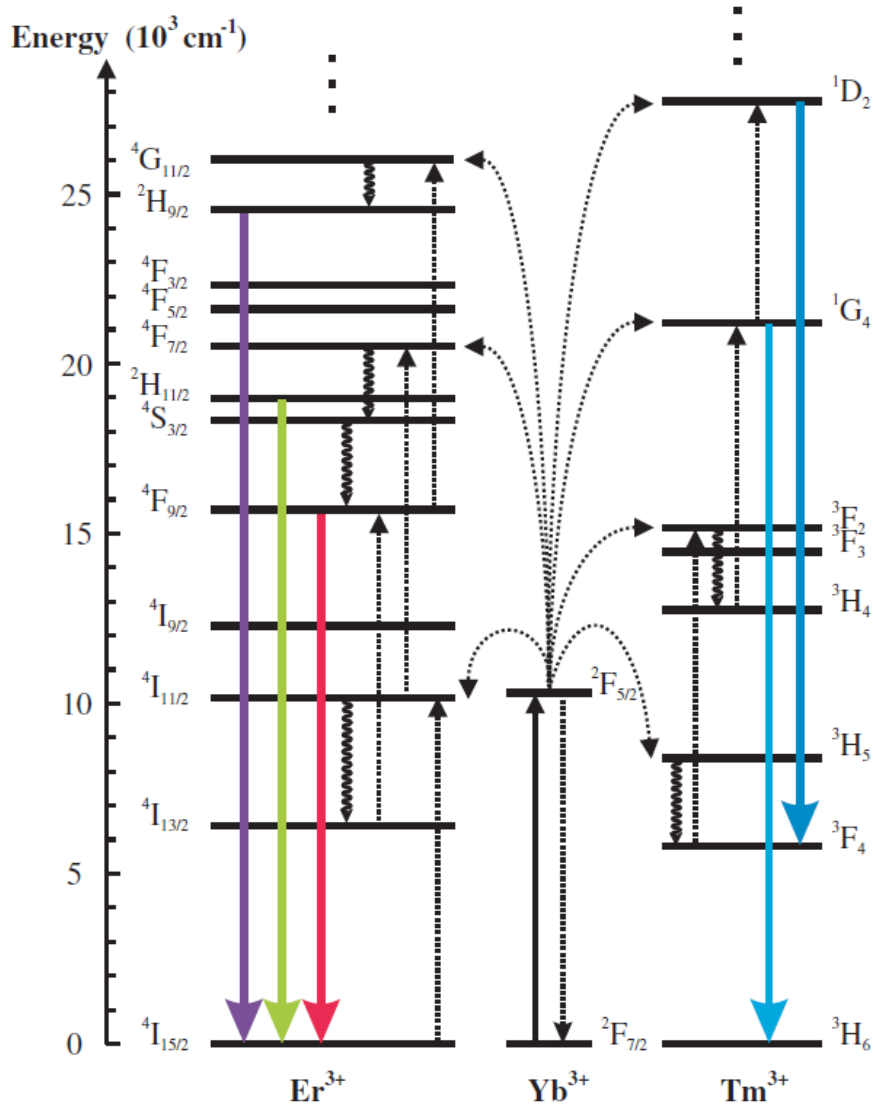


Abbildung 1.3.: Energieniveauschema der Zwei- und Dreiphotonenprozesse der Aufwärtskonversion bei Yb^{3+} , Er^{3+} - (links) und Yb^{3+} , Tm^{3+} -dotierten (rechts) Systemen. Die Pfeile stellen nichtstrahlende (\rightarrow) und strahlende (\rightarrow) Energietransfers, sowie Multiphononenrelaxationen (\rightsquigarrow) dar. Die Darstellung ist Suyver, Abb. 2, entnommen.^[65]

1.3. Wachstum von monodispersen Nanopartikeln

Für die Anwendung von Nanopartikeln ist es in der Regel gewollt, dass diese eine enge Teilchengrößenverteilung besitzen, sodass Partikel die gleichen physikalischen Eigenschaften haben. Beispielhaft dafür sind die biologischen Anwendungen des in dieser Arbeit verwendeten Systems der aufwärtskonvertierenden β -NaYF₄:Yb,Er-Nanopartikel, welche zur Aufklärung des Wassertransports in Pflanzen verwendet wurden.^[101] Für solche Untersuchungen muss das Material eine geringe Größe aufweisen um durch enge Kanäle transportiert zu werden, sodass eine breite Teilchengrößenverteilung Untersuchungen zur maximal aufnehmbaren Partikelgröße

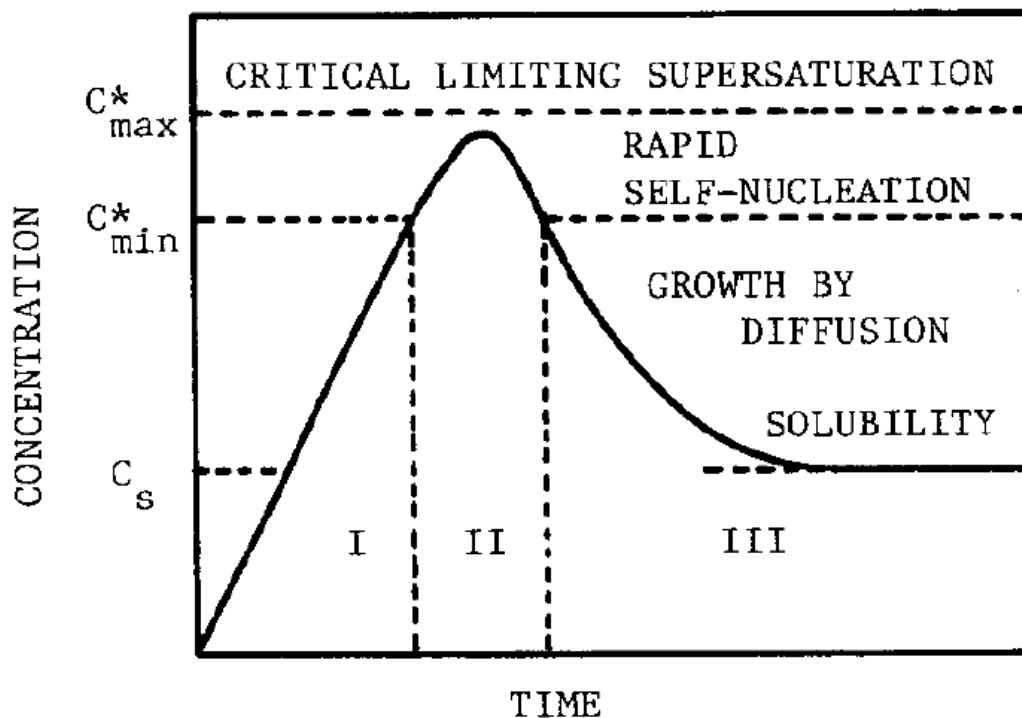


Abbildung 1.4.: Darstellung zur Entstehung von monodispersen Nanopartikeln nach dem LaMer-Modell in Abhängigkeit von der Zeit t und der Monomerkonzentration c (Sugimoto, Abb. 1a).^[102]

behindert.

Die theoretischen Grundlagen der allgemeinen Keimbildung, die notwendig für eine enge Teilchengrößenverteilung (Monodispersität) einer Probe sind, wurden von LaMer und Dinegar 1950 anhand von Schwefel-Kolloiden (in Ethanol/Wasser-Gemischen) geklärt.^[103] Die Entstehung der Partikel ist in drei Phasen eingeteilt,

1. Einleitung

welche in Abb. 1.4 dargestellt sind. In Phase I wird die Konzentration c an Monomer in Lösung z.B. durch das langsame Zersetzen von einer Vorstufe bis zu einer kritischen Keimbildungskonzentration (c_{min}^*) erhöht. Hat die Konzentration diesen Wert erreicht, beginnt Phase II und die Monomere beginnen Keime zu bilden. Trotz des Verbrauchs von Monomer durch die Nukleation, steigt die gesamte Monomerkonzentration zunächst noch an, bis durch die Keimbildung, aber auch durch das Wachstum der bereits gebildeten Keime, mehr Monomer aufgenommen als durch die Edukte freigesetzt wird. Das Resultat ist ein Abfall bis auf c_{min}^* , wo die Nukleation stoppt und reines Wachstum der Keime stattfindet (Phase III). Die Gesamtkonzentration der Monomere fällt durch das weitere Partikelwachstum bis auf die Löslichkeitskonzentration c_0 ab, bei der das Gleichgewicht zwischen der Lösung und dem makrokristallinen Niederschlag des Materials eingestellt ist. Ist die Nukleationsgeschwindigkeit der Lösung nicht hoch genug, verbleibt die Monomerkonzentration längere Zeit zwischen der kritischen Keimbildungskonzentration c_{min}^* und c_{max}^* . Die Nukleation und das Wachstum finden dann gleichzeitig statt und die Größe der entstehenden Partikel wird stark abhängig von dem Zeitpunkt ihrer Bildung in Phase II. In diesem Fall führt die Reaktion zu einer breiten Teilchengrößenverteilung. Ist die Nukleationsgeschwindigkeit sehr hoch, werden in Phase II die Monomere sehr schnell durch die Bildung von Keimen verbraucht und die Phase II ist entsprechend kurz. Wenn die Wachstumsgeschwindigkeit gleichzeitig niedrig ist, verändert sich die Größe der Keime in der kurzen Zeitspanne von Phase II kaum. Unter diesen Bedingungen haben alle Keime am Ende von Phase II ähnliche Größen. Das Wachstum der Keime findet dann fast ausschließlich in Phase III statt, also getrennt von Phase II. Das Fazit der LaMer-Theorie ist demnach, dass das Wachstum und die Nukleation der Partikel in Lösung getrennt werden muss, um monodisperse Proben zu erhalten.

Der Grund warum die Nukleation in Phase II auftritt, obwohl schon vorher Übersättigungsbedingungen herrschen, wird auf eine Energiebarriere für die Keimbildung zurückgeführt. Diese existiert, weil nach LaMer eine homogene, also staub- und keimfreie, Lösung vorliegt und diese eigenständig einen Wechsel zur heterogenen Lösung vollziehen muss.^[103,104] Diese Energiebarriere erschließt sich aus der Gibbs-Enthalpie ΔG für die Bildung eines sphärischen Keims. Die Gibbs-Enthalpie setzt sich aus einem Oberflächenterm ΔG_O und einem Volumenterm ΔG_{Vol} , wie in Gl. 1.1 angegeben, zusammen.

$$(1.1) \quad \Delta G = \Delta G_O + \Delta G_{Vol}$$

In Abb. 1.5 sind die einzelnen Bestandteile und die resultierende Gibbs-Enthalpie für die Bildung sphärischer Keime dargestellt. ΔG_{Vol} ist dabei beschrieben durch $-\frac{RT \ln S}{V_m}$ mit der Gaskonstanten R , der absoluten Temperatur T , dem Übersättigungsgrad S und dem Molvolumen V_m . Dieser Anteil führt dementsprechend zu einer Verringerung der freien Gibbs-Enthalpie. Zu erkennen ist, dass die Stabilität der

1.3. Wachstum von monodispersen Nanopartikeln

Partikel, bzw. der Keime, von dem Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis abhängig ist. Wird die freie Enthalpie gegen den Radius aufgetragen, erhält man am kritischen

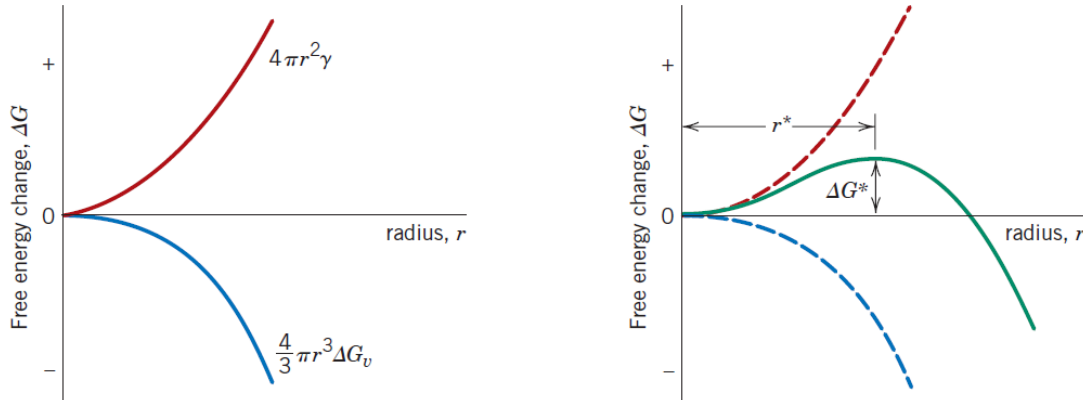


Abbildung 1.5.: Graphische Darstellung des Oberflächen- und Volumenterms (links) und die daraus resultierende Kurve der Gibbs-Energie. Aufgetragen ist die Änderung der freien Gibbs-Energie gegen den Radius der gebildeten Keime. Im Diagramm sind zusätzlich die kritische Gibbs-Energie ΔG^* (hier: ΔG_c) und der kritische Keimbildungsradius r^* (hier: r_c) angegeben. Die Abbildung ist entnommen von Callister, Abb. 10.2.^[105]

Keimbildungsradius r_c ein Maximum von ΔG . Durch Ableiten und Nullsetzen kann mit der Gibbs-Enthalpie der kritische Keimbildungsradius bestimmt werden (siehe Gleichung 1.2).^[104] Mit der spezifischen Oberflächenenergie γ , der Gaskonstante R , der absoluten Temperatur T , dem Molvolumen V_m und dem Übersättigungsgrad $S = \frac{c}{c_0}$ ^[106] ergibt sich:

$$(1.2) \quad r_c = \frac{2\gamma V_m}{RT \ln S}$$

Der kritische Radius gibt die Minimalgröße eines Kristallisationskeimes in der Lösung an, der gerade noch in die Monomere zerfallen kann.^[104] Durch das Einsetzen von r_c in die Formel der Gibbs-Enthalpie, kann die kritische freie Enthalpie ΔG_c beschrieben werden. Diese gibt die minimal notwendige Energie an, die für die Bildung eines stabilen Keimes erforderlich ist (Gl. 1.3).

$$(1.3) \quad \begin{aligned} \Delta G &= 4\pi r^2\gamma - \frac{4}{3}\pi r^3 \frac{RT \ln S}{V_m} \\ \Rightarrow \Delta G_c &= \frac{16\pi\gamma^3 V_m^2}{3(RT \ln S)^2} \end{aligned}$$

1. Einleitung

ΔG_c wird verwendet um die Keimbildungsgeschwindigkeit, welche die Änderung der Keimanzahl dN pro Zeiteinheit dt ist, beschreiben zu können. Dazu werden die vorher bestimmten Variablen in eine Arrhenius-Gleichung eingesetzt, aus der Gl. 1.4

$$(1.4) \quad \frac{dN}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_c}{k_B T}\right) = A \cdot \exp\left(\frac{16\pi\gamma^3 V_m^2}{3k_B^3 T^3 N_A (\ln S)^2}\right)$$

mit der Avogadro-Konstante N_A , der Boltzmann-Konstante k_B und einem präexponentiellen Faktor A folgt. Die Gleichung zeigt, dass die Keimbildungsgeschwindigkeit $\frac{dN}{dt}$ stark von der Übersättigung S abhängt. Ein Anstieg der Übersättigung führt also zu einem sehr schnellen Anstieg der Anzahl N der Keime.

Ist die Bildung neuer Keime abgeschlossen und die Monomerkonzentration unter c_{min}^* gefallen, folgt das Wachstum der Partikel. Zu beachten ist nun, dass der kritische Radius r_c nach Gl. 1.2 stark von der Übersättigung S und damit von der Monomerkonzentration abhängt. Solange dabei die Monomerkonzentration in Lösung so groß ist, dass der kritische Radius kleiner als alle Partikel der Verteilung ist, wachsen alle Partikel der Partikelgrößenverteilung. Erst wenn der Übersättigungsgrad S so stark gefallen ist, dass r_c innerhalb der Verteilung liegt, lösen sich Partikel mit einem geringeren Radius als r_c auf und die dadurch abgegebenen Monomere werden von den Partikeln mit $r > r_c$ aufgenommen (Wachstum). Dieser Prozess wird Ostwald-Reifung genannt und basiert auf der Beobachtung von Wilhelm Ostwald, bezüglich des Löslichkeitsverhaltens von Quecksilberoxid in Abhängigkeit von der Korngröße.^[107] Die mathematische Beschreibung des Wachstums nach diesem Mechanismus wurde zeitgleich durch Lifshitz, Slyozov und Wagner ausgearbeitet und wird deshalb LSW-Theorie genannt.^[108,109] Aus der LSW-Theorie erhält man folgenden, später auch von Sugimoto^[102] verwendeten Ausdruck für die Wachstums- bzw. Auflösungs-geschwindigkeit eines Partikels mit dem Radius r :

$$(1.5) \quad \dot{r} = \frac{2\gamma c_0 V_m^2}{\nu r RT} \frac{kD}{kr + D} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{r}\right)$$

Neben den Konstanten der Diffusion D und der ablaufenden Reaktion k , ist auch ein stöchiometrische Faktor ν eingeführt worden. Dieser Faktor ist für vollständig undissoziierte oder im Überschuss vorliegende Stoffe gleich 1.^[109]

Es ist nun möglich das Wachstum, also die Änderung des Radius mit der Zeit, zu berechnen. Dafür werden zwei Grenzfälle betrachtet. Erstens, wenn $kr \gg D$, die Diffusionskonstante gegenüber kr also vernachlässigt werden kann, formt sich Gl. 1.5 zu folgendem Term um.

$$(1.6) \quad \dot{r} = \frac{K_D}{r} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{r}\right)$$

mit $K_D = \frac{2\gamma c_0 V_m^2 D}{\nu RT}$

1.3. Wachstum von monodispersen Nanopartikeln

Das Wachstum ist diffusionskontrolliert. Für den zweiten Grenzfall wird die Bedingung $kr \ll D$ betrachtet. Dieses entspricht einem kinetisch kontrollierten Austausch des Monomers zwischen Oberfläche und Lösung und führt zu Gl. 1.7.

$$(1.7) \quad \dot{r} = K_R \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{r} \right)$$

mit $K_R = \frac{2\gamma c_0 V_m^2 k}{\nu RT}$

Somit kann die allgemeine Wachstumsgeschwindigkeit für beide Grenzfälle beschrieben werden und es ist zu erkennen, dass der Partikelradius eines einzelnen Partikels so lange wächst, bis ein Gleichgewicht zwischen der Monomerkonzentration in Lösung und des Partikels eingestellt ist. Der Radius bei dem $\dot{r} = 0$ ist der kritische Radius (r_c) der, wie beschrieben, im Gleichgewicht mit der Lösung liegt. Nach Sugimoto erhält man für die Standardabweichung Δr , für K_D und K_R , mit dem mittleren Partikelradius \bar{r} , zwei unterschiedliche Ausdrücke (Gl. 1.8).^[102]

$$(1.8) \quad \frac{\Delta r_D}{dt} \cong \frac{K_D \Delta r}{\bar{r}^2} \left(\frac{2}{\bar{r}^2} - \frac{1}{r_c} \right)$$

$$\frac{\Delta r_R}{dt} \cong \frac{K_R \Delta r}{\bar{r}^2}$$

Für die kinetisch kontrollierte Reaktion ist die Änderung der Standardabweichung Δr nach der Zeit t immer positiv, d. h. kleine Partikel wachsen stets langsamer als größere. Folglich wird die Teilchengrößenverteilung stets breiter. Im Falle des diffusionskontrollierten Wachstums kommt es dabei für Werte von $\bar{r} \geq 2r_c$ zu einer negativen Steigung, d. h. kleinere Partikel wachsen schneller als Größere. Die Folge ist eine Fokussierung der Teilchengrößenverteilung, wie in Abb. 1.6 gezeigt.

Durch den Verbrauch an Monomer und gemäß Gl. 1.2 erhöht sich der kritische Radius. Für eine Fokussierung der Teilchengrößenverteilung sollte r_c jedoch kleiner als die durchschnittliche Größe der Partikel sein. Ist dieses nicht der Fall, geben die Keime mit kleinerem Radius als r_c Monomer ab, bis zur vollständigen Auflösung. Die größeren Teilchen dagegen wachsen weiter, was zu einer Verbreiterung der Größenverteilung führt.^[111] Nach hinreichend langem Wachstum erhält man nach LSW-Theorie, wie in Abb. 1.7 wiedergegeben, breite Teilchengrößenverteilungen. Dies kann dadurch verhindert werden, dass die Monomerkonzentration, durch stetige homogene Zugabe oder Freisetzung von Monomer, auf einen hohen Wert gehalten wird.^[111,112]

In der LSW-Theorie werden einige Annahmen und Vereinfachungen benutzt, wie z. B. die als konstant angenommenen spezifischen Oberflächenenergie γ und der Entwicklung einer Exponentialfunktion durch die Taylorreihe gemäß $e^x = \sum \frac{x^n}{n!} = 1 + x + \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{6} + \dots$ bei der Herleitung zu Gl. 1.5. Die Exponentialfunktion wird

1. Einleitung

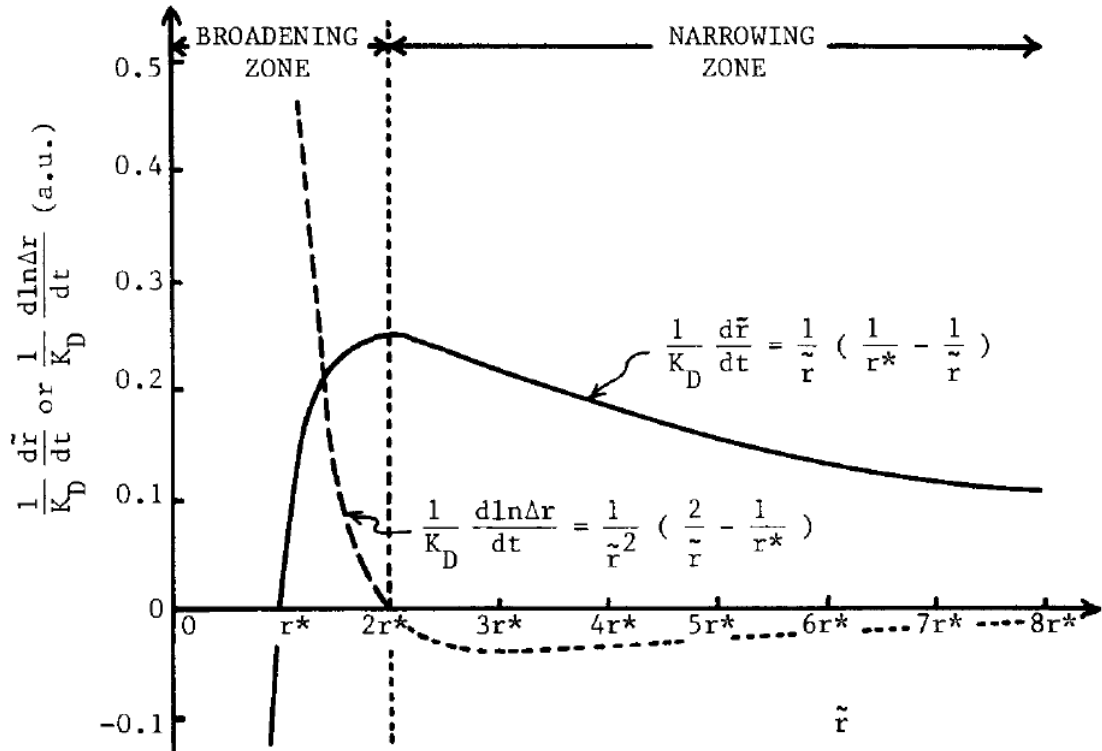


Abbildung 1.6.: Darstellung des diffusionskontrollierten Wachstums in Abhängigkeit von r . Eine Verbreiterung der Teilchengrößenverteilung erfolgt für $\bar{r} \leq 2r_c$, während eine Fokussierung für alle Werte oberhalb des doppelten kritischen Radius auftritt. Angegeben sind der kritische Radius r^* (hier: r_c), der mittlere Partikelradius \bar{r} und die Standardabweichung Δr . Entnommen Sugimoto, Abb. 3.^[102]

dabei durch eine unendlich lange Potenzreihe dargestellt, diese kann wegen den kleinen Werten von x aber nach den ersten Gliedern abgebrochen werden.^[113] Wegen diesen Annahmen und Vereinfachungen ist die LSW-Theorie nur für sphärische Partikel mit Größen oberhalb von $7 \cdot 10^{-7}$ cm gültig.^[104,109,114] Demnach sind diese Berechnungen nicht für Nanopartikel geeignet, sind aber von Talapin et al. dementsprechend erweitert worden (Gl. 1.9, k_g : Geschwindigkeitskonstante der Fokussierung, a : Übertragungskonstante).^[115]

$$(1.9) \quad \frac{dr}{dt} = V_m D c_0 \left[\frac{S - \exp\left(\frac{2\gamma V_m}{rRT}\right)}{r + \frac{D}{k_g} \exp\left(\alpha \frac{2\gamma V_m}{rRT}\right)} \right]$$

Weitere numerische Berechnungen wurden neben Talapin von Dagtepe und Voß durchgeführt.^[106,115,116] Dagtepe et al. haben das Wachstum von bimodalen Teil-

1.3. Wachstum von monodispersen Nanopartikeln

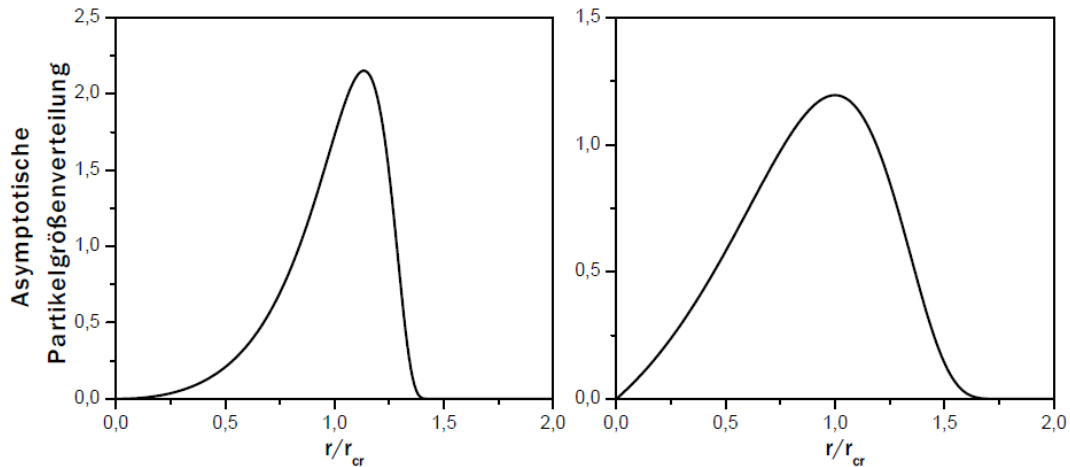


Abbildung 1.7.: Partikelgrößenverteilung für rein diffusionskontrollierter (links) und kinetisch kontrollierter Reaktion (rechts) in Abhängigkeit vom Radius nach langen Reaktionszeiten. Entnommen Voß, Abb. 2.3.^[110]

chengrößenverteilungen, d.h. einer Lösung die aus einer Fraktion kleiner und einer zweiten Fraktion größerer Partikel besteht, untersucht.^[116] Bei Voß ist das Wachstum von Kolloiden, bestehend aus Partikeln mit zwei unterschiedlichen Kristallphasen, beobachtet und berechnet worden.^[106] Voß konnte anhand von NaEuF_4 zeigen, dass bei einem Gemisch aus α - und β -Phase, die kubischen α -Partikel als Monomerreservoir dienen und es dadurch zu einem Wachstum und Fokussierung der hexagonalen β -Partikel kommt (Abb. 1.8).

1. Einleitung

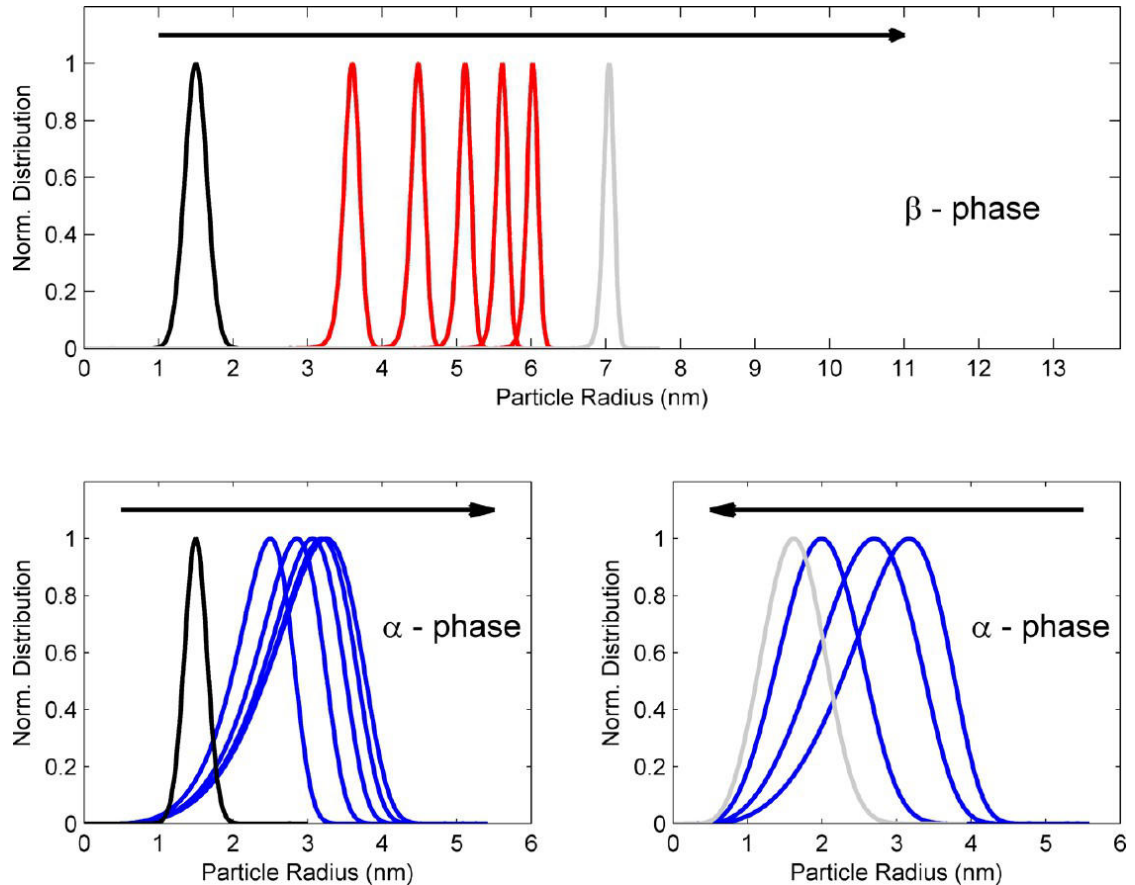


Abbildung 1.8.: Dargestellt ist die numerische Simulation der zeitlichen Änderung eines Gemischs bestehend aus NaEuF_4 der α - und β -Phase im Verhältnis 99 : 1. Oben: Fokussierung der Teilchengrößenverteilung und Änderung des Partikelradius der β -Phase nach unterschiedlichen Zeitpunkten. Unten: zeitliche Änderung des Partikelradius und der Teilchengrößenverteilung der kubischen α -Phase in den Wachstumsphasen II (links) und III (rechts) nach LaMer. Die Daten wurden alle normiert, die schwarze Kurve zeigt die erste Messung, die graue Kurve die letzte Messung an. Die Pfeile deuten die zeitliche Abfolge der Messungen an. Entnommen Voß, Abb. 2.^[106]

1.4. Ziel der Arbeit

Für viele Anwendungen von $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ -Nanopartikeln ist es notwendig, die Größe der Teilchen exakt einstellen zu können und die Teilchengrößenverteilung dabei schmal zu halten. Es sind zwar schon einige Untersuchungen bezüglich der Größenkontrolle dieses Systems gemacht worden, diese sind aber größtenteils auf den Größenbereich von über 10 nm beschränkt. Ziel dieser Arbeit war deshalb ein Verfahren zu entwickeln, monodisperse $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ -Partikel mit mittleren Größen deutlich unter 10 nm zu synthetisieren. Insbesondere sollten die Syntheseparameter identifiziert werden, die bei den heute etablierten Verfahren die mittlere Größe auf hohe Werte von typischerweise 15 bis 20 nm beschränken. Desweiteren sollen die optischen Eigenschaften solch kleiner Partikel untersucht, sowie eine Methode zur Umhüllung der Partikel gefunden werden, da kleine Nanokristalle ohne Hülle bekanntermaßen generell geringe Quantenausbeuten aufweisen.

2. Material und Methoden

2.1. Röntgenpulverdiffraktometrie

Für die Charakterisierung der hergestellten Proben wurde die Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) als eine der Hauptuntersuchungsmethoden genutzt. Hierbei wird Röntgenstrahlung winkelabhängig auf die Probe geleitet und die austretende Strahlung detektiert. Die Röntgenstrahlung wird gemäß Bragg-Bedingung an den Netzebenen der kristallinen Probe gebeugt und anhand dessen nicht nur die Kristallstruktur der Substanz ermittelt, sondern auch mit Hilfe der sogenannten Rietveld-Verfeinerung die durchschnittliche Kristallitgröße bestimmt. Detaillierte Beschreibungen zu den unterschiedlichen Aufbauten, sowie der Theorie und dessen Berechnungen, sind in der Literatur beschrieben.^[117,118] In dieser Arbeit wurde das Gerät X'Pert PRO von PANalytical (40 A, 40 kV) mit einer Kupferanode und einer Bragg-Brentano-Geometrie benutzt. Die Proben werden als Pulver in einem Stahlteiler oder auf einer Siliziumscheibe präpariert und mit einer Schrittweite von $0,0334^\circ$ und einer Gesamtdauer von drei Stunden gemessen. Die Instrumentenverbreiterung ist anhand von makrokristallinem Y_2O_3 ermittelt worden.

Die Bestimmung der Partikelgröße wird mittels Rietveld-Anpassung durchgeführt. Ein Beispiel für eine Messung und deren Anpassung ist in Abb. 2.1 dargestellt. Die roten Punkte im Hintergrund spiegeln das gemessene Diffraktogramm wider, während die durch die Punkte verlaufende schwarze Linie die Rietveld-Anpassung darstellt. Das Residuum ist unter den beiden Kurven abgebildet und gibt die Abweichung zwischen Messung und Anpassung wieder. Die in diesem Beispiel der Referenzkarte vom kubischen α - $NaYF_4$ entnommenen Positionen und Intensitäten der Röntgenreflexe sind als vertikale Linien dargestellt. Die Bestimmung des Materials kann einfachheitshalber über das Abgleichen der Reflexlagen und -intensitäten mit solchen Referenzkarten durchgeführt werden, in diesem Falle digital mit dem Programm X'Pert HighScore Plus (Version November 2004, PANalytical). Für die Rietveld-Anpassung werden Referenzdaten aus der Datenbank der ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) in das Programm FullProf (Version Juli 2011. LLB, Juan Rodriguez Carvajal, Saclay Frankreich)^[119] übertragen. Basis aller Rietveld-Anpassungen waren die ICSD-Karten der kubischen (ICSD: 77099) und der hexagonalen (ICSD: 51916) Phase von $NaYF_4$.

Ausgehend von den zuvor bestimmten Kristallstrukturen, kann im Rahmen

2. Material und Methoden

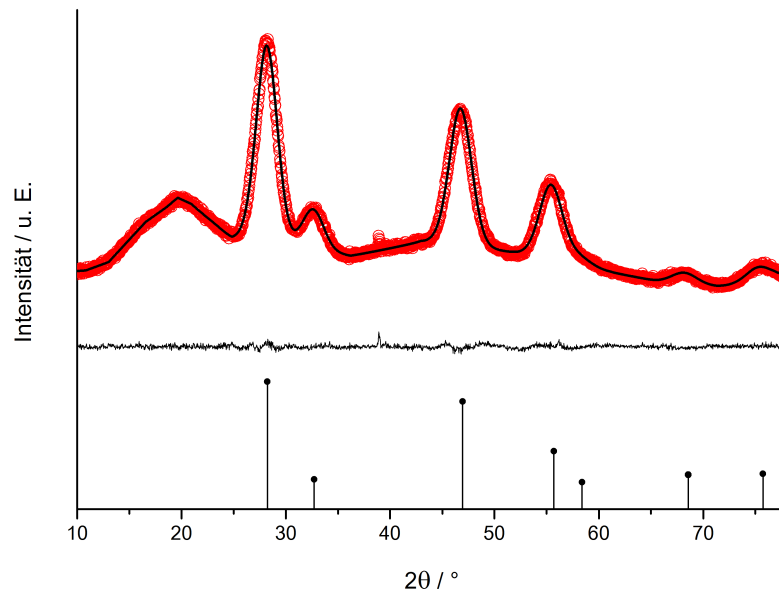


Abbildung 2.1.: Darstellung einer Rietveld-Anpassung anhand von kubischem α - $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$, hergestellt mit einem Na-Oleat : SE-Oleat : NH_4F -Verhältnis von 2,5 : 1 : 4 in Ölsäure/1-Octadecene bei 200 °C. Das Diffraktogramm ist als Punkte (rot), die Rietveld-Anpassung als schwarze Kurve dargestellt. Die Linie unter der Kurve stellt das Residuum dar. Die vertikalen Linien bilden die Reflexlagen und -intensitäten der Referenzkarte von NaYF_4 ab (kubische α -Phase, ICSD: 77099).

2.1. Röntgenpulverdiffraktometrie

der Rietveld-Anpassung auch die Kristallitgröße bestimmt werden. Je größer der Partikeldurchmesser dabei ist, desto schmaler sind die Reflexe im Diffraktogramm. Hierbei ist zu beachten, dass es sich um einen Durchschnittswert handelt. Bei Messungen mit mehreren Kristallphasen wird über den Intensitätsanteil der jeweiligen Phasen dessen Anteil in Prozent berechnet. Die für die Rietveld-Anpassung und dessen Bewertung der Güte wichtigen Parameter sind am Ende dieser Arbeit

Tabelle 2.1.: Übersicht über die Daten zur Rietveld-Anpassung von Abb. 2.1

Probenname	TR-199_1
Material	NaYF ₄ :Yb,Er
Phase	α
Raumgruppe	FM-3M
\varnothing Kristallitgröße in nm bzgl. (010)x(001)	3,2
a (Å)	5,51(29)
c (Å)	5,51(29)
V (Å ³)	167,54
Anzahl an Reflexen	11
Global r.p.	20
Profile r.p.	7
Int. affect. r.p.	0
R_p^a	9,43
R_{wp}^b	7,87
R_{exp}^c	5,62
X^2^d	1,97
R_f^e	1,43
Bragg R Faktor ^f	1,51

im Anhang angegeben. Exemplarisch sind in Tab. 2.1 die ermittelten Daten für die Anpassung des Diffraktogramms aus Abb. 2.1 angegeben. Neben den allgemeinen Angaben zur Kristallstruktur und angepassten Parametern (r.p. = refined parameter), sind die R-Faktoren aufgeführt. Diese stehen für die Verlässlichkeit der Daten des Modells und werden unterschiedlich berechnet. Für eine genaue Beschreibung des Rietveld-Verfahrens sei hier nochmal auf die zuvor erwähnte

^a R_p = Profilmfaktor

^b R_{wp} = gewichteter Faktor

^c R_{exp} = erwarteter Faktor, ist gleich dem bestmöglichen R_{wp}

^d X^2 = Güte der Anpassung, ist gleich der Abweichung von R_{wp} zu R_{exp}

^e R_f = kristallographischer Formfaktor

^f R_B = intensitätsbezogener Faktor

2. Material und Methoden

Literatur verwiesen.^[117–120]

In dem bereits gezeigten XRD in Abb. 2.1, sowie in den später in der Arbeit angegebenen Diffraktogrammen, ist ein breiter Reflex im Bereich von $15\text{--}25^\circ 2\Theta$ zu erkennen. Dieser Reflex kann Natriumoleat und/oder Seltenerdoleat zugeordnet werden, welches in den Proben zusätzlich vorhanden ist, z.B. gebunden an der Oberfläche der Nanopartikel. Als Vergleich ist in Abb. 2.2 Yttriumoleat und Natriumoleat in Ölsäure gelöst und der nach Fällung erhaltene Niederschlag gemessen worden. Zusätzlich wurde kommerziell erhältliches Na-Oleat-Pulver gemessen. Zu erkennen sind die Unterschiede zwischen dem kommerziellen Pulver, welches mehrere scharfe Reflexe im Diffraktogramm aufweist, und dem aus Ölsäure erhaltenen Niederschlag, der einen breiten Reflex im Bereich um $20^\circ 2\Theta$ aufweist. Man erkennt die Übereinstimmung.

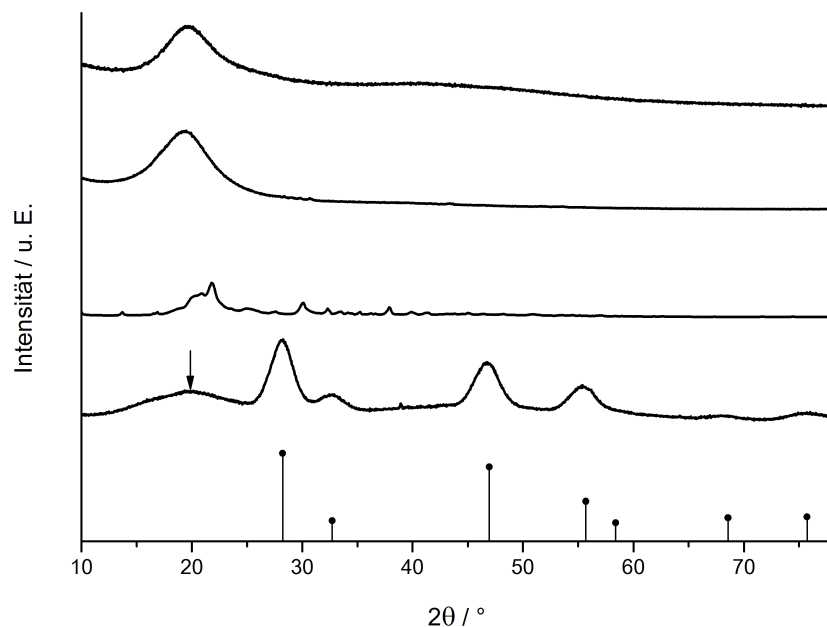


Abbildung 2.2.: Nachweis über die Herkunft des sogenannten „Oleat-Reflexes“. Die Position des Peaks ist mittels Pfeil angezeigt. Dargestellt sind die Röntgenpulverdiffraktogramme für (von unten nach oben) α -NaYF₄:Yb,Er, kommerzielles Natriumoleat als Pulver und aus Ölsäure gefällter Form, sowie Yttriumoleat. Die vertikalen Linien bilden die Daten der Referenzkarte von NaYF₄ ab (kubische α -Phase, ICSD: 77099).

2.2. Transmissionselektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wird zur bildlichen Darstellung der Nanokristalle für die Auswertung der Teilchengrößenverteilung und unterstützend zum Pulverröntgendiffraktometer verwendet. Prinzipiell ist das TEM wie ein Lichtmikroskop mit Lichtquelle, Linsen etc. aufgebaut, unterscheidet sich aber wegen der Verwendung von Elektronenstrahlung bei den Einzelkomponenten in der Komplexität.^[121] In dieser Arbeit wurde mit dem JEM-2100-Transmissionselektronenmikroskop der Firma JEOL gearbeitet, dessen Strahlungsquelle eine LaB₆-Kathode ist. Die austretenden Elektronen werden mit 200 kV beschleunigt und durch ein Linsensystem aus elektrischen Spulen auf die Probe fokussiert. Für die Bildgebung wichtig ist der Kontrast zwischen Probe und Untergrund, welcher durch Absorption, Phasenverschiebung, Streuung sowie Beugung der Elektronen auftritt. Die im folgenden zu sehenden Aufnahmen sind alle im Hellfeldmodus aufgenommen, d.h. im Gegensatz zu der Dunkelfeldabbildung können die Kontrastblende nur die nicht oder wenig gestreuten Elektronen passieren. Die Detektion erfolgt im Anschluss durch eine CCD-Kamera (Charge-Coupled Device).^[122]

Zur Präparation wird die Probe in Hexan gelöst, verdünnt und auf ein 3 mm großes, mit Kohlenstoff beschichtetes Kupfergitter getropft. Das Lösungsmittel wird an Luft verdampft und der Probeträger staubfrei im Exikator aufbewahrt. Neben

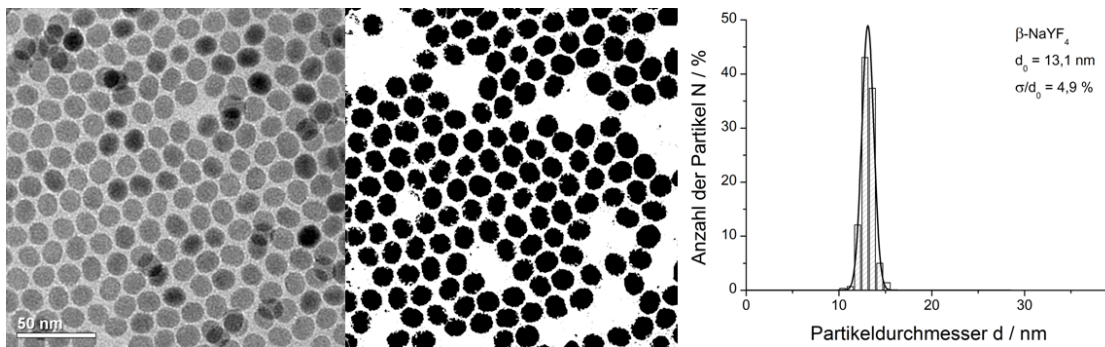


Abbildung 2.3.: Erstellung eines Histogramms der Teilchengrößenverteilung am Beispiel einer NaYF₄-Probe. Abgebildet sind das verwendete TEM-Bild (links), das mit ImageJ ermittelte Schwarz-Weiß-Bild (mitte) und die finale Größenverteilung (rechts) unter Angabe der mittleren Teilchengröße d_0 und der relativen Standardabweichung σ/d_0 .

der reinen Abbildung der Proben, werden die TEM-Bilder auch zur Bestätigung der berechneten Partikelgröße aus der Rietveld-Anpassung der Röntgenpulverdiffraktogramme und der Bestimmung der Teilchengrößenverteilung benutzt. Das Verfahren zur Bestimmung der Dispersität der Probe ist bildhaft in Abb. 2.3 gezeigt.

2. Material und Methoden

Im ersten Schritt werden die Partikel mittels des Programmes ImageJ^[123] gezählt, dazu wird zunächst ein Schwarz-Weiß-Bild (siehe Abb. 2.3, mitte) erstellt und daraus die Flächen der einzelnen Partikel bestimmt. Zu beachten ist, dass bei kleinen Partikeln der Kontrast zwischen Hintergrund und Substanz zu gering und die Methode über das Schwarz-Weiß-Bild nicht möglich ist. Diese Teilchen werden dann mit dem gleichen Programm manuell ausgewertet und deren Fläche berechnet. Die Bestimmung der Monodispersität über die Fläche wird genutzt, um die Nanopartikel untereinander, trotz teilweise unterschiedlichen Morphologien, vergleichen zu können. Die Anzahl der ausgewerteten Partikel hat dabei mindestens 100 zu betragen, um eine statistische Aussage treffen zu können. Die Ergebnisse werden dann im Histogramm (Abb. 2.3, rechts) als Säulendiagramm aufgetragen und per Gaußkurve angepasst. Diese Anpassung ergibt die mittlere Teilchengröße $2 \bar{r}$ (hier: d_0) im Maximum der Verteilung, die Standardabweichung σ von diesem Mittelwert sowie den üblicherweise in % angegebenen Quotienten $\sigma/2\bar{r}$, der die relative Standardabweichung beschreibt.

2.3. Fluoreszenzspektroskopie

Um die Effizienz der Aufwärtskonversion der β -NaYF₄:Yb,Er-Nanopartikel zu bestimmen, wird die Fluoreszenzspektroskopie verwendet. Benutzt wurde hierbei das Fluorolog³-Spektrometer der Firma Jobin Yvon (jetzt Horiba) in Kombination mit einem 978 nm Diodenlaser (Changchun New Industries, Dauerstrichbetrieb) mit Strahlkollimator als Anregungsquelle. Der Detektor ist ein Sekundärelektronenvervielfacher (R928 von Hamamatsu) mit spektraler Empfindlichkeit von 190 bis 860 nm. Alle Emissionsspektren wurden bezüglich der wellenlängenabhängigen Empfindlichkeit des Detektors und der Transmission des Emissionsmonochromators korrigiert. Zum Messen wird die Probe als Pulver in einem Objektträger mit einer Vertiefung von mindestens 1 mm präpariert und in die Probenhalterung mit einem Winkel von 45° zum Laserstrahl justiert. Die Detektion der Fluoreszenz erfolgt somit im rechten Winkel.

Die Fluoreszenzspektroskopie wurde eingesetzt, um die Aufwärtskonversions-

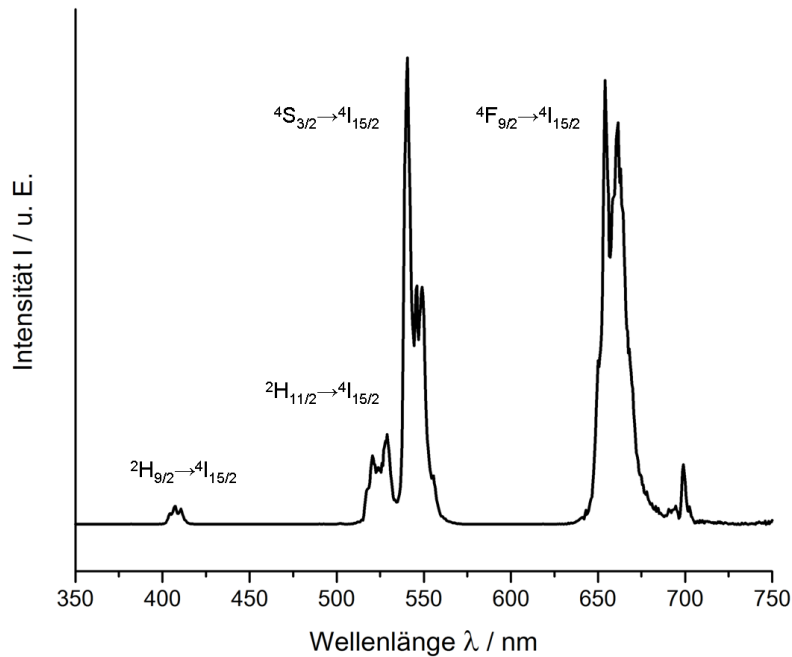


Abbildung 2.4.: Fluoreszenzmessung von makrokristallinen, aufwärtskonvertierenden und mit Yb³⁺, Er³⁺-dotierten β -NaYF₄-Partikeln. Im Spektrum angegeben sind die jeweiligen Er³⁺-Übergänge die zu den Peaks gehören.

emission der β -NaYF₄:Yb,Er-Partikel zu bestimmen und die Intensität der Emission mit der eines makrokristallinen aufwärtskonvertierenden Materials zu vergleichen.

2. Material und Methoden

Als Beispiel einer Fluoreszenzmessung der Aufwärtskonversion wird in Abb. 2.4 das Spektrum von makrokristallinem β -NaYF₄:Yb,Er, unter Anregung bei 978 nm, gezeigt. Zu erkennen sind die in Abb. 1.3 dargestellten Übergänge im blauen ($^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$), grünen ($^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ und $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) und roten ($^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) Spektralbereich. Wegen der geringen Intensität des Dreiphotonenprozesses im blauen Bereich werden für die weiteren Betrachtungen nur die beiden Zweiphotonenprozesse beachtet. Die Auswertung der Spektren verläuft nach den üblichen Annahmen,^[82] nach denen, bei geringen Anregungsdichten des Lasers, die Emissionsintensität der hier betrachteten Aufwärtskonversion gemäß Gl. 2.1 beschrieben werden kann.

$$(2.1) \quad \begin{aligned} I_{Em} &= \alpha \cdot I_{Anr}^2 \\ \log(I_{Em}) &= 2 \cdot \log(I_{Anr}) + \log(\alpha) \end{aligned}$$

Um die Effizienz α der Aufwärtskonversion zu berechnen, werden die Proben bei unterschiedlichen Laserleistungen (siehe Tab. 2.2) angeregt. Die Intensität der so erhaltenen roten und grünen Übergänge werden integriert und doppelt-logarithmisch gegen die Leistungsdichte des Lasers aufgetragen. Durch die Punkte wird dann eine Gerade mit einer Steigung von 2 gelegt und dessen Achsenabschnitt (α) bestimmt. Die Anpassung an eine Gerade mit der Steigung 2 dient zur Überprüfung, ob

Tabelle 2.2.: Am Laser eingestellte Stromstärken und die erhaltenen Laserleistungen für die Fluoreszenzmessungen von aufwärtskonvertierenden Nanopartikeln. Die Laserleistung bezieht sich auf die belichtete Fläche von 0,25 cm².

Eingestellte Stromstärke (A)	Laserleistung (W/0,25 cm ²)
0,96	0,53
1,23	0,77
1,49	1,01
2,10	1,55
2,72	2,08

die hohe Anregungsdichte die aufwärtskonvertierenden Partikel in die Sättigung getrieben hat. Nach Suyver^[82] ist die erhaltene Emissionsintensität linear abhängig von der Anregungsdichte (siehe Gl. 2.2) und die Steigung geht demnach von 2 auf 0 über.

$$(2.2) \quad \begin{aligned} I_{Em} &= I_{Anr}^{Sat} \\ \log(I_{Em}) &= \log(I_{Anr}^{Sat}) + \log(\alpha) \end{aligned}$$

In dieser Arbeit wird statt der Quantenausbeute die Effizienz in Relation zu einer Referenzprobe gemessen. Um die Fluoreszenzmessungen der Proben zu vergleichen,

2.3. Fluoreszenzspektroskopie

wird deshalb bei jeder Messung makrokristallines β -NaYF₄:Yb,Er, hergestellt von Dr. Benjamin Herden von der Fachhochschule Münster, als Referenz mitgemessen. Die im Verlauf dieser Arbeit genannten Effizienzen der Aufwärtskonversion der Nanopartikel beziehen sich immer auf diese Referenz, welche als 100 % angesehen wird. Wegen der teilweise hohen Intensitäten der Lumineszenz müssen Filter mit einer optischen Dichte von 1 bzw. 2 verwendet werden, um den Detektor nicht in die Sättigung zu treiben. Dies ist vor allem beim Referenzmaterial wichtig, dessen Signal sogar mit einer resultierenden optischen Dichte von 3 gedämpft werden muss. Der Intensitätsverlust wird entsprechend der Werte für die Filter (Tab. 2.3) herausgerechnet.

Tabelle 2.3.: Einfluss der optischen Dichte von Filtern auf die gemessene Intensität bei Fluoreszenzmessungen.

Optische Dichte	Verringerung der Intensität (%)
1	91,58
2	99,16
3	99,93

2.4. Röntgenfluoreszenzspektroskopie

Zur Bestimmung des Gehalts an Natrium und Seltenen Erden in den hergestellten NaSEF₄-Partikeln wird die Röntgenfluoreszenzspektroskopie (XRF) mit dem Axios-Spektrometer der Firma PANalytical durchgeführt. Die Probe wird mit polychromatischer Röntgenstrahlung bestrahlt, wodurch einzelne Elektronen aus der Hülle der Atome in der Probe entfernt werden (Ionisation). Die bei der Ionisation entstandene Elektronenlücke wird durch Übergänge eines Elektrons aus einer höheren Schale aufgefüllt. Der Energieunterschied der beiden Schalen wird dabei als elektromagnetische Strahlung abgegeben, die bei Beteiligung von Elektronen der K- und L-Schale im Röntgenbereich liegt. Infolgedessen besteht das erhaltene Röntgenspektrum aus charakteristischen, sowie aufgrund der unterschiedlich liegenden Energieniveaus, elementspezifischen Linien. Als Beispiel für die Nomenklatur der Übergänge soll die K_α-Linie dienen. Der Buchstabe gibt die Schale an, in welcher die Fehlstelle entstanden ist und das α weist daraufhin, dass das Loch von einem Elektron der nächsthöheren Schale aufgefüllt wird. Die Linie ist wegen der Feinstrukturaufspaltung in zwei Linien, K_{α1} und K_{α2}, aufgespalten. Die relativen Intensitäten der K_{α1}-, K_{α2}- und K_β-Linien betragen ungefähr 4 : 2 : 1.^[124]

Für die Messungen werden die Proben mit einem Gemisch aus Lithiumtetra- und -metaborat (2 : 1) vermengt und geschmolzen. Die Schmelze erstarrt anschließend zu einer Tablette mit homogener Verteilung des Probenmaterials und einer gleichbleibenden Oberflächenbeschaffenheit, in der die Kationen als Borate vorliegen. Des Weiteren wird durch dieses Verfahren das NaSEF₄ verdünnt und die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Elementen der Probe durch das verwendete Borax verringert.^[124] Um die Genauigkeit und evt. Überschneidungen der Reflexe zwischen den Elementen zu verbessern, wird eine Kalibrierung mit einer Konzentrationsreihe aus NaCl und SECl₃ angefertigt.

Die hergestellte Schmelztablette wird im Röntgenfluoreszenzspektrometer unter Heliumatmosphäre der Röntgenstrahlung ausgesetzt und die von den Elementen der Probe abgegebene Röntgenfluoreszenz detektiert. Durch die Analyse der erhaltenen Reflexe kann eine quantitative Bestimmung des Gehalts an Seltenerdionen und Natrium gemessen werden. Das in den NaSEF₄-Partikeln vorhandene Fluorid kann mit dieser Methode jedoch nicht nachgewiesen werden, da sowohl beim Herstellen der Schmelztablette Fluor entweichen kann, als auch der Nachweis des Elementes mittels XRF schwierig ist.

Ein Beispiel für ein gemessenes Spektrum einer NaSEF₄-Probe ist in Abb. 2.5 dargestellt. Das Bild zeigt nur einen Ausschnitt des gemessenen Spektrums, in diesem Fall Teile der K-Linien von Yttrium. Die Reflexe werden mittels des Programms SuperQ von PANalytical detektiert, ausgewertet und integriert. Die Flächen unterhalb der Reflexe werden mit einem internen Standard verglichen und somit die Anteile der Elemente an der Probe ermittelt.

2.4. Röntgenfluoreszenzspektroskopie

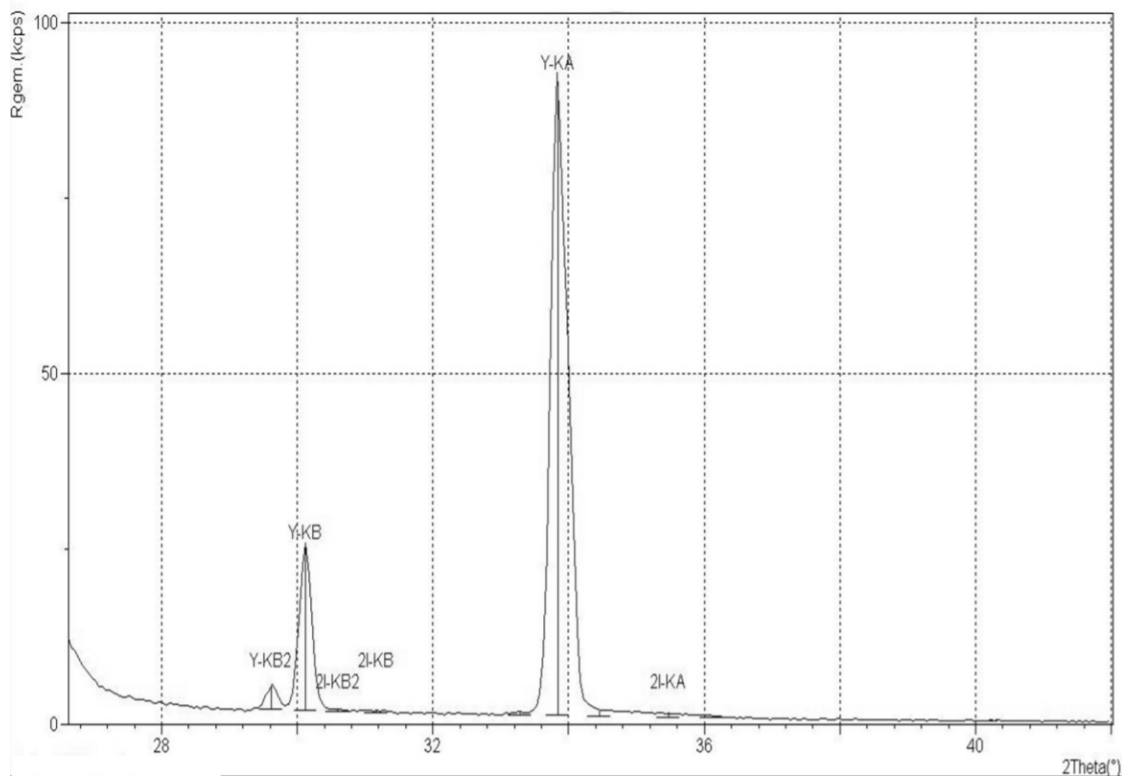


Abbildung 2.5.: Ausschnitt eines Röntgenfluoreszenzspektrums von β -NaYF₄:Yb,Er-Nanopartikeln. Markiert sind die Positionen und Abstände zum Untergrund der gefundenen Reflexe. Die Bezeichnung besteht aus dem Elementsymbol und den gemessenen Übergang, bspw. steht Y-KA für die K_α-Linie des Elements Yttrium.

2.5. **Syntheseverfahren**

In diesem Abschnitt sollen nur die allgemeinen Vorschriften zur Synthese der in dieser Arbeit hergestellten Proben beschrieben, sowie die benutzten Chemikalien vorgestellt werden. Eine Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten Synthesen sind im Anhang zu finden. Das Verhältnis der Seltenen Erden in den aufwärtskonvertierenden β -NaYF₄:Yb,Er-Partikeln beträgt 0,78 : 0,2 : 0,02 (Y : Yb : Er).

2.5.1. **Herstellung von Seltenerdoleaten**

Die Bildung der Seltenerdoleate (SE-OA) wird nach der Veröffentlichung von Park et al.^[125] durchgeführt. Für einen üblichen Ansatz werden in einem Zweihalskolben 60 mmol SECl₃ · 6 H₂O und 180 mmol Natriumoleat (Na-OA) in 80 ml Wasser aufgelöst und mit 120 ml Ethanol, sowie 210 ml Hexan versetzt. Die Reaktionslösung wird an einem Rückflusskühler bei 60 °C über Nacht am Rückfluss gehalten. Nach dem Abkühlen wird die organische Phase abgetrennt und das Lösungsmittel am Vakuumrotationsverdampfer entfernt. Die Aufbewahrung des erhaltenen Seltenerdoleats erfolgt im Gefrierschrank.

2.5.2. **Synthese von kubischen α -NaSEF₄-Vorläuferpartikeln**

Die Herstellung der Vorläuferpartikel ist angelehnt an die Vorschrift von Liu.^[30] Das im vorherigen Abschnitt synthetisierte SE-Oleat wird mit einer variablen Menge an x mmol Natriumoleat in einem Gemisch von Ölsäure/1-Octadecene (jeweils 10 ml Ölsäure und 10 ml 1-Octadecene pro 1 mmol SE-Oleat) gelöst. Die Lösung wird in einem Dreihalskolben an einer Schlenk-Apparatur unter Vakuum bei 100 °C entgast, um Sauerstoff und Wasser zu entfernen. Danach wird mit Stickstoff belüftet und 3+x mmol Ammoniumfluorid zugegeben. Die Reaktionslösung wird abwechselnd dreimal hintereinander unter Vakuum gesetzt und mit Stickstoff belüftet. Das Gemisch wird danach unter Schutzgasatmosphäre auf 200 °C für eine Stunde erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das entstandene Nebenprodukt NaF per Zentrifuge abgetrennt und der Überstand aufgefangen. Zur Steigerung der Ausbeute wird das Zentrifugat mit Hexan gewaschen und erneut zentrifugiert. Beide Überstände werden vereinigt und mit der doppelten Menge an Ethanol vermischt, um die entstandenen Nanopartikel zur Fällung zu bringen. Zur Reinigung wird das Produkt in Hexan aufgenommen und nochmals mit Ethanol gefällt.

2.5.3. Synthese von hexagonalen β -NaSEF₄-Nanopartikeln

Es werden die vorher hergestellten Vorläuferpartikel in Ölsäure/1-Octadecene gelöst (jeweils 2 ml Ölsäure und 2 ml 1-Octadecene pro 1 mmol α -NaSEF₄) und wie vorher beschrieben bei 100 °C für eine Stunde entgast. Unter Schutzgasatmosphäre wird die Lösung auf 300 °C erhitzt und nach bestimmten Zeiten mit einer Glasspritze mit Metallkanüle Proben gezogen. Diese werden in ein mit flüssigem Stickstoff abgekühltes Gemisch aus 10 ml Hexan und 20 ml Ethanol injiziert. Die präzipitierten Nanopartikel werden abzentrifugiert und wie bei der Herstellung der Vorläuferpartikel aufgereinigt. Für die Versuche bei denen zusätzliches Natriumoleat und Ammoniumfluorid eingesetzt wird, muss nach dem Zentrifugieren der Probe Natriumfluorid als Nebenprodukt entfernt werden. Dies geschieht durch Redispersieren der Nanopartikel in Hexan und anschließendem Dekantieren vom NaF-Rückstand.

2.5.4. Herstellung von hexagonalen β -NaYF₄:Yb,Er/NaYF₄-Kern/Schale-Nanopartikeln

Die Kernpartikel werden hergestellt, indem im ersten Schritt 1,67 mmol Y:Yb,Er-Oleat und 13,33 mmol Na-Oleat in 40 ml Ölsäure/1-Octadecen gelöst und bei 100 °C für eine Stunde entgast werden. Nach der Zugabe von 18,35 mmol NH₄F wird die Apparatur wie bei den Vorläuferpartikeln abwechselnd unter Vakuum und Stickstoff gesetzt. Die Reaktionslösung wird danach für 30 min auf 300 °C erhitzt, abgekühlt und wie in den vorherigen Abschnitten aufgearbeitet.

Das Aufwachsen einer undotierten Schale wird durch Zugabe von 5,83 mmol α -NaYF₄-Vorläuferpartikel (2 ; 1 : 5 bzgl. Na-OA ; SE-OA : NH₄F) erreicht. Das Schalenmaterial wird mit den Kernen in 40 ml Ölsäure/1-Octadecen redispersiert und bei 100 °C entgast. Unter Stickstoffatmosphäre wird die Lösung auf 300 °C erhitzt und wie zuvor mittels Spritze Proben gezogen. Die Aufreinigung der Kern/Schale-Partikel erfolgt analog zu den Kernen.

2.5.5. Verwendete Chemikalien

Genauere Angaben, sowie die im Zuge des global harmonisierten Systems zur Einstufung und Kennzeichnung von Chemikalien (GHS) vorgegebenen Gefährdungs- und Sicherheitshinweise, sind im Anhang zu finden. Die Tabelle gibt alle in den beschriebenen Synthesen verwendeten Chemikalien wieder.

Tabelle 2.4.: Übersicht über die in den Synthesen verwendeten Chemikalien

Substanz	Reinheit	CAS-Nummer	Hersteller
Yttriumchlorid-Hexahydrat	99.9 %	10025-94-2	Treibacher Industrie AG
Ytterbiumchlorid-Hexahydrat	99.9 %	10035-01-5	Treibacher Industrie AG
Erbiumchlorid-Hexahydrat	99.9 %	10025-75-9	Treibacher Industrie AG
Ölsäure	90 %	112-80-1	Alfa Aesar
1-Octadecen	90 %	112-88-9	Alfa Aesar
n-Hexan	95 %	110-54-3	Sigma Aldrich
Ethanol (MEK)	96 %	64-17-5	Stockmeier
Natriumoleat	82 %	143-19-1	Sigma Aldrich
Ammoniumfluorid	98 %	12125-01-8	Sigma Aldrich

3. Kontrolle der Partikelgröße in der Synthese von NaYF₄:Yb,Er-Nanopartikeln

3.1. Wachstum von NaYF₄:Yb,Er-Nanopartikeln durch Ostwald-Reifung

Zuerst wurde für das System der aufwärtskonvertierenden NaYF₄:Yb,Er-Nanopartikel untersucht, ob diese nach dem Mechanismus der Ostwald-Reifung wachsen. Die theoretischen Grundlagen dazu wurden bereits in Kapitel 1.3 behandelt. Auf Basis dessen werden im ersten Teil dieses Abschnitts die bereits aus der Literatur bekannten Ergebnisse des Wachstums von NaSEF₄-Partikeln betrachtet.

Nach den Arbeiten von Mai et al. werden die Seltenen Erden in drei Gruppen eingeteilt, je nachdem ob bei Standardsynthesebedingungen SEF₃ (Gruppe I: La bis Nd), β-NaSEF₄ (Gruppe II: Sm bis Tb) oder α-NaSEF₄ (Gruppe III: Dy bis Lu und Y) erhalten wird.^[28] Durch Änderung einzelner Syntheseparameter können auch bei Elementen der Gruppe I^[126] und III^[28] Partikel der hexagonalen Phase (β-NaSEF₄) erhalten werden. Für einzelne Synthesemethoden konnte dabei gezeigt werden, dass α-Partikel als erstes Produkt gebildet werden, die zu reinem Material der β-Phase als finale Stufe konvertieren. Die erhaltenen Partikel weisen dabei eine monodisperse Teilchengrößenverteilung auf.^[52,69,127,128] Aus Kapitel 1.3 ist jedoch bekannt, dass bei der Ostwald-Reifung, ohne weiteren Zusatz an Monomer, eine breite Teilchengrößenverteilung auftritt.^[102,108,109] Eine enge Teilchengrößenverteilung resultiert normalerweise aus der Fokussierung der Partikelgröße, welche wiederum eine hohe Übersättigung an Monomer während des Teilchenwachstums benötigt.^[102,129] Um eine hohe Übersättigung der Lösung zu erhalten, muss durch die Edukte eine hohe Freisetzungsgeschwindigkeit an Monomer gewährleistet sein. Ein Beispiel dafür ist die Synthese von NaSEF₄-Nanokristallen durch thermische Zersetzung von den Metalltrifluoracetaten, welche als Quelle für die Fluorid- und Metallionen dienen.^[28,38,52–56] Neben dieser Methode haben Zhang et al. eine Variation der Kopräzipitation unter der Benutzung von Seltenerdchloriden, NaOH und NH₄F als Präkursoren beschrieben.^[59,60] Bei dieser Methode werden die Vorläufermaterialien nicht in eine heiße Lösung injiziert, sondern die Reaktanden bei Raumtemperatur

3. Kontrolle der Partikelgröße in der Synthese von $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ -Nanopartikeln

vereint und anschließend erhitzt. Auch in diesem Fall werden Partikel von gleichmäßiger Größenverteilung erhalten. Ähnlich zu Mai konnte beobachtet werden, dass kleine α -Partikel als Zwischenprodukte entstehen und durch die allmähliche Umwandlung der α - zur β -Phase die β - NaSEF_4 -Nanopartikel wachsen.^[52,60] Des Weiteren haben Mai et al. diese α -Vorläuferpartikel isolieren können und ohne Zugabe von weiteren Edukten in Ölsäure/1-Octadecen erhitzt. Als Produkt sind hexagonale Nanopartikel mit einer engen Teilchengrößenverteilung entstanden.^[52,130]

Diese Ergebnisse werfen die Frage auf, ob die β -Partikel überhaupt durch Ostwald-Reifung, also dem Austausch von Monomer, wachsen. Um dieses zu untersuchen, wurde in unserer Arbeitsgruppe das Wachstumsverhalten von Partikelmischungen, bestehend aus kleinen α - NaEuF_4 - und α - NaGdF_4 -Partikeln, beobachtet.^[76] Die Lumineszenzspektroskopie zeigt, dass die Dotierungsionen in den entstandenen monodispersen Partikeln isoliert vorliegen. Das bedeutet, die kleinen NaEuF_4 - und NaGdF_4 -Partikel, welche als Quelle für die Dotierungsionen genutzt wurden, wirken nicht wie ein Kern und werden dementsprechend nicht als Block in die β -Produkte eingebaut. Stattdessen zeigt die Verteilung der Dotierungsionen in dem Kristallgitter der Produkte, dass die kleinen Partikel während des Partikelwachstums aufgelöst werden und die eingesetzten Ionen bzw. molekularen Verbindungen an größere Partikel anwachsen, entsprechend dem Mechanismus der Ostwald-Reifung. Ein weiterer Grund für die Beschränkung der Untersuchungen auf NaGdF_4 und NaEuF_4 ist, dass nicht nur kleine Partikel der α -, sondern auch der β -Phase hergestellt werden können, welches die getrennte Untersuchung des Wachstumsverhaltens der kleinen Partikel beider Phasen ermöglicht. Die Herstellung derartig kleiner hexagonaler Partikel ist für Seltene Erden der III. Gruppe bisher nur wenig erfolgreich gewesen.

Infolgedessen sollen in diesem Abschnitt die vorherigen Untersuchungen hinsichtlich der kleinen NaSEF_4 -Nanokristalle auf die aufwärtskonvertierenden $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ -Partikel ausgeweitet werden. Dafür wird eine abgewandelte Form des von Mai et al. verwendeten Ansatzes der „sauberen“ Synthese genutzt.^[52,130] Es werden dabei also die kubischen Vorläuferpartikel nach der Bildung isoliert und jegliche Reste von Monomer, sowie anderer Substanzen die während der Herstellung der α -Partikel entstanden sind, entfernt. Danach soll die Nukleation und das Wachstum der β - $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ -Nanopartikel aus der kubischen Phase beobachtet werden. Letzteres soll gemäß Literatur nach der schon erwähnten Ostwald-Reifung stattfinden. Weil von der makrokristallinen α -Phase der NaYF_4 -, NaYbF_4 - und NaErF_4 -Systeme bekannt ist, dass die kubische α -Phase eine große Phasenbreite hat und diese Mischkristalle mit den Zusammensetzungen von $\text{Na}_{1-x}\text{SEF}_{4-x}$ von $x = 0$ bis $x = 4/9$ bilden (siehe Kapitel 1.1, Abb. 1.1), wurden Partikel der kubischen α -Phase mit den Zusammensetzungen $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ und $\text{Na}_5\text{Y}_9\text{F}_{32}:\text{Yb,Er}$ untersucht. Aufgrund der sehr engen Phasenbreite der hexagonalen Phase, wurde nur eine Probe von β - $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ -Partikeln, also insgesamt drei Startmaterialien, mit einer ähnlichen

3.1. Wachstum von $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ -Nanopartikeln durch Ostwald-Reifung

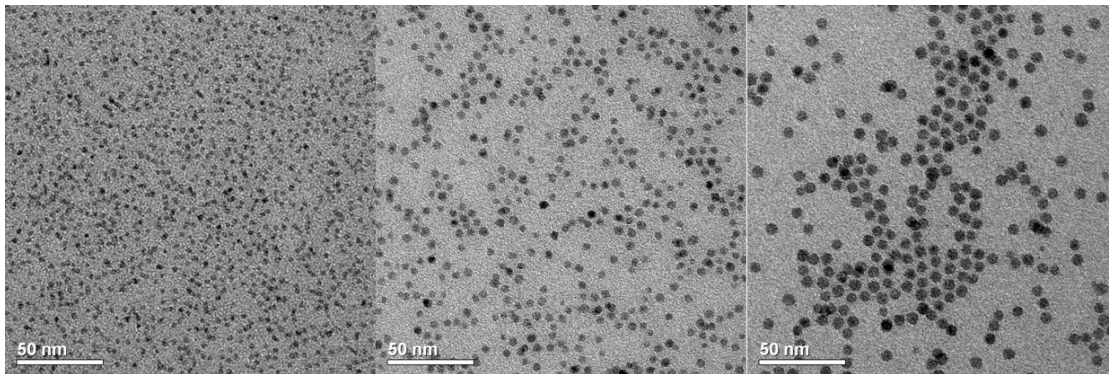


Abbildung 3.1.: TEM-Aufnahmen von unter 10 nm großen $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ -Nanopartikeln. Links: kubisches $\alpha\text{-NaYF}_4:\text{Yb,Er}$, mitte: kubisches $\alpha\text{-Na}_5\text{Y}_9\text{F}_{32}:\text{Yb,Er}$, rechts: hexagonales $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb,Er}$.

Größe wie die α -Partikel betrachtet.

Zur Untersuchung des Wachstumsverhaltens wurden, wie schon erwähnt, Vorläuferpartikel verwendet. Um diese zu erhalten wurde eine Methode aus der Literatur analog zur Herstellung kleiner Nanopartikel der Systeme NaSmF_4 , NaEuF_4 , NaGdF_4 und NaTbF_4 angewandt. Es werden die Ausgangsprodukte Natriumoleat, Seltenerdoleat und Ammoniumfluorid im Verhältnis von 2,5 : 1 : 4 in Ölsäure/1-Octadecen gelöst und für eine Stunde bei 200 °C erhitzt. Diese Synthese führt bei den erwähnten Systemen zu Partikeln der hexagonalen Phase von 2 bis 4 nm. Entgegen der Ergebnisse der Literatur, werden beim hier untersuchten System des $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ kubische Partikel mit der Größe von 3 bis 4 nm erhalten. Weil das Material nach Mai aus Seltenen Erden der Gruppe III besteht, müssen harsche Synthesebedingungen für den Erhalt der β -Phase vorliegen.^[28] Eine Erhöhung der Temperatur von 200 °C auf mindestens 290 °C ist für die Herstellung von hexagonalen $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ -Nanopartikeln nötig, führt aber zu Teilchen mit Größen von etwa 20 nm. Deshalb ist vor allem die Synthese von unter 10 nm großen β -Partikeln eine Herausforderung und bisher gibt es darüber nur sehr wenige Veröffentlichungen.^[58,131] Daher ist in dieser Arbeit eine neue Methode verwendet worden. Genaue Angaben hierzu sind in der Beschreibung der Synthesen, sowie im nächsten Unterkapitel, nachzulesen.

Die für die Untersuchungen eingesetzten Partikel sind in den TEM-Aufnahmen in Abb. 3.1 zu sehen. Eine einigermaßen gleichmäßige Verteilung des Partikeldurchmessers ist in allen drei Proben zu erkennen. Von links nach rechts gehend sind die $\alpha\text{-NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ -Nanopartikel, α -Partikel mit einer nominalen Zusammensetzung von $\text{Na}_5\text{Y}_9\text{F}_{32}:\text{Yb,Er}$ und mit einem Verhältnis von 5 : 9 : 32 (Na-OA : SE-OA : NH_4F) hergestellt, sowie kleine $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ -Nanopartikel gezeigt. Der Unterschied der beiden Phasen ist ebenfalls in den gemessenen XRD in Abb. 3.2 zu sehen. Die hexagonale Phase ist vor allem durch den charakteristischen Reflex bei etwa $17^\circ 2\theta$

3. Kontrolle der Partikelgröße in der Synthese von $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ -Nanopartikeln

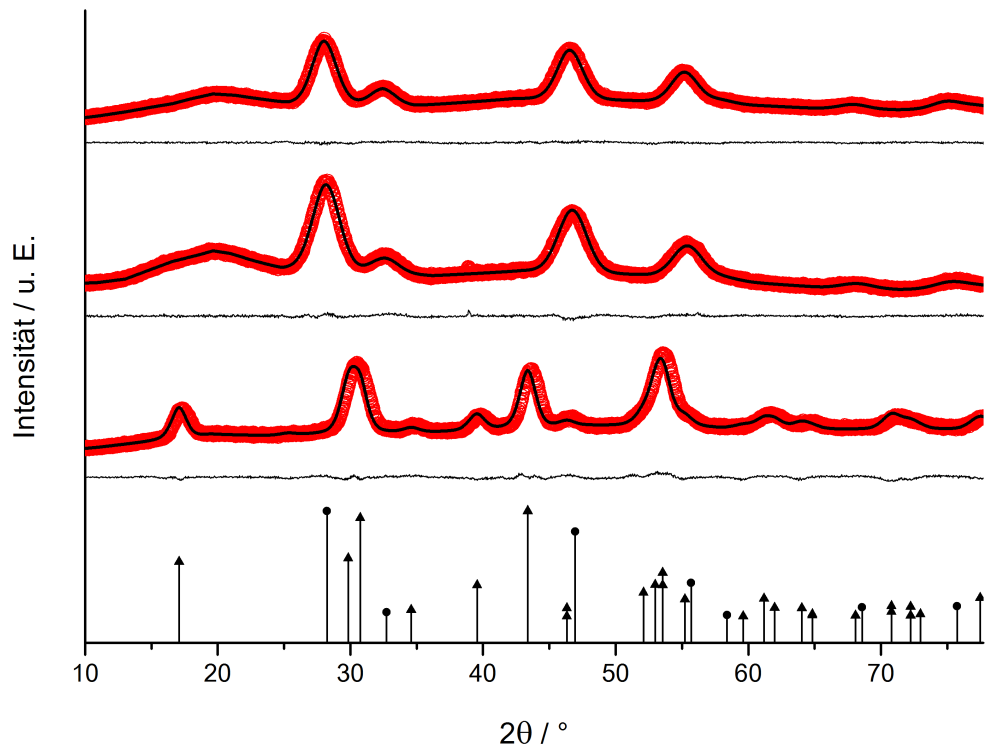


Abbildung 3.2.: Röntgendiffraktogramme der in Abb. 3.1 dargestellten α - $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ -, α - $\text{Na}_5\text{Y}_9\text{F}_{32}:\text{Yb,Er}$ -, β - $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ -Nanopartikel (von oben nach unten). Die Rietveld-Anpassungen sind als rote Punkte, die Diffraktogramme als schwarze Kurven dargestellt. Die Linie unter den jeweiligen Anpassungen ist das dazugehörige Residuum. Die vertikalen Linien bilden die Daten der Referenzkarte von NaYF_4 ab (▲: hexagonale β -Phase, ICSD: 51916; ●: kubische α -Phase, ICSD: 77099).

3.1. Wachstum von $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ -Nanopartikeln durch Ostwald-Reifung

zu erkennen. Zur Unterscheidung der beiden Phasen sind unterhalb der Diffraktogramme die Referenzkarten der kubischen und hexagonalen Phase von NaYF_4 untergelegt. Anhand der Rietveld-Anpassungen sind die Größen der α -Partikel mit ca. 3 bis 4 nm und die der hexagonalen Teilchen mit etwa 5 nm bestimmt worden.

Die unter 10 nm großen Nanopartikel der α - und β -Phase werden anschließend

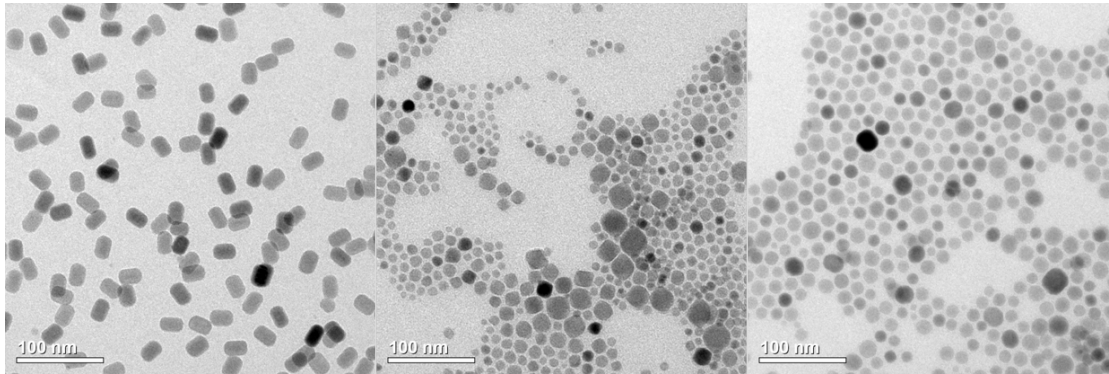


Abbildung 3.3.: TEM-Aufnahmen der Produktpartikel, die nach Ostwald-Reifung der Vorläuferpartikel durch Erhitzen bei 300 °C für 80 Minuten in Ölsäure/1-Octadecen. Eine schmale Teilchengrößenverteilung sowie eine Phasenumwandlung von α zu β ist nur bei den α - $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ -Nanopartikeln (links) zu sehen. Das Wachstum der α - $\text{Na}_5\text{Y}_9\text{F}_{32}:\text{Yb,Er}$ - (mitte) und β - $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ -Partikel (rechts) führt zu polydispersen Proben.

in einem Ölsäure/1-Octadecen-Gemisch redispergiert und die kolloidale Lösung auf 300 °C erhitzt. Die erhaltenen Produkte aus den α - $\text{Na}_5\text{Y}_9\text{F}_{32}:\text{Yb,Er}$ - und β - $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ -Partikeln zeigen danach eine breite Teilchengrößenverteilung, bei den α - $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ -Vorläuferpartikeln aber eine enge Teilchengrößenverteilung (siehe Abb. 3.3). Die zugehörigen XRD in Abb. 3.4 zeigen, dass nur bei den Partikeln, welche eine enge Teilchengrößenverteilung aufweisen, eine Phasenumwandlung von kubisch (α -Phase) zu hexagonal (β -Phase) stattgefunden hat. Dementsprechend wird für die β -Vorläuferpartikel und das α - $\text{Na}_5\text{Y}_9\text{F}_{32}:\text{Yb,Er}$ -Material keine Phasenumwandlung beobachtet. Die Histogramme (Abb. 3.5) bestätigen den Eindruck der TEM-Aufnahmen und XRD, dass nur bei einem Phasenumschwung von α zu β eine enge Teilchengrößenverteilung auftritt. Die relative Standardabweichungen der α - $\text{Na}_5\text{Y}_9\text{F}_{32}:\text{Yb,Er}$ - und der β - $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ -Partikel liegen bei 35,7 bzw. 21,0 %. Die breite Teilchengrößenverteilung ist bei einem Wachstum mittels Ostwald-Reifung, ohne weitere Zugabe von Monomer, zu erwarten und wird auch durch die Ergebnisse aus der Literatur für Partikel der Systeme NaLnF_4 ($\text{Ln} = \text{Sm, Eu, Gd, Tb}$) bestätigt.^[76] Die aus dem α - $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ -Material entstandenen Partikel weisen in den Histogrammen aber eine relative Standardabweichung von nur 4,7 % auf. Das

3. Kontrolle der Partikelgröße in der Synthese von $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ -Nanopartikeln

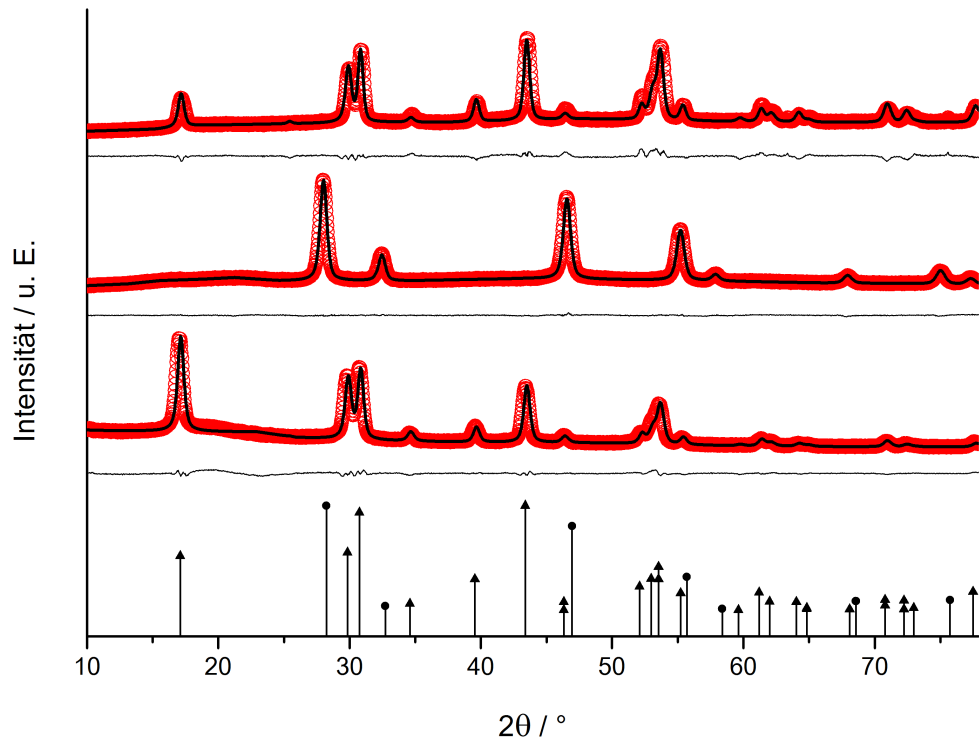


Abbildung 3.4.: Röntgendiffraktogramme der in Abb. 3.3 dargestellten Produktpartikel nach der Ostwald-Reifung von $\alpha\text{-NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ -, $\alpha\text{-Na}_5\text{Y}_9\text{F}_{32}:\text{Yb,Er}$ -, $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ -Vorläuferpartikeln (von oben nach unten) bei 300°C in Ölsäure/1-Octadecen. Eine Phasenumwandlung von α zu β erfolgt nur bei den $\alpha\text{-NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ -Nanopartikeln. Die Rietveld-Anpassungen sind als rote Punkte, die Diffraktogramme als schwarze Kurven dargestellt. Die Linie unter den jeweiligen Kurven ist das dazugehörige Residuum. Die vertikalen Linien bilden die Reflexlagen und -intensitäten der Referenzkarte von NaYF_4 ab (\blacktriangle : hexagonale β -Phase, ICSD: 51916; \bullet : kubische α -Phase, ICSD: 77099).

3.1. Wachstum von $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ -Nanopartikeln durch Ostwald-Reifung

Ergebnis entspricht jedoch dem in Kapitel 1.3 gezeigten Wachstumsmodell für Gemische aus Partikeln der α - und β -Phase für NaEuF_4 . Voß und Haase zeigten, dass bei Anwesenheit von β - NaEuF_4 -Partikeln in einer Lösung mit kubischem NaEuF_4 , beim Wachstum eine Fokussierung der Teilchengrößenverteilung auftritt.^[106] Die α -Phase fungiert in dem Falle als Monomerreservoir für die hexagonale Phase. Das bedeutet, dass die hier verwendeten aufwärtskonvertierenden β - $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ -Partikel ebenfalls entsprechend der Ostwald-Reifung wachsen.

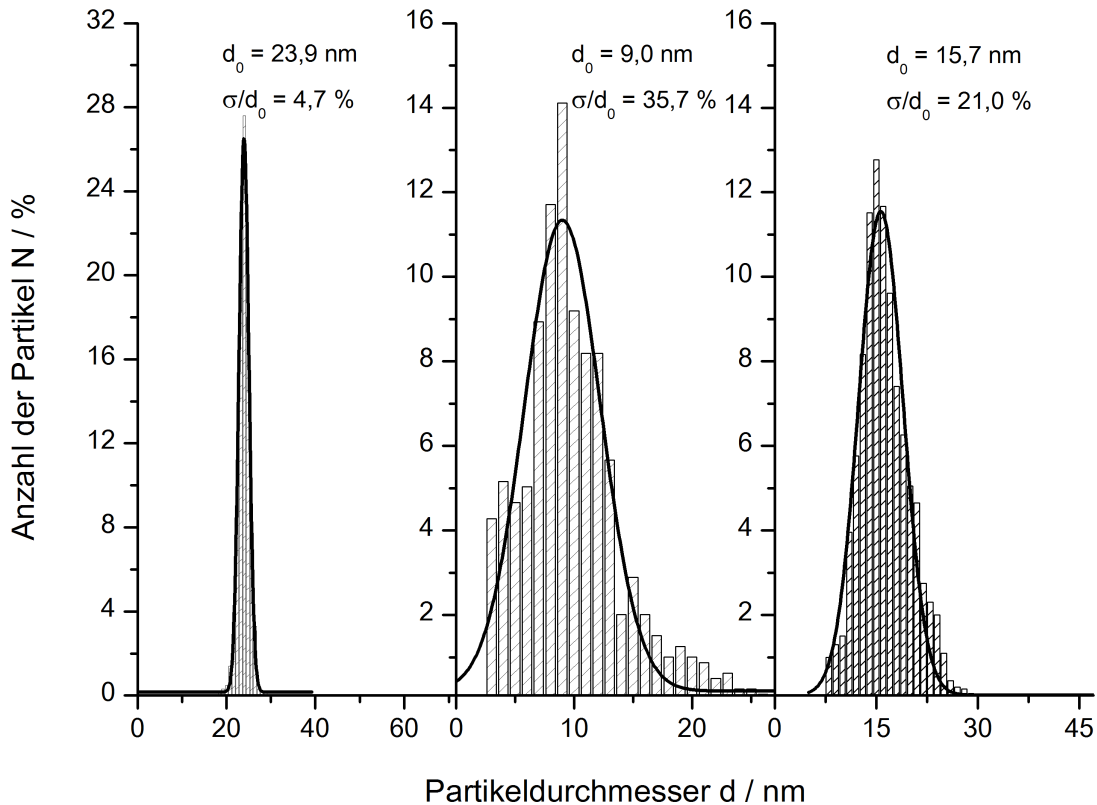


Abbildung 3.5.: Histogramme der Partikelgrößenverteilung von den Nanopartikeln aus Abb. 3.3. Eine enge Teilchengrößenverteilung nach Ostwald-Reifung tritt nur bei den finalen Produktpartikeln aus α - $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ -Vorläuferpartikeln (links) auf, das Wachstum von α - $\text{Na}_5\text{Y}_9\text{F}_{32}:\text{Yb,Er}$ - (mitte) und β - $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ -Partikeln (rechts) führt zu breiten Verteilungen. Die mittlere Teilchengröße (d_0) und die relative Standardabweichung (σ/d_0) sind in jedem Graph angegeben.

3.2. Keimbildung von $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ -Partikeln: Einfluss des Natriumgehalts

Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, ist die Umwandlung von der α -Phase zur β -Phase der entscheidende Faktor für die Herstellung von $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ -Partikeln mit enger Teilchengrößenverteilung. Bevor dieser Aspekt genauer beleuchtet wird, soll der Ablauf der Synthese betrachtet werden. Die Phasenumwandlung kleiner $\alpha\text{-NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ -Partikel zu größeren Teilchen der β -Phase ist detailliert in Abb. 3.6 gezeigt. Die verwendeten α -Partikel als Vorstufen der β -Partikel sind mit einem Natrium-zu-Seltenerd-Verhältnis von 2,5 zu 1, also einem Überschuss, bei 200 °C

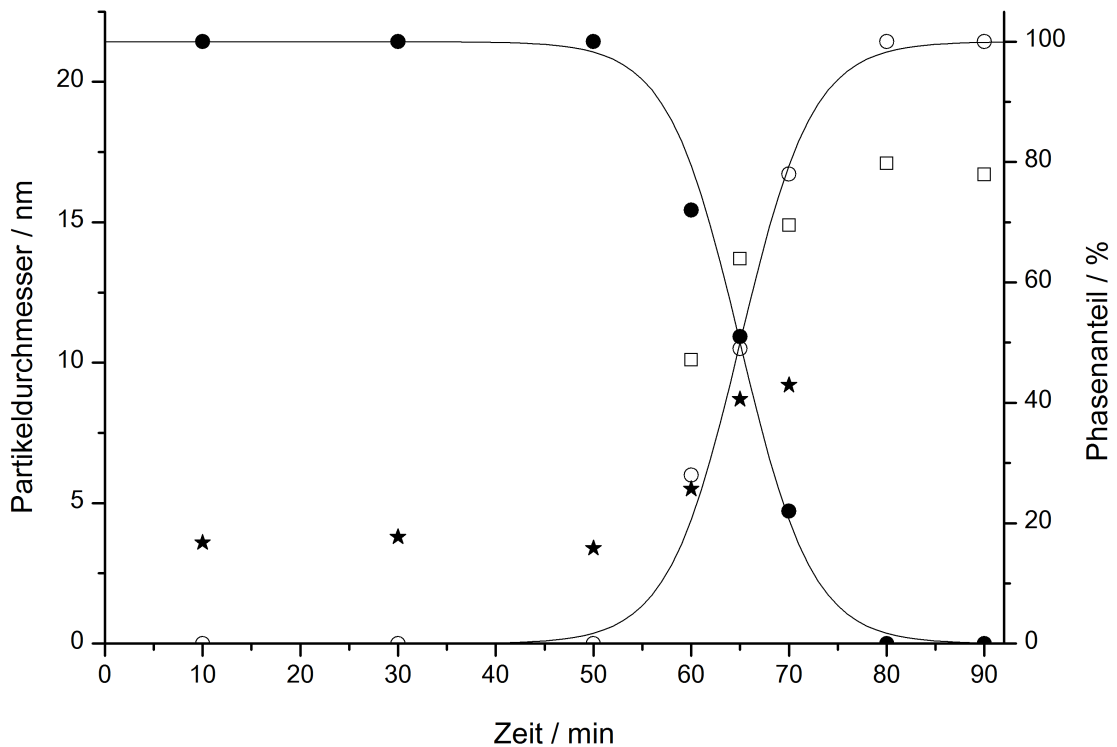


Abbildung 3.6.: Ostwald-Reifung von $\alpha\text{-NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ -Nanopartikeln in Ölsäure/1-Octadecen bei 300 °C. Dargestellt ist die zeitliche Änderung der mittleren Partikelgröße der α -Phase (★), der in Lösung nukleierenden β -Phase (□), sowie die Molenbrüche der kubischen (●) und hexagonalen (○) aufwärtskonvertierenden Nanopartikel. Die kubischen Vorläuferpartikel wurden mit einem 2,5 : 1 : 4 (Na-OA : SE-OA : NH_4F) Verhältnis hergestellt. Die Linien dienen zur visuellen Unterstützung.

3.2. Keimbildung von β - NaYF_4 :Yb,Er-Partikeln: Einfluss des Natriumgehalts

in Ölsäure/1-Octadecen hergestellt worden. Die Durchschnittsgröße der α - und β -Phase, sowie der Phasenanteil der beiden Phasen, ist in der Abbildung gegen die Reaktionszeit in Minuten aufgetragen. Die Darstellung basiert auf den Rietveld-Anpassungen der XRD-Daten der Synthese von β - NaYF_4 :Yb,Er aus dem vorherigen Abschnitt, deren Anpassungen und Daten bezüglich der Güte im Anhang zu finden sind. Nach dem Redispersieren der Vorläuferpartikel und dem Erreichen von 300°C , sind nach bestimmten Zeiten Proben der Lösung entnommen worden.

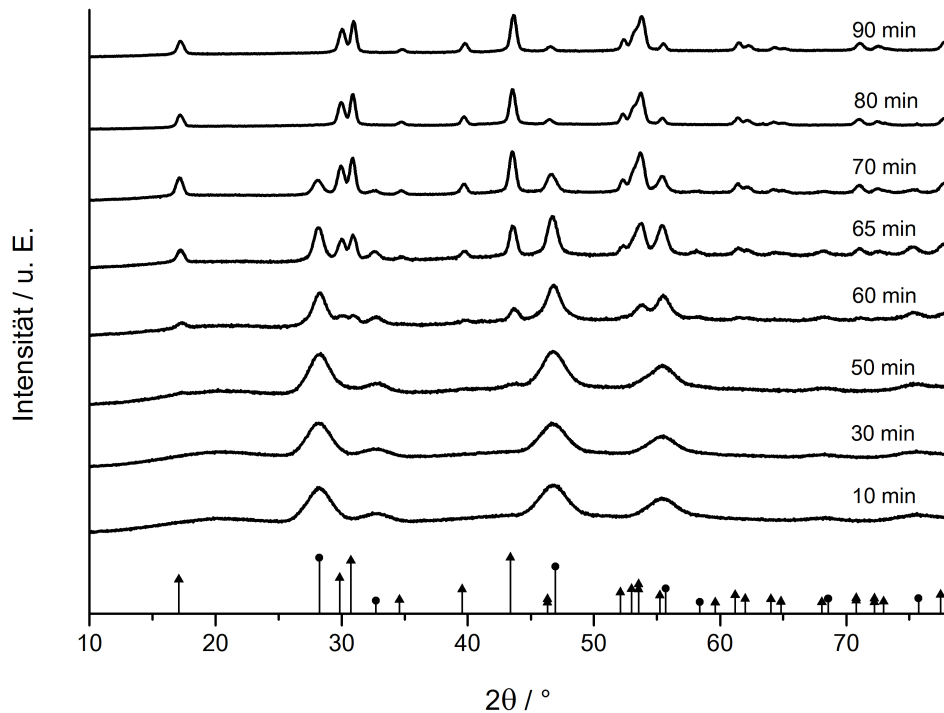


Abbildung 3.7.: Röntgendiffraktogramme der Partikel aus der in Abb. 3.6 dargestellten Synthese ausgehend von α - NaYF_4 :Yb,Er-Nanopartikeln. Der Zeitpunkt zu dem die Probe entnommen wurde, ist am jeweiligen Diffraktogramm angegeben und bezieht sich auf die Zeit nach Erreichen von 300°C . Die vertikalen Linien bilden die Reflexlagen und -intensitäten der Referenzkarte von NaYF_4 ab (\blacktriangle : hexagonale β -Phase, ICSD: 51916; \bullet : kubische α -Phase, ICSD: 77099).

Die ersten schwachen Reflexe der hexagonalen β -Phase können im XRD nach 60 Minuten Erhitzen bei 300°C beobachtet werden (siehe Abb. 3.7). Zu beachten ist dabei vor allem der charakteristische Reflex der β -Phase bei $17^\circ 2\theta$. Trotz der hohen Temperatur und der Tatsache, dass die kubische Phase die thermodynamisch instabilere ist, braucht das System eine gewisse Zeit um hexagonale Partikel

3. Kontrolle der Partikelgröße in der Synthese von $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ -Nanopartikeln

entstehen zu lassen. Diese verzögerte Keimbildung der β -Phase wurde von Mai et al. erforscht und wird der hohen Aktivierungsenergiebarriere für die Umwandlung von der α - zur β -Phase zugeschrieben.^[28,52] Ein weiterer wichtiger Faktor bei der Synthese ist die Zeit, denn wie in Kapitel 3.1 Abb. 3.3 gezeigt, führt ein Erhitzen in Abwesenheit von α -Partikeln zu breiten Teilchengrößenverteilungen. Dieses ist im Einklang mit der Theorie der Ostwald-Reifung, wie in Kapitel 1.3 beschrieben. Die Abb. 3.6 zeigt weiterhin, dass die Partikel der kubischen Phase schnell auf-

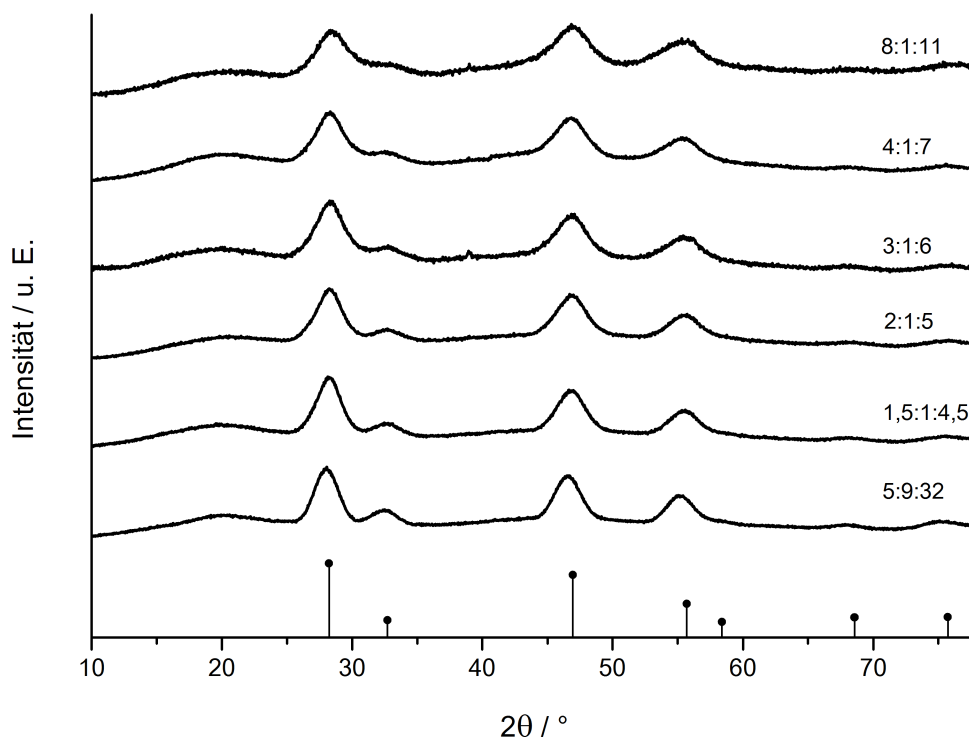


Abbildung 3.8.: Röntgendiffraktogramme der α - $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ -Nanopartikel hergestellt mit unterschiedlichen Na-Oleat : SE-Oleat : NH_4F Verhältnissen. Die verwendete Menge an Na-OA pro SE-OA in der Synthese variiert von 0,56 (unten) bis zu 8 (oben). Die vertikalen Linien bilden die Reflexlagen und -intensitäten der Referenzkarte von NaYF_4 ab (kubische α -Phase, ICSD: 77099).

gelöst werden, sobald sich eine ausreichende Anzahl von β -Keimen in der Lösung gebildet haben. Die schnelle Auflösung wird begleitet von einem rapiden Anstieg des Phasenanteils der β -Phase, welches ebenfalls von weiteren Arbeitsgruppen beobachtet werden konnte.^[28,38,52,68,106] Offensichtlich werden die Monomere, die durch den schnellen Zerfall der α -Partikel freigesetzt werden, von den β -Keimen

3.2. Keimbildung von β -NaYF₄:Yb,Er-Partikeln: Einfluss des Natriumgehalts

aufgenommen. Dabei wächst gleichzeitig die Partikelgröße der beiden Phasen. Es ist zu bedenken, dass diese Angabe nur eine durchschnittliche Partikelgröße der Verteilung darstellt. Die aus den XRD berechnete Partikelgröße der kubischen Phase stellt einen volumengewichteten Mittelwert aller Partikel in der Verteilung dar, die nicht nur Partikel umfasst, die wachsen, sondern auch Partikel, die bereits teilweise aufgelöst sind. Die Auflösung der α -Partikel und die anschließende Anlagerung des dabei freigesetzten Materials (Monomere) an die β -Keime, kann durch die höhere Löslichkeit der thermodynamisch weniger stabilen α -Phase erklärt werden. Die Freisetzung von Monomer während der schnellen Auflösung der α -Partikel, resultiert in eine Monomerkonzentration, die für die schlechter löslichen β -Partikel so hoch ist, dass diese unter Übersättigungsbedingungen wachsen. Numerische Berechnungen, basierend auf der LSW-Theorie (LSW: Lifshitz-Slyozov-Wagner)^[108,109] zur Beschreibung der Ostwald-Reifung, bestätigen dieses Modell und zeigen, dass die Ostwald-Reifung solcher binären Teilchengemische tatsächlich in eine schnelle Auflösung der α -Phase und einer Fokussierung der Partikelgrößenverteilung der hexagonalen Phase führt.^[106] Die Simulation reproduziert nicht nur die starke Fokussierung der Teilchengrößenverteilung, die für die erwähnten Systeme beobachtet wird, sondern auch das zeitliche Anwachsen der mittleren Partikelgröße und des Phasenanteils die in Abb. 3.6 erkennbar sind.^[106]

Kapitel 3.1 zeigte ferner, dass der Natriumgehalt der α -Vorläuferpartikel entscheidend für das Entstehen von β -Partikeln aus α -Partikeln ist. Es wurde deswegen der Einfluss des molaren Verhältnisses zwischen NaF und Seltenerdtrifluorid durch die Variation des molaren Verhältnisses von Natriumoleat, Seltenerdoleat und Ammoniumfluorid von 8 : 1 : 11 bis 0,56 : 1 : 3,56 in der Synthese der α -Partikel untersucht. Dabei wurde die Menge an Fluoridionen so gewählt, damit überschüssige Natriumionen nicht mit der Ölsäure zu Natriumoleat, sondern zu NaF reagieren. Nach dem Aufheizen dieser drei Komponenten in Ölsäure/1-Octadecen bei 200 °C, werden kubische α -Partikel erhalten, welche mit Ethanol gefällt und danach durch Redispersieren in Hexan und erneutes Fällen mit Ethanol gewaschen werden. Die Partikel werden durch Zentrifugieren der Lösung isoliert. Die XRD-Daten der erhaltenen Pulver in Abb. 3.8 zeigen in allen Fällen die erwarteten Reflexe der α -Phase, ohne ein Anzeichen von NaF. Das Nebenprodukt konnte somit durch den Waschvorgang komplett entfernt werden. Es ist zu beobachten, dass der eingesetzte Überschuss an NaF die Phase der gebildeten Partikel nicht beeinflusst. Es bilden sich, wie in Abb. 3.8 zu erkennen, stets kleine Teilchen der kubischen Phase. Der Hauptreflex (bei 27 ° 2 Θ) im Diffraktogramm wird dabei, von unten nach oben, von einem Natriumdefizit zu einem -überschuss hin, leicht breiter. Dieses deutet auf eine etwas geringere durchschnittliche Partikelgröße der α -Partikel hin, welche durch die Rietveld-Analysen auch bestätigt werden. Der Unterschied ist zwar relativ gering, von 4 nm zu etwa 2 nm, jedoch ist eine systematische Tendenz nachweisbar.

3. Kontrolle der Partikelgröße in der Synthese von $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ -Nanopartikeln

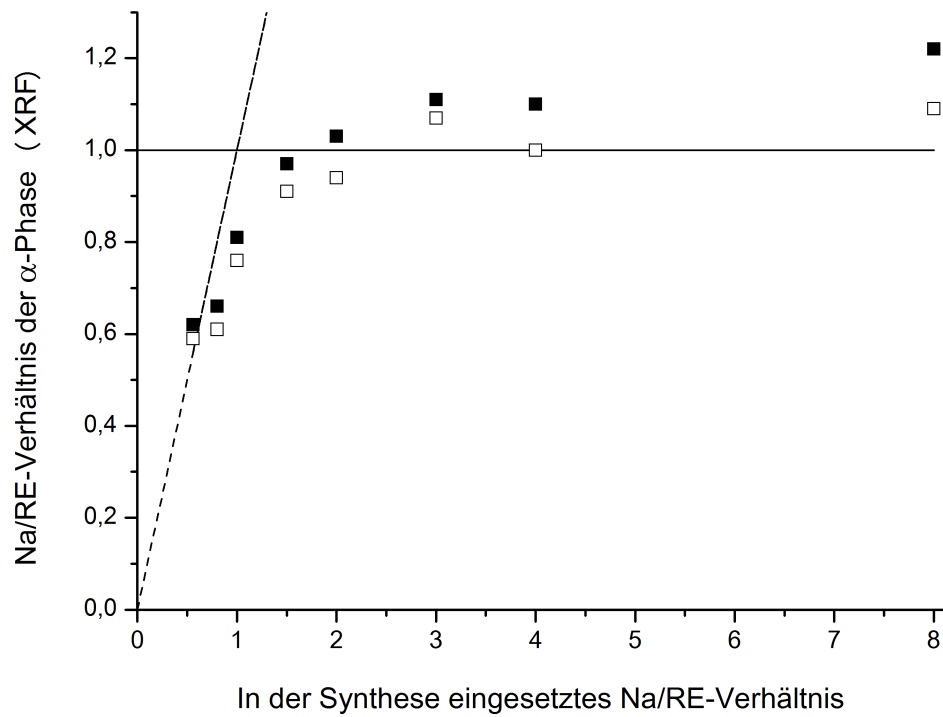


Abbildung 3.9.: Natriumgehalt der in Abb. 3.8 dargestellten kubischen aufwärts-konvertierenden Nanopartikel, bestimmt mittels Röntgenfluoreszenzanalyse und aufgetragen gegen das tatsächlich eingesetzte Natrium-zu-Seltenerd-Verhältnis. Die Vorläuferpartikel wurden direkt nach der Synthese (\blacksquare) und nach einer weiteren Reinigung der Partikel (\square) gemessen. Die durchgezogene Linie markiert die Zusammensetzung für $\text{Na}_1\text{SE}_1\text{F}_4$ und die gestrichelte Gerade repräsentiert den eingesetzten Natriumgehalt.

3.2. Keimbildung von β -NaYF₄:Yb,Er-Partikeln: Einfluss des Natriumgehalts

In Abb. 3.9 ist das Verhältnis von Natrium zu Seltenerdmetall in den aufgereinigten Partikeln, ermittelt durch XRF, gegen das in der Synthese eingesetzte Verhältnis von Natriumoleat zu Seltenerdoleat aufgetragen. Die Abbildung zeigt, dass die α -Teilchen die mit einem geringen Natrium-zu-Seltenerd-Verhältnis hergestellt werden, eine erwartete Natriumdefizienz in der Zusammensetzung aufweisen. Wie zu sehen, ist das Na/SE-Verhältnis bei natriumreichen Synthesen am höchsten und nimmt mit geringerem Natriumeinsatz ab. Die Partikel zwischen 8 : 1 : 11 und 2 : 1 : 5 liegen alle oberhalb der eigentlich möglichen Zusammensetzung von Na₁SE₁F₄, während die natriumdefizienteren Proben teilweise deutlich geringere Na-Anteile besitzen. Ein hohes Verhältnis von Natriumoleat zu Seltenerdoleat in der Synthese der kubischen Vorläuferpartikel führt demnach zu einem Natriumüberschuss von bis zu 20 %, in Relation zu dem zu erwartenden 1 : 1 Verhältnis von Natrium zu Seltenerdmetall (dargestellt als Linie in Abb. 3.9). Der Grund dafür könnte das Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis sein, welches vor allem bei kleinen Partikeln im Größenbereich von unter 5 nm sehr groß ist. In der Tat kann der Überschuss an Natrium durch weiteres Aufreinigen der Partikel reduziert werden. Da erhebliches Waschen einen negativen Effekt auf das Dispersionsvermögen der Partikel hat, kann das überschüssige Natrium der Anwesenheit von Natriumoleat in der Ligandenhülle oder als adsorbierte Natriumionen an der Partikeloberfläche zugeschrieben werden.^[132] Trotz des stöchiometrischen Einsatzes von Ammoniumfluorid, scheint zu wenig Fluorid in der Lösung vorhanden zu sein um mit dem ganzen Natrium zu NaF zu reagieren. Es ist deshalb sehr wahrscheinlich, dass ein Teil des Fluorids während der Synthese mit dem Schutzgas ausgespült wird.

Als nächstes wurden die gereinigten α -Partikel in neuem Lösungsmittel aus Ölsäure/1-Octadecen redispergiert, auf 300 °C erhitzt und, wie für Abb. 3.6, Proben entnommen. Die Phasenumwandlung von der α - zur β -Phase, in Abhängigkeit von der Zeit, ist in Abb. 3.10 für alle verschiedenen hergestellten Proben der α -Phase dargestellt. Die Abbildung zeigt, dass mit stärkerer Natriumdefizienz der α -Phase die Verzögerung der Konversion zur β -Phase erhöht wird. Hoch natriumarmer α -Partikel (molares Verhältnis von 5 : 9 : 32 bzgl. Na-OA, SE-OA und NH₄F) vollziehen selbst nach vier Stunden überhaupt keine Umwandlung zur β -Phase, wie schon in Abb. 3.3 gezeigt. Diese sehr starke Verzögerung der Umwandlung zur β -Phase weist daraufhin, dass der Natriumgehalt der α -Teilchen einen starken Einfluss auf die Keimbildung der β -Keime hat. Dieser Einfluss wird offensichtlicher, wenn die Partikelgrößen der erhaltenen β -Teilchen untereinander verglichen werden, da die Größe der Nanopartikel invers proportional zu der Anzahl der gebildeten Keime ist. Die erhaltenen β -NaYF₄:Yb,Er-Partikel sind in den TEM-Aufnahmen in Abb. 3.11 dargestellt. Die Proben sind jeweils monodispers und variieren in der Größe von etwa 5 nm bis zu 61 nm. Die in der α -Vorläuferpartikelsynthese verwendeten Verhältnisse von Natriumoleat, Seltenerdoleat und Ammoniumfluorid sind in den Darstellungen

3. Kontrolle der Partikelgröße in der Synthese von $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ -Nanopartikeln

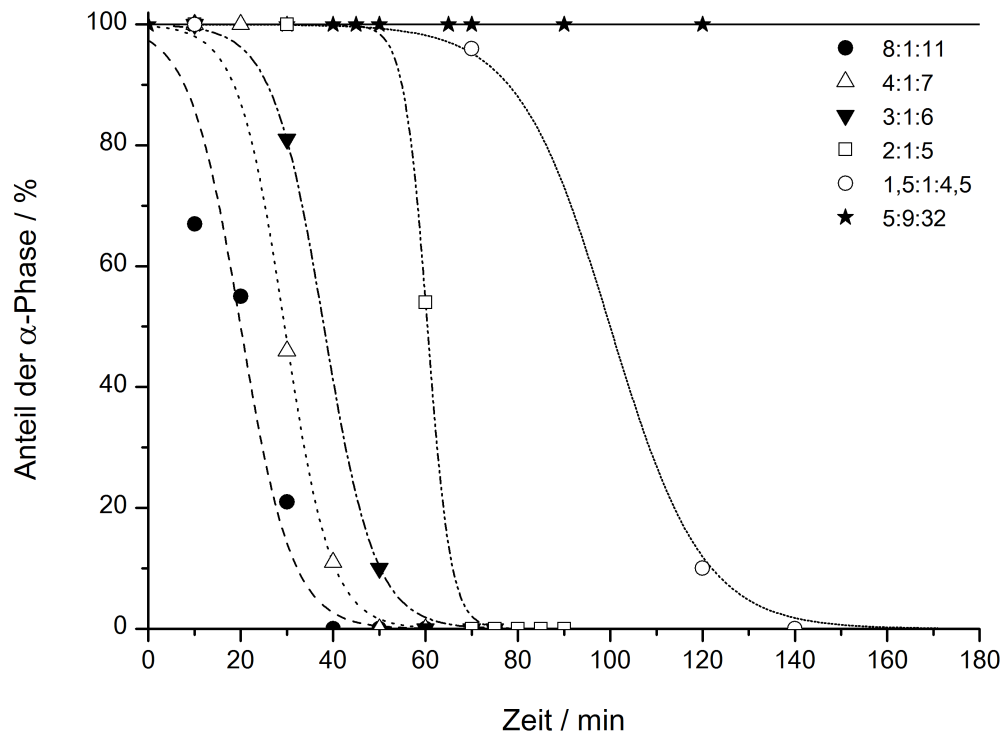


Abbildung 3.10.: Phasenumwandlung von Partikeln mit unterschiedlichen Na/SE-Verhältnissen in der Synthese verschiedener $\alpha\text{-NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ -Nanopartikel zur hexagonalen β -Phase in Abhängigkeit zur Zeit. Durch die Erhöhung des Natriumdefizits wird die Umwandlung von $\alpha \rightarrow \beta$ stärker verzögert. Partikel der kubischen Phase mit sehr hohem Natriumdefizit vollziehen keine Phasenumwandlung innerhalb von vier Stunden. Die in der Synthese der Vorläuferpartikel eingesetzten Na-OA : SE-OA : NH_4F Verhältnisse sind im Diagramm angegeben. Die Linien dienen zur visuellen Unterstützung.

3.2. Keimbildung von β - $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ -Partikeln: Einfluss des Natriumgehalts

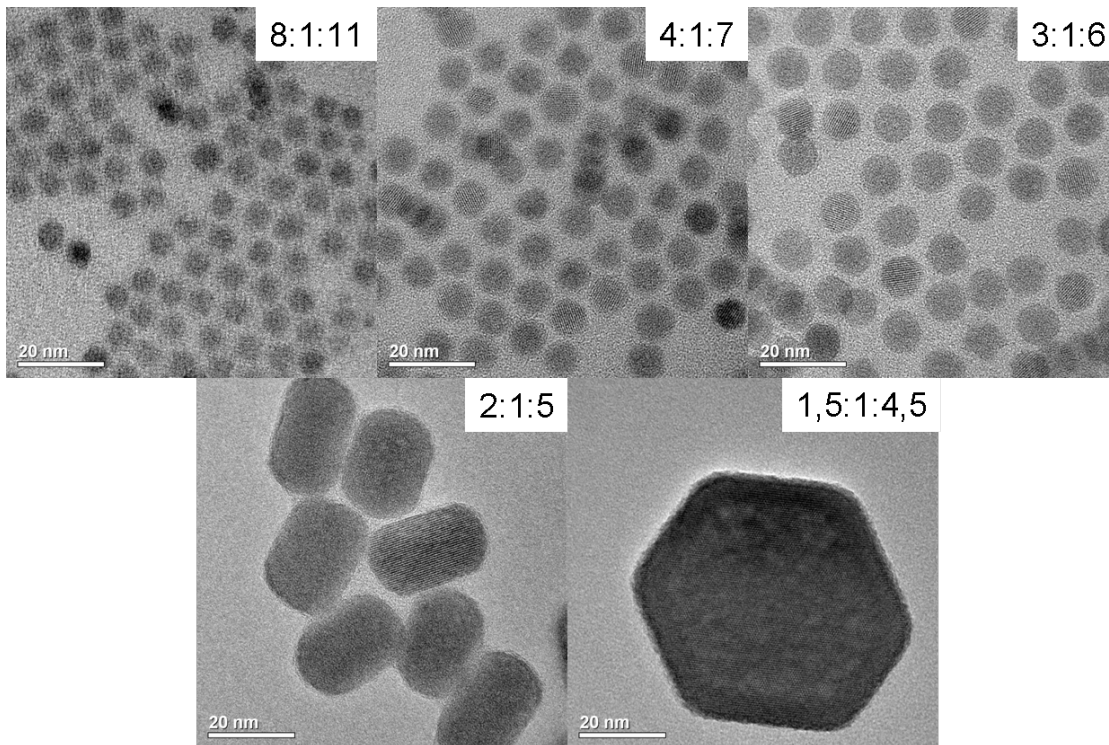


Abbildung 3.11.: TEM-Aufnahmen aufwärtskonvertierender und hexagonaler β -Nanopartikel, hergestellt aus kubischen α - $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ -Vorläuferpartikeln bei 300 °C in Ölsäure/1-Octadecen. Die Anzahl der entstehenden Keime der β -Phase während der Ostwald-Reifung ist abhängig von dem Na-OA : SE-OA : NH_4F Verhältnis, welches in der Synthese der Vorläuferpartikel eingesetzt wurde.

3. Kontrolle der Partikelgröße in der Synthese von $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ -Nanopartikeln

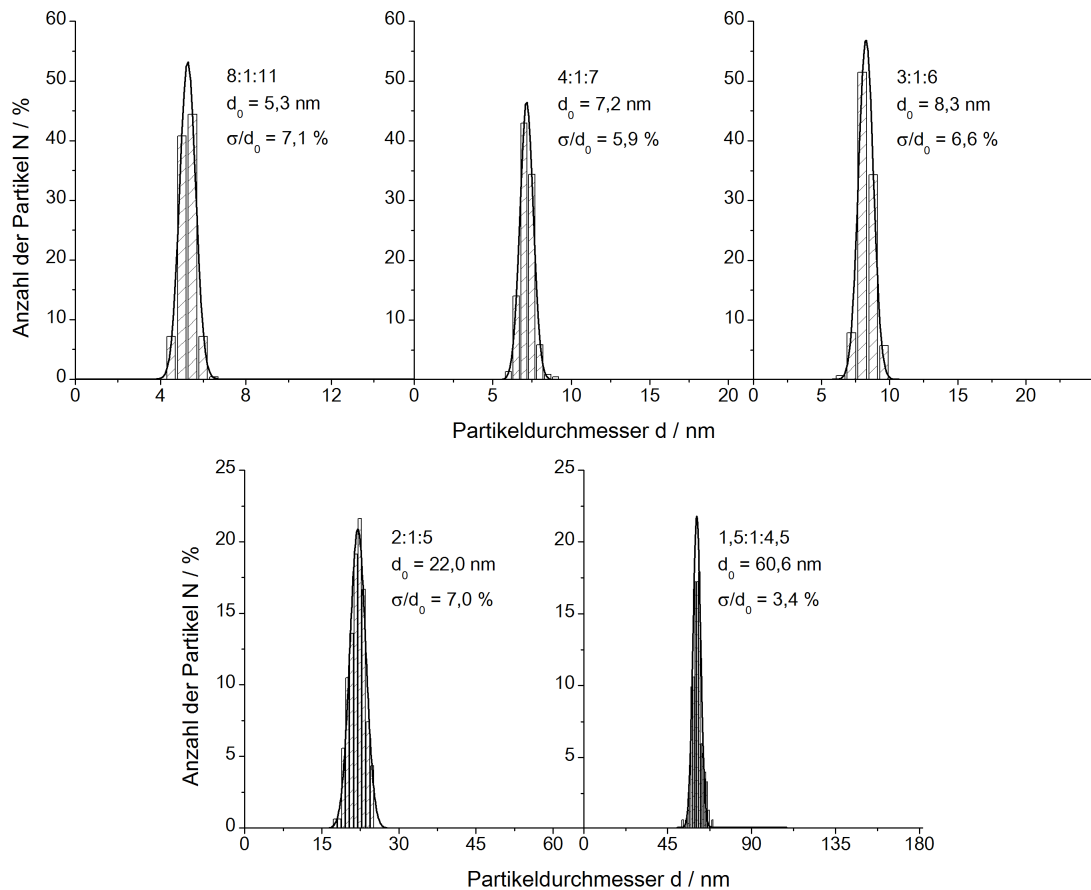


Abbildung 3.12.: Histogramme der Partikelgrößen der in Abb. 3.11 gezeigten aufwärtskonvertierenden Nanopartikel, hergestellt durch Erhitzen und folglich einsetzender Ostwald-Reifung von kubischen $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ -Vorläuferpartikeln mit unterschiedlichen Zusammensetzungen in Ölsäure/Octadecen bei 300 °C. Das in der Synthese der Vorläuferpartikel eingesetzte Na-OA : SE-OA : NH_4F Verhältnis, sowie die mittlere Teilchengröße (d_0) und die relative Standardabweichung (σ/d_0) ist in jedem Graph angegeben.

3.2. Keimbildung von β - NaYF_4 :Yb,Er-Partikeln: Einfluss des Natriumgehalts

abgebildet. Zu sehen ist nicht nur ein Anwachsen der Partikelgröße, sondern auch ab einer gewissen Größe ein Übergang von kugelförmigen zu hexagonal prismatischen

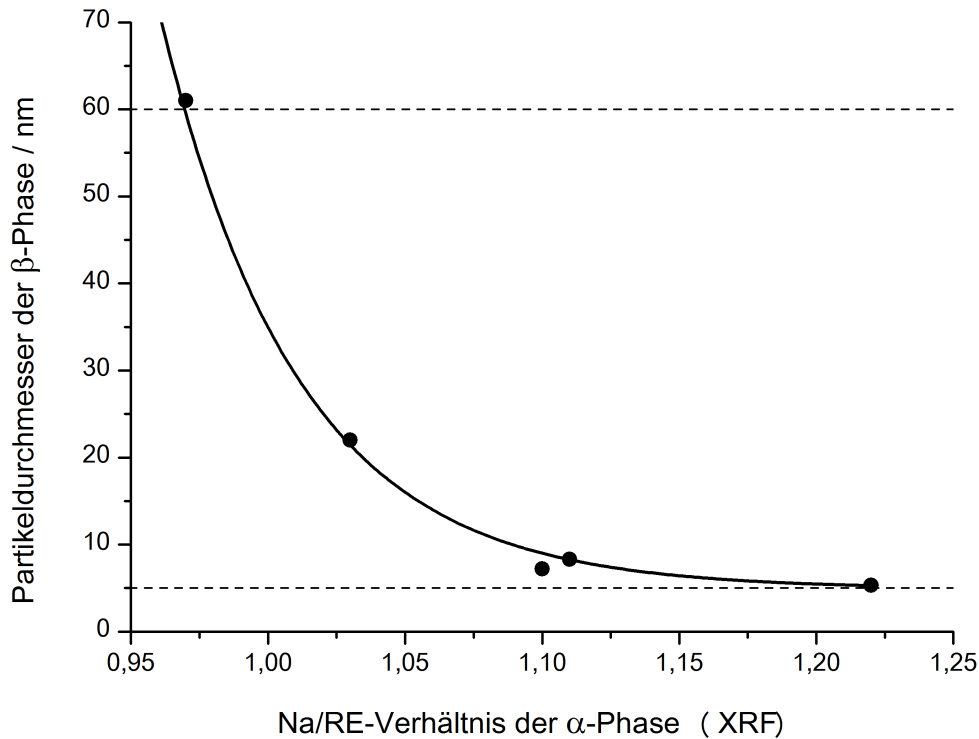


Abbildung 3.13.: Mittlere Teilchengröße von monodispersen, aufwärtskonvertierenden β - NaYF_4 :Yb,Er-Nanopartikeln, hergestellt durch das Aufheizen von kubischen Vorläuferpartikeln mit verschiedenen Na/RE-Verhältnissen. Das Natrium-zu-Seltenerd-Verhältnis wurde mittels Röntgenfluoreszenzanalyse ermittelt. Die Linien dienen zur visuellen Unterstützung.

(stäbchenförmigen) Kristallen. Die zugehörigen Übersichtsaufnahmen, Röntgendiffraktogramme und deren Rietveld-Anpassungen sind im Anhang zu finden. Die genauen mittleren Teilchengrößen und die Partikelgrößenverteilungen sind in den Histogrammen in Abb. 3.12 angegeben. Hierbei ist die Monodispersität der Partikel zu erkennen, deren relative Standardabweichung zwischen 3,4 und 7,1 % liegen. Vor allem die kleineren Partikel besitzen eine etwas breitere Teilchengrößenverteilung als die großen Partikel. Begründet in der Methode des Auszählens, können kleinere Abweichungen, bzw. fehlerhafte Messungen, zu stärkeren Abweichungen bei kleinen Nanopartikeln führen.

Eine weitere Überlegung bezüglich der verzögerten Keimbildung ist, dass evt. schon bei der Herstellung der Vorläuferpartikel Keime der hexagonalen Phase

3. Kontrolle der Partikelgröße in der Synthese von $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ -Nanopartikeln

entstehen. In den Röntgenpulverdiffraktogrammen sind diese wegen der geringen Anzahl jedoch nicht zu sehen. Für eine Beispielrechnung wird die Synthese mit dem höchsten Natrium-zu-Seltenerd-Verhältnis betrachtet, weil beim Erhitzen der erhaltenen α -Partikel bei 300 °C die kleinsten Teilchen mit einer mittleren Größe von 5,3 nm entstehen. Wegen des geringen Durchmessers sind dementsprechend die meisten Keime der β -Phase entstanden, wodurch ein Nachweis im XRD am wahrscheinlichsten ist. Es wird angenommen, dass vor dem Erhitzen der Durchmesser der α - und β -Partikel gleich ist und in diesem Fall 2 nm beträgt (siehe Abb. 3.8). Nach Beendigung der Synthese müsste der Durchmesser des β -Materials um einen Faktor von 2,65 auf 5,3 nm angestiegen sein. Nach der Berechnung in Gl. 3.1, wird das 18,6-fache Volumen der anfänglichen Kerne benötigt, um solch ein Wachstum

$$\begin{aligned}
 V_{ges} &= x \cdot V_{Kern} \\
 \Rightarrow \frac{4}{3}\pi r_{ges}^3 &= x \cdot \frac{4}{3}\pi r_{Kern}^3 \\
 \Rightarrow r_{ges}^3 &= x \cdot r_{Kern}^3 \\
 \Rightarrow r_{ges} &= \sqrt[3]{x} \cdot r_{Kern} \\
 \Rightarrow 2,65 \cdot r_{Kern} &= \sqrt[3]{x} \cdot r_{Kern} \\
 \Rightarrow 2,65 &= \sqrt[3]{x} \\
 \Rightarrow x &= 18,6
 \end{aligned}
 \tag{3.1}$$

zu erreichen. Es müssen somit 17,6-mal mehr α -Vorläuferpartikel in der Lösung vorhanden sein. Dies entspricht einem Anteil von 5,4 % an β -Keimen in der anfänglichen Probe und ist damit mit dem XRD schwer nachzuweisen. Wird dazu Abb. 3.8 betrachtet, ist zu erkennen, dass jegliche Reflexe der hexagonalen β -Phase durch die stark verbreiterten Reflexe der α -Phase und der vorhandenen Oleate überlagert würden. Somit kann nicht ausgeschlossen werden, dass es sich nicht um eine verzögerte Keimbildung handelt, sondern dass erst nach einem gewissen Wachstum der β -Partikel in der Probe, diese eine ausreichend hohe Intensität für einen Nachweis im Diffraktogramm aufweisen. Diese ist abhängig von der Anzahl und der Größe der Partikel. Deswegen könnte die Zeit bis zur scheinbaren Phasenumwandlung für die großen Partikel länger sein, weil bei diesen die Anzahl der Keime deutlich geringer als bei den 5 nm großen Teilchen ist. Dementsprechend müssten diese Keime in der Probe erst deutlich wachsen und die Anzahl an kubischen Partikeln verringert werden.

Abb. 3.11 und 3.13 zeigen, dass die Partikelgröße der monodispersen β -Phase mit verringertem Natriumgehalt der α -Partikel systematisch kleiner wird. Wie gezeigt können β - $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ -Nanopartikel in Größen bis zu 5 nm durch das Erhitzen von α -Partikeln mit hohen molaren Verhältnissen von 8 : 1 : 11 ($\text{Na-OA} : \text{SE-OA} : \text{NH}_4\text{F}$) reproduzierbar hergestellt werden. Diese kleinen aufwärtskonvertierenden Partikel

3.2. Keimbildung von β -NaYF₄:Yb,Er-Partikeln: Einfluss des Natriumgehalts

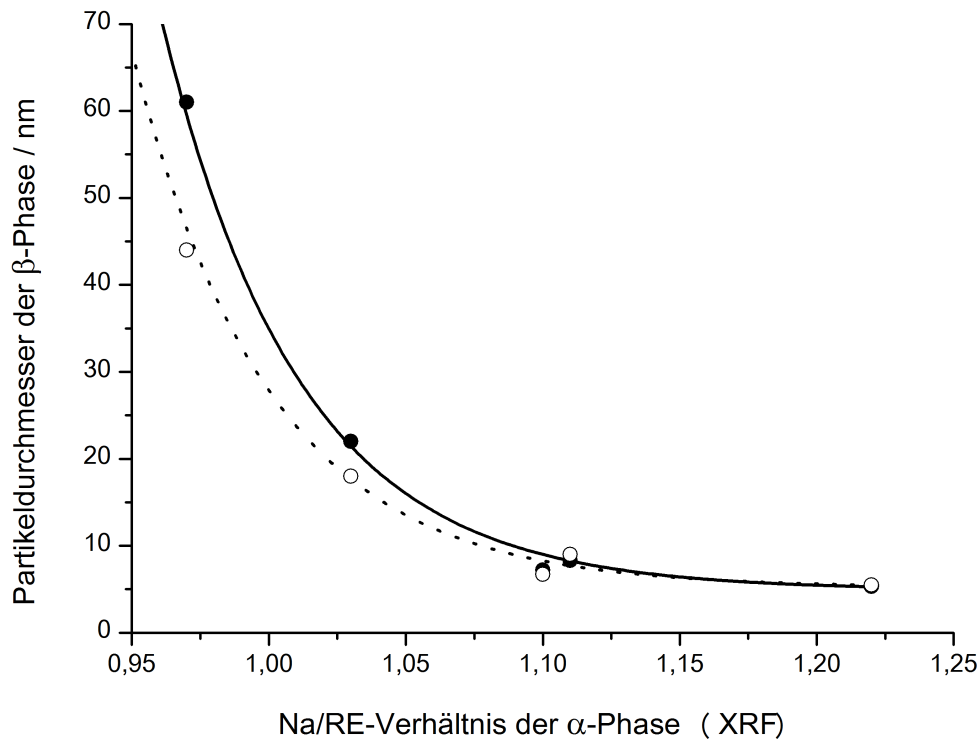


Abbildung 3.14.: Mittlere Teilchengröße von monodispersen aufwärtskonvertierenden β -NaYF₄:Yb,Er-Nanopartikeln, hergestellt durch das Aufheizen von kubischen Vorläuferpartikeln mit verschiedenen Na/RE-Verhältnissen. Dargestellt sind die aufwärtskonvertierenden Nanopartikel die mit (\circ) und ohne (\bullet) zusätzlichem Na-Oleat und Ammoniumfluorid aufgeheizt wurden. Das Natrium-zu-Seltenerd-Verhältnis wurde mittels Röntgenfluoreszenzanalyse ermittelt. Die Linien dienen zur visuellen Unterstützung.

3. Kontrolle der Partikelgröße in der Synthese von $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ -Nanopartikeln

der β -Phase sind in dem vorherigen Abschnitt für den Nachweis der Ostwald-Reifung verwendet worden. Wird das Verhältnis der drei Komponenten auf 2 : 1 : 5 reduziert, so erhält man β -Partikel mit einer Durchschnittsgröße von 22 nm. Bei einer weiteren Verringerung erhöht sich die Partikelgröße der β -Phase weiter, bis bei zu geringen Natriumgehalten keine vollständige Phasenumwandlung zur β -Phase mehr vollzogen wird. Berücksichtigt werden muss, dass die Partikel in Abwesenheit von Oleylamin hergestellt werden, welches oft verwendet wird, um die Bildung der kubischen α -Phase zu bevorzugen. Es wird vermutet, dass die Ostwald-Reifung, bzw. der Transport von Monomer, durch das Oleylamin gehemmt wird. Erwähnt werden muss nochmals, dass gemäß dem Phasendiagramm der makrokristallinen Systeme NaYF_4 , NaYbF_4 und NaErF_4 die kubische Phase in einer Zusammensetzung von NaYF_4 bis $\text{Na}_5\text{Y}_9\text{F}_{32}$ stabil ist, während die hexagonale Phase nur in einem engen Bereich um die Zusammensetzung von 1 : 1 erhalten werden kann.^[42] Stark natriumarme α -Partikel sollten deswegen nicht ausreichend Natriumfluorid beinhalten, um komplett zur β -Phase umgewandelt zu werden. Aus diesem Grund wird die Phasenumwandlung der α -Phase in der Anwesenheit von zusätzlichem Natriumoleat und Ammoniumfluorid in Lösung untersucht. Ein ausreichend großer Anteil von 0,6 mmol Na-OA und 0,6 mmol NH_4F pro 1 mmol Nanopartikel in

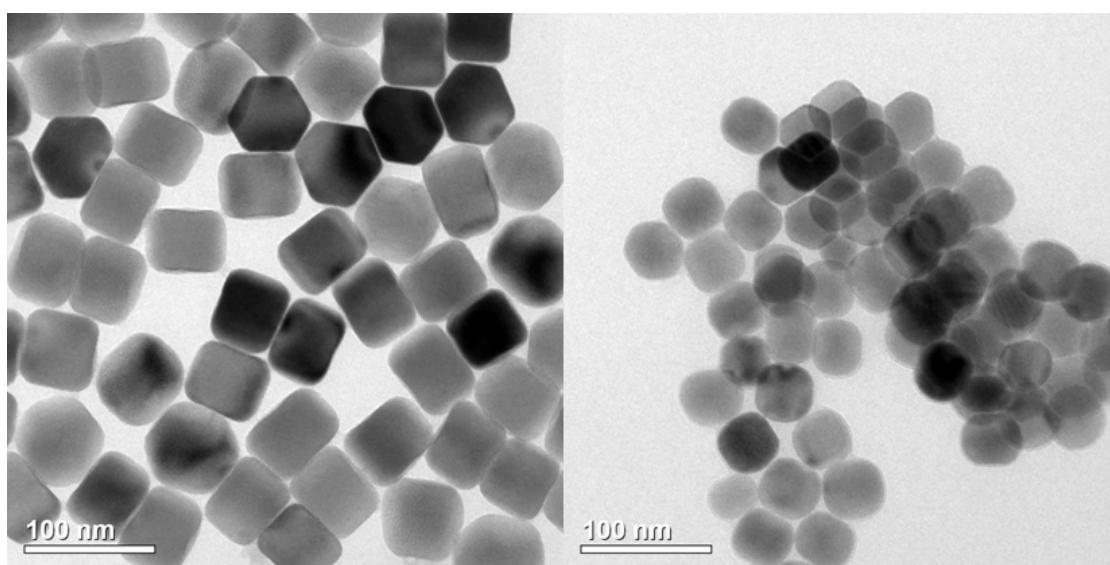


Abbildung 3.15.: TEM-Aufnahmen von β - $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ -Nanopartikeln die in ohne (links) und mit (rechts) zusätzlichem Na-Oleat und NH_4F beim Aufheizen der α -Vorläuferpartikel bei 300 °C in Ölsäure/1-Octadecen hergestellt wurden. Das Verhältnis in der Synthese der α -Partikel war 1,5 : 1 : 4,5 (Na-OA : SE-OA : NH_4F).

Ölsäure/1-Octadecen, der den Anteil von Natriumoleat in der Ligandenhülle in

3.2. Keimbildung von β - $\text{NaYF}_4\text{:Yb,Er}$ -Partikeln: Einfluss des Natriumgehalts

allen Proben übersteigen sollte, wurde verwendet.

Das dabei erhaltene Ergebnis zeigt, dass bei zusätzlichem Na-OA und NH_4F eine vollständige Konversion zur hexagonalen Phase in allen Fällen beobachtet wird. Weiterhin verringert sich die Partikelgröße bei den finalen Produkten leicht. Dieses ist in Abb. 3.14 gezeigt, die ebenfalls die Ergebnisse der Synthese in Abwesenheit von weiterem Natriumoleat und Ammoniumfluorid aus Abb. 3.13 beinhaltet. Man erkennt, dass die Größe der β -Partikel zum einen stark mit der Zusammensetzung der für die Synthese eingesetzten α -Partikel variiert (Zusammensetzung wurde mittels XRF gemessen), aber zum anderen auch die Anwesenheit von zusätzlichem Natriumoleat und Ammoniumfluorid in der Lösung zu leicht kleineren hexagonalen Partikeln führt, als bei denen, welche ohne zusätzliche Substanzen hergestellt wurden. Letzteres deutet daraufhin, dass auch der Zusatz der beiden Substanzen einen geringen Effekt auf die Keimbildung der hexagonalen Partikel in Lösung ausüben. Dieser schwache Effekt ist ähnlich zu dem von Sui et al. veröffentlichten Ergebnissen die zeigen, dass die Größe der finalen β -Partikel abhängig von dem Anteil von Metalloleat in der thermischen Zersetzung von Metalltrifluoracetaten ist.^[38] Als Beispiel sind die Partikel mit dem Natriumverhältnis von 1,5:1:4,5 mit und ohne Zugabe von Na-OA und NH_4F in Abb. 3.15 dargestellt. Man sieht deutlich eine Verringerung der Partikelgröße, in diesem Beispiel von 60 auf 44 nm. Dieser Einfluss ist jedoch nur bei den natriumdefizienten Partikeln stark, bei den natriumreichen ist kaum ein Unterschied zu erkennen. Eine natriumreiche Oberfläche, bzw. der Zusatz von Natriumoleat und NH_4F , hat also einen Effekt auf die Größe der finalen Partikel, der Hauptparameter liegt aber bei der Zusammensetzung der vorher hergestellten Vorläuferpartikel. Diese bestimmen vorrangig die Größe der finalen β -Nanopartikel. Neben der Größe ist auch noch die Geschwindigkeit der Umwandlung von der α - zur β -Phase erhöht, was aber auf die geringere Größe und evt. höhere Anzahl an β -Keimen in Lösung zurückzuführen sein kann. Die Diffraktogramme, Rietveld-Anpassungen und weitere TEM-Aufnahmen sind im Anhang zu finden.

Die hier vorgestellte Synthesemethode basiert auf zwei Stufen, die Synthese der α -Partikel und das Aufheizen dieser Vorläuferpartikel um die hexagonale β -Phase zu erhalten. Es soll nun überprüft werden ob das Verfahren vereinfacht werden kann. Dabei werden die eingesetzten Edukte, nämlich Natriumoleat, Seltenerdoleat und Ammoniumfluorid, in Ölsäure und 1-Octadecen gelöst und direkt auf 300 °C erhitzt und untersucht, ob die erhaltenen β -Partikel ähnliche Größen aufweisen wie zuvor in der Synthese mit den Vorläuferpartikeln. Als Beispiel werden die Natrium-zu-Seltenerd-Verhältnisse von 2:1:5 (Na-OA:SE-OA: NH_4F) und 8:1:11 gewählt. Dabei werden wieder nach bestimmten Zeiten Proben mit einer Glasspritze mit Metallkanüle genommen, um Unterschiede zu den bereits beobachteten Reaktionsverläufen zu bestimmen. Wie in Abb. 3.16 zu erkennen, entsteht vor

3. Kontrolle der Partikelgröße in der Synthese von $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ -Nanopartikeln

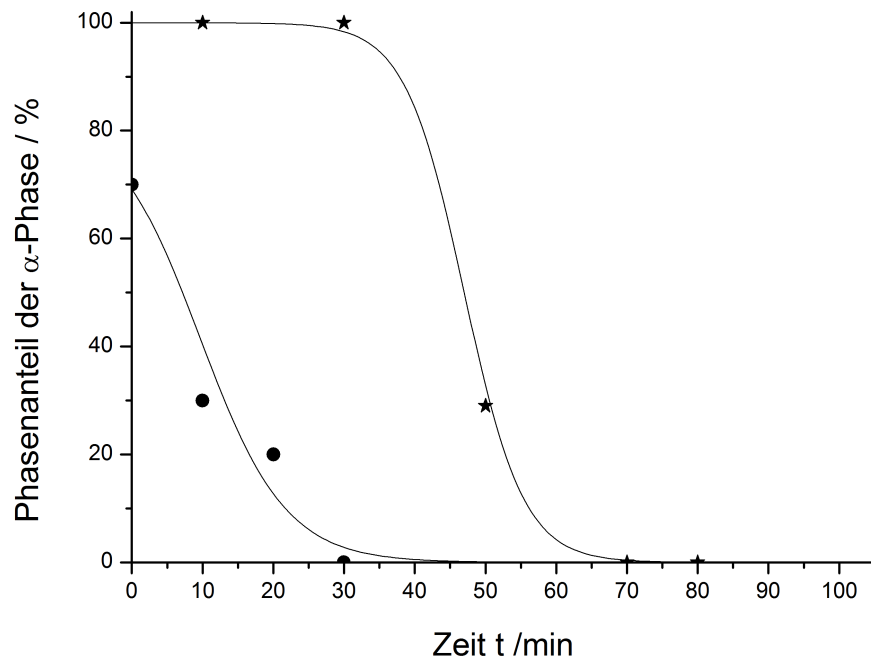


Abbildung 3.16.: Die Reaktion von Na-Oleat, Seltenerd-Oleat und NH_4F in Ölsäure/1-Octadecen bei 300°C führt zu kubischem α - $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ als Zwischenprodukt, bevor Partikel der β -Phase entstehen. Die Graphen zeigen das molare Verhältnis der α - zur β -Phase an, ermittelt durch Rietveld-Anpassung der Röntgendiffraktogramme nach verschiedenen Synthesenzeiten. Die Zeitangaben beziehen sich auf die Dauer nach Erreichen von 300°C . Dargestellt ist die Synthese von $5,5\text{ nm}$ β - $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ -Kernen (●) aus den Edukten mit einem Natriumüberschuss in der Synthese mit einem Verhältnis von $8:1:11$ (Na-OA : SE-OA : NH_4F), sowie die Synthese mit geringerem Natriumanteil und dem Verhältnis von $2:1:5$ (★). Die Linien dienen zur visuellen Unterstützung.

3.2. Keimbildung von β - NaYF_4 :Yb,Er-Partikeln: Einfluss des Natriumgehalts

dem Erreichen der Reaktionstemperatur kubisches α - NaYF_4 :Yb,Er. Dieses wandelt sich nach dem bekannten Mechanismus in die hexagonale Phase um. Mit dieser Methode dauert die komplette Phasenumwandlung etwa 30 Minuten, während mithilfe der Vorläuferpartikel die Zeit mit insgesamt 40 Minuten länger ist. Gründe dafür können etwaige Ungenauigkeiten beim Abwiegen des Natriumoleates sein und das Verpassen des exakten Zeitpunkts der vollständigen Phasenumwandlung.

Im zweiten Schritt wird die Synthese mit einem geringeren Na-OA : SE-OA : NH_4F Verhältnis wiederholt, diesmal mit 2 : 1 : 5. Der Verlauf ist ebenfalls in Abb. 3.16 dargestellt und führt zu Partikelgrößen von etwa 17 nm, die geringfügig kleiner als die finalen β -Partikel, hergestellt mit Vorläuferpartikeln, sind. TEM-Aufnahmen der beiden Beispiele sind in Abb. 3.17 zu sehen. Es ist somit möglich die aufwärtskonvertierenden β - NaYF_4 :Yb,Er-Nanopartikel, durch direktes Aufheizen der Edukte, mit ähnlichen Partikelgrößen wie mit der Methode der Vorläuferpartikel herzustellen.

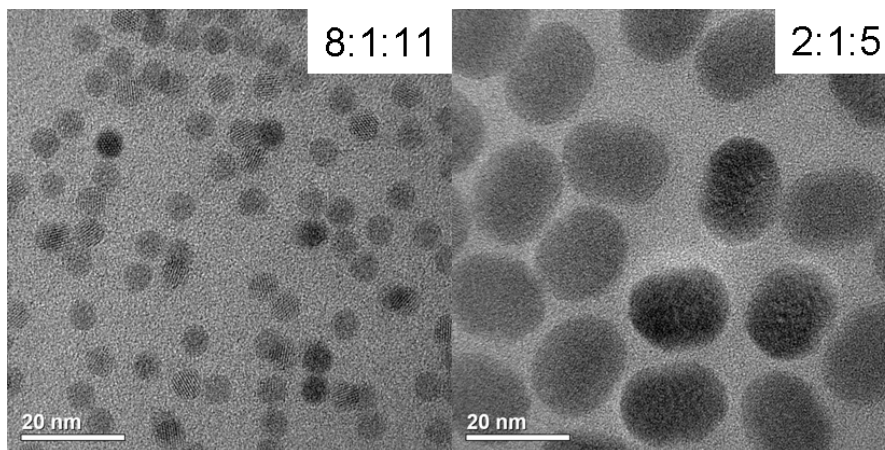


Abbildung 3.17.: TEM-Aufnahmen von β - NaYF_4 :Yb,Er-Nanopartikeln, hergestellt durch die Reaktion von Na-Oleat, Seltenerd-Oleat und NH_4F in Ölsäure/1-Octadecen bei 300 °C. Das in der Synthese verwendete Verhältnis von Na-OA : SE-OA : NH_4F ist in den jeweiligen Bildern angegeben.

3.3. Wachstum von undotierten NaSEF_4 -Partikeln (SE = Y, Yb, Er)

Wie eingangs beschrieben, haben Mai et al. gezeigt, dass je nach dem welcher Gruppe der Seltenen Erden die Elemente angehören, unterschiedliche Synthesebedingungen nötig sind, um die hexagonale β -Phase zu erhalten.^[28] Wang hat weiterhin die Do-

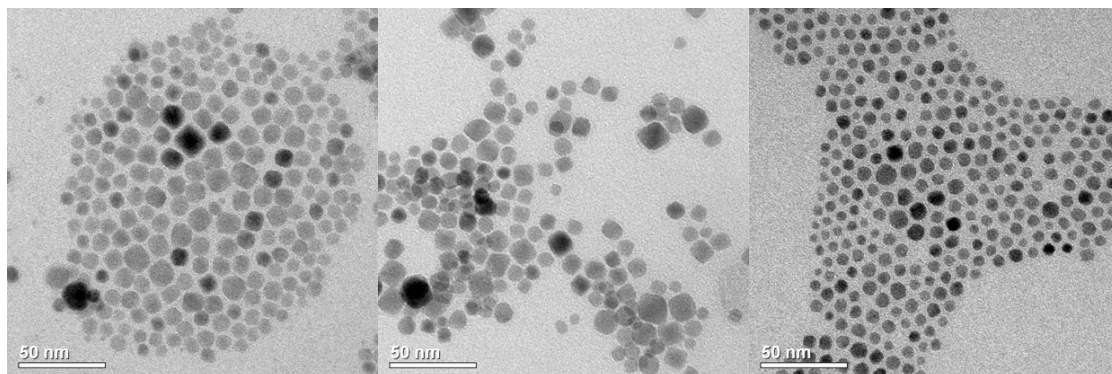


Abbildung 3.18.: Ostwald-Reifung von kubischen $\alpha\text{-Na}_5\text{Y}_9\text{F}_{32}$ -, $\alpha\text{-Na}_5\text{Yb}_9\text{F}_{32}$ - und $\alpha\text{-Na}_5\text{Er}_9\text{F}_{32}$ -Vorläuferpartikeln bei 300 °C in Ölsäure/1-Octadecen (von links nach rechts) führt zu breiter Teilchengrößenverteilung. Das molare Verhältnis von Na-OA : SE-OA : NH_4F , welches in der Synthese verwendet wurde, ist 5 : 9 : 32.

rierung von aufwärtskonvertierenden Nanopartikeln mit Elementen der Gruppe II eingeführt und dadurch die Größe der hexagonalen NaSEF_4 -Nanopartikel durch die Dotierungsmenge einstellen können.^[75] Dotierungen können also Einfluss auf das Wachstum der NaSEF_4 -Nanopartikel haben. Da bei dem hier eingesetzten System Yttrium verwendet wird, welches einer anderen Periode als die Lanthanoiden Ytterbium und Erbium angehört, ist herauszufinden, ob die Effekte in den beiden schon beschriebenen Abschnitten nur bei $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ -Nanopartikeln auftreten und durch ein Zusammenspiel der Dotierungsionen hervorgerufen werden. Dazu wurden die Versuche aus Kapitel 3.1 und 3.2 mit den undotierten Materialien NaYF_4 , NaYbF_4 und NaErF_4 wiederholt.

Zunächst werden jeweils die natriumdefizienten $\alpha\text{-Na}_5\text{SE}_9\text{F}_{32}$ -Partikel (SE = Y, Yb, Er) bei 200 °C in Ölsäure/1-Octadecen hergestellt. Die detaillierte Synthesebeschreibung ist in Kapitel 2.5 wiedergegeben. Die zunächst bei 200 °C erhaltenen Vorläuferpartikel bestehen aus der kubischen α -Phase und weisen Partikelgrößen von etwa 3 bis 4 nm auf. Anschließendes Erhitzen bei 300 °C in Ölsäure/1-Octadecen ergibt die in Abb. 3.18 abgebildeten finalen Partikel. Wie bei den aufwärtskonvertierenden Nanopartikeln führt das Aufheizen der stark natriumdefi-

3.3. Wachstum von undotierten NaSEf_4 -Partikeln
(SE = Y, Yb, Er)

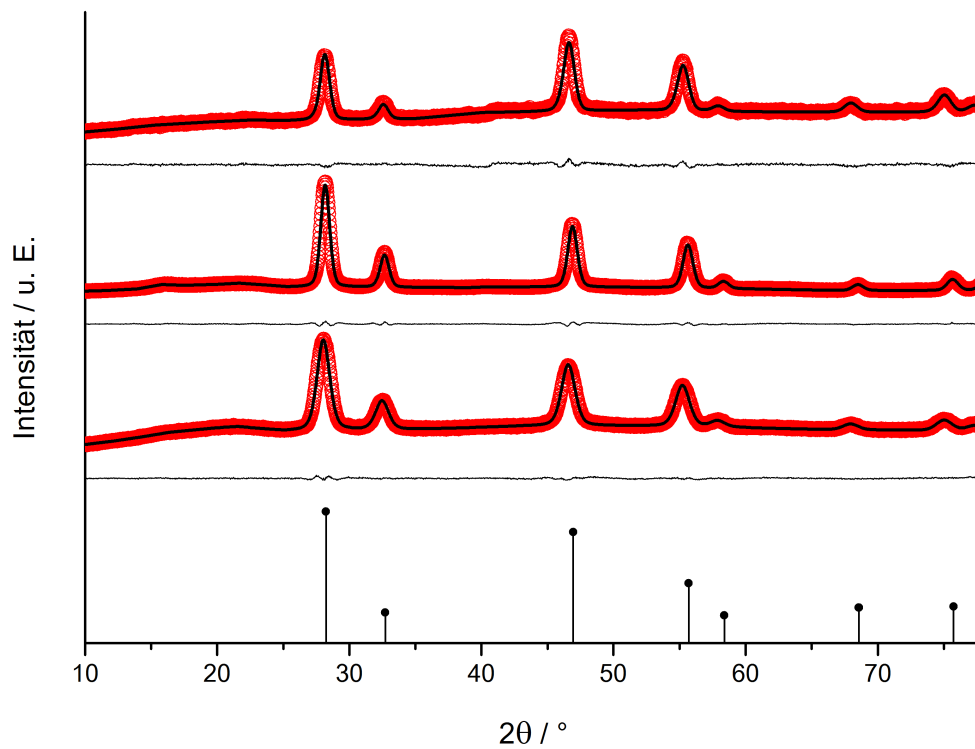


Abbildung 3.19.: Röntgendiffraktogramme der in Abb. 3.18 gezeigten Produktpartikel nach der Ostwald-Reifung von $\alpha\text{-Na}_5\text{Y}_9\text{F}_{32}$, $\alpha\text{-Na}_5\text{Yb}_9\text{F}_{32}$ und $\alpha\text{-Na}_5\text{Er}_9\text{F}_{32}$ (von oben nach unten) bei 300 °C in Ölsäure/1-Octadecen. Die Rietveld-Anpassungen sind als rote Punkte, die Diffraktogramme als schwarze Kurven dargestellt. Das jeweilige Residuum ist als Linie unter den Kurven dargestellt. Die vertikalen Linien bilden die Reflexlagen und -intensitäten der Referenzkarte von NaYF_4 ab (kubische α -Phase, ICSD: 77099).

3. Kontrolle der Partikelgröße in der Synthese von $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ -Nanopartikeln

zienten Vorläuferpartikel zu breiten Teilchengrößenverteilungen. Die Auswertung der Transmissionselektronenmikroskopiebilder führt für die relative Standardabweichung der Teilchengrößenverteilung zu Werten zwischen 19 und 29%. Im Einklang mit den breiten Verteilungen tritt wieder keine Phasenumwandlung von der kubischen α - zur hexagonalen β -Phase auf, wie an den Röntgendiffraktogrammen zu erkennen ist (Abb. 3.19). Durch Anpassung mittels der Rietveld-Verfeinerung sind für die Nanokristalle durchschnittliche Partikelgrößen von 7 (NaErF_4) und 8 nm (NaYF_4 und NaYbF_4) berechnet worden. Die XRD der Vorläuferpartikel und die Rietveld-Anpassungen zu den Proben sind im Anhang zu finden. Als nächstes

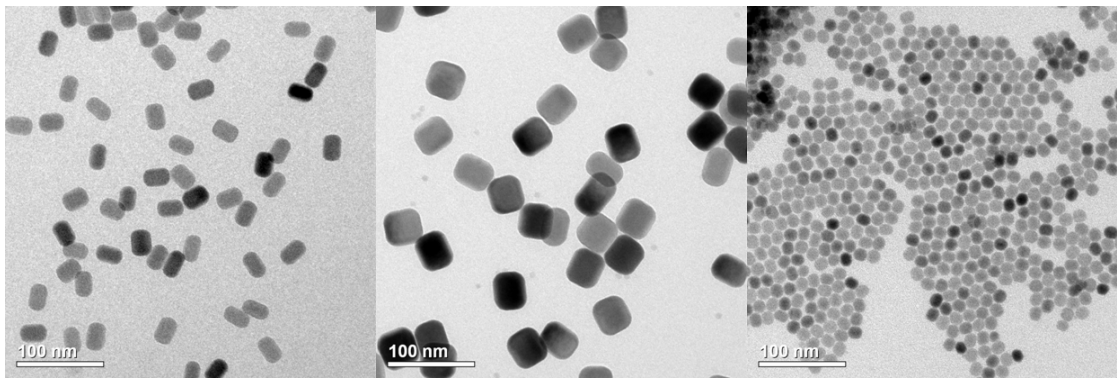


Abbildung 3.20.: Nahezu monodisperse Produktpartikel der β -Phase werden erhalten durch das Aufheizen von unter 10 nm kleinen α - NaYF_4 -, α - NaYbF_4 - und α - NaErF_4 -Vorläuferpartikeln bei 300 °C in Ölsäure/1-Octadecen (von links nach rechts). Die Vorläuferpartikel wurden mittels Na-OA, SE-OA und NH_4F im Verhältnis von 2,5 : 1 : 4 synthetisiert.

werden Vorläuferpartikel mit einem Natriumüberschuss von 2,5 : 1 : 4 ($\text{Na-OA} : \text{SE-OA} : \text{NH}_4\text{F}$) hergestellt, in Ölsäure/1-Octadecen redispergiert und auf 300 °C erhitzt. Diesmal entstehen nicht nur größere Partikel der jeweiligen Systeme, sondern diese sind auch monodispers mit Teilchengrößenverteilungen von 3 bis 6% (Abb. 3.20). Der Grund hierfür ist die Phasenumwandlung von α zu β die auch bei den undotierten Systemen auftritt. Die XRD für die TEM-Aufnahmen sind in Abb. 3.21, mit der Referenzkarte für hexagonales NaYF_4 , dargestellt. Das Verhalten der undotierten Systeme ist also gleich den aufwärtskonvertierenden Partikeln und weicht nur durch die unterschiedlichen Partikelgrößen davon ab. Diese ist anscheinend vorrangig von den verwendeten Elementen abhängig, wobei eine große Differenz zwischen den NaErF_4 -, mit 15 nm, und den NaYF_4 - und NaYbF_4 -Partikeln, mit 28 nm respektive 46 nm, besteht.

Für den zeitlichen Ablauf der Umwandlung von der α - zur β -Phase wird hier beispielhaft der Fall von NaYF_4 äquivalent zu Abb. 3.6 aus Kapitel 3.1 gezeigt. Das

3.3. Wachstum von undotierten NaSEF_4 -Partikeln
($SE = \text{Y}, \text{Yb}, \text{Er}$)

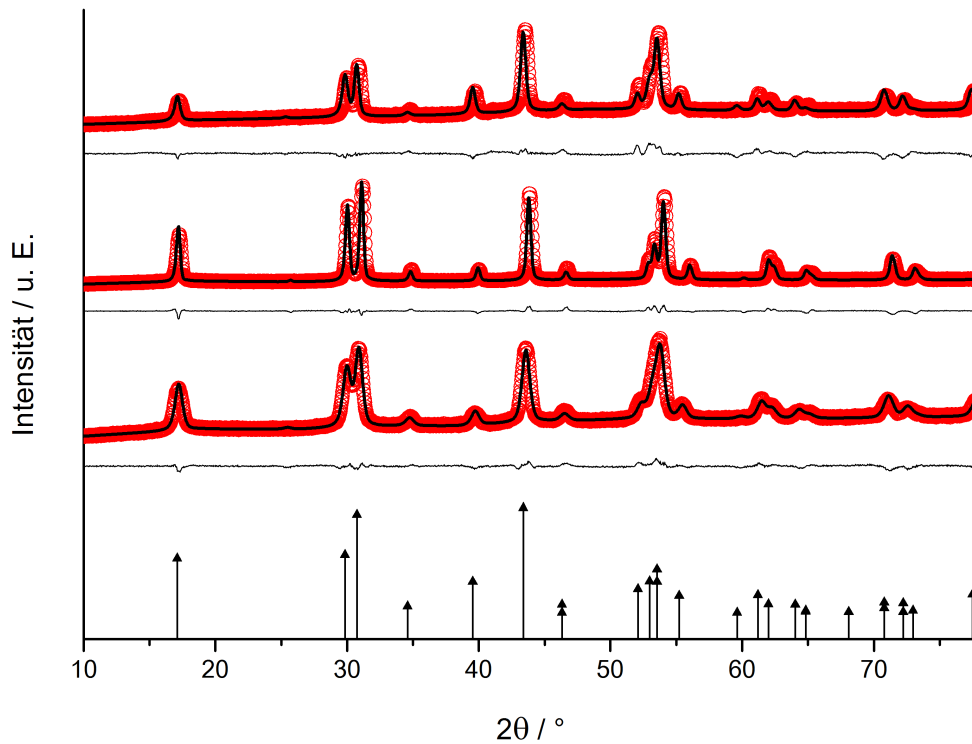


Abbildung 3.21.: Röntgendiffraktogramme der in Abb. 3.20 gezeigten Produktpartikel nach der Ostwald-Reifung von $\alpha\text{-NaYF}_4$, $\alpha\text{-NaYbF}_4$ und $\alpha\text{-NaErF}_4$ (von oben nach unten) bei 300°C in Ölsäure/1-Octadecen. Die Rietveld-Anpassungen sind als rote Punkte, die Diffraktogramme als schwarze Kurven dargestellt. Das jeweilige Residuum ist als Linie unter den Kurven dargestellt. Die vertikalen Linien bilden die Reflexlagen und -intensitäten der Referenzkarte von NaYF_4 ab (hexagonale β -Phase, ICSD: 51916).

3. Kontrolle der Partikelgröße in der Synthese von $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ -Nanopartikeln

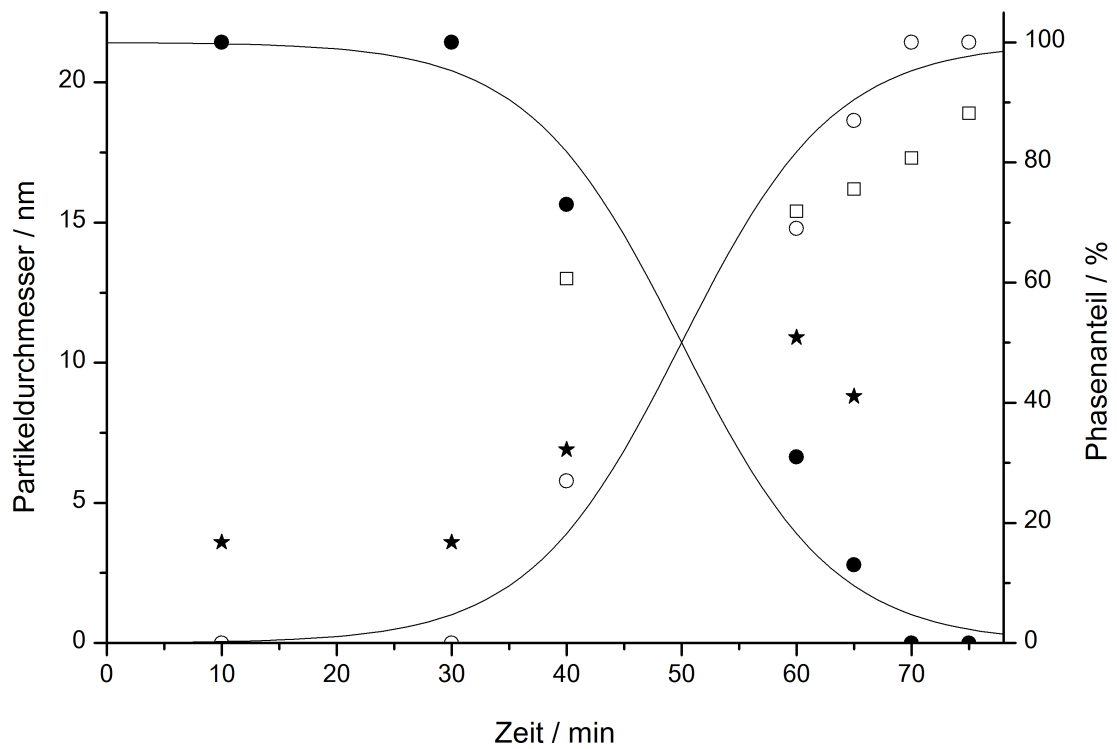


Abbildung 3.22.: Ostwald-Reifung von undotierten α - NaYF_4 -Nanopartikeln in Ölsäure/1-Octadecen bei $300\text{ }^\circ\text{C}$. Dargestellt ist die zeitliche Änderung der mittleren Partikelgröße der α -Phase (\star) und der in Lösung nukleierenden β -Phase (\square), sowie die Molenbrüche der kubischen (\bullet) α - und hexagonalen (\circ) β -Phase. Die kubischen Vorläuferpartikel wurden mit einem 2,5 : 1 : 4 ($\text{Na-OA} : \text{SE-OA} : \text{NH}_4\text{F}$) Verhältnis hergestellt. Die Linien dienen zur visuellen Unterstützung.

3.3. Wachstum von undotierten NaSEF_4 -Partikeln ($SE = Y, Yb, Er$)

Verhältnis von Natriumoleat, Seltenerdoleat und Ammoniumfluorid wurde ebenfalls bei 2,5 : 1 : 4 eingestellt, sowie die Konzentration und alle anderen Parameter unverändert gelassen. Zu beobachten ist in Abb. 3.22 ebenfalls eine verzögerte Nukleation der hexagonalen Phase. Wenn die β -Phase zum ersten Mal im XRD zu erkennen ist, ist der Abfall des Anteils der kubischen Phase rapide. Währenddessen wachsen die hexagonalen Partikel und auch die Durchschnittsgröße der kubischen Phase steigt an. Der Grund hierfür liegt in der parallel verlaufenden Ostwald-Reifung der Partikel. Durch das Auflösen der kleinsten Teilchen verschiebt sich die aus den XRD ermittelten durchschnittlichen Kristallitgrößen. Das heißt, die kubische Phase ist im Verlaufe der Synthese ebenfalls gewachsen, löst sich aber zu Gunsten der β -Nanopartikel auf. Dieser Verlauf ist ebenfalls bei dem dotierten System zu sehen, wobei die Zeit bis zur Keimbildung der β - NaYF_4 :Yb,Er-Partikel langsamer verläuft und 60 statt 40 Minuten dauert. Die finalen Größen der hexagonalen Partikel unterscheiden sich in diesem Fall geringfügig, nämlich 24 nm für die dotierten und etwa 28 nm für die undotierten NaYF_4 -Partikel.

Für die undotierten NaYF_4 -, NaYbF_4 - und NaErF_4 -Systeme werden nun ebenfalls die Einflüsse des Natriumgehalts der kubischen Vorläuferpartikel untersucht. Hierbei werden unterschiedliche Verhältnisse von 1,5 : 1 : 4,5 bis zu 8 : 1 : 11 ($\text{Na-OA} : \text{SE-OA} : \text{NH}_4\text{F}$) in der Synthese für die kubischen Vorläuferpartikel eingesetzt. Die Monodispersität der undotierten hexagonalen Partikel ist ähnlich der Teilchen des dotierten Systems und liegt in der Regel zwischen 3 und 7%. Die jeweiligen Partikel sind für NaYF_4 (Abb. 3.23 und 3.24), NaYbF_4 (Abb. 3.25 und 3.26) und NaErF_4 (Abb. 3.27 und 3.28) abgebildet und die eingesetzten Verhältnisse in den Aufnahmen angegeben. Die passenden XRD, Rietveld-Anpassungen und Histogramme sind im Anhang zu finden.

Es konnte also gezeigt werden, dass die dotierten und undotierten Partikel gemäß der Ostwald-Reifung wachsen und eine Phasenumwandlung von der α - zur β -Phase notwendig für eine enge Teilchengrößenverteilung der finalen Partikel ist. Die Keimbildung der hexagonalen Phase der undotierten Materialien ist wie beim hexagonalen β - NaYF_4 :Yb,Er verzögert und kann durch die Einstellung des Verhältnisses zwischen Natriumoleat und Seltenerdoleat in der Synthese der Vorläuferpartikel beeinflusst werden. Die in dieser Arbeit ermittelten Einflüsse auf die Keimbildung der hexagonalen β -Phase sind somit auf alle vier Systeme anwendbar. Kleine Abweichungen die zwischen den untersuchten Systemen existieren sind die Zeit bis zur Bildung der β -Partikel und deren finale Größe. Beides variiert abhängig von den benutzten Elementen.

3. Kontrolle der Partikelgröße in der Synthese von $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ -Nanopartikeln

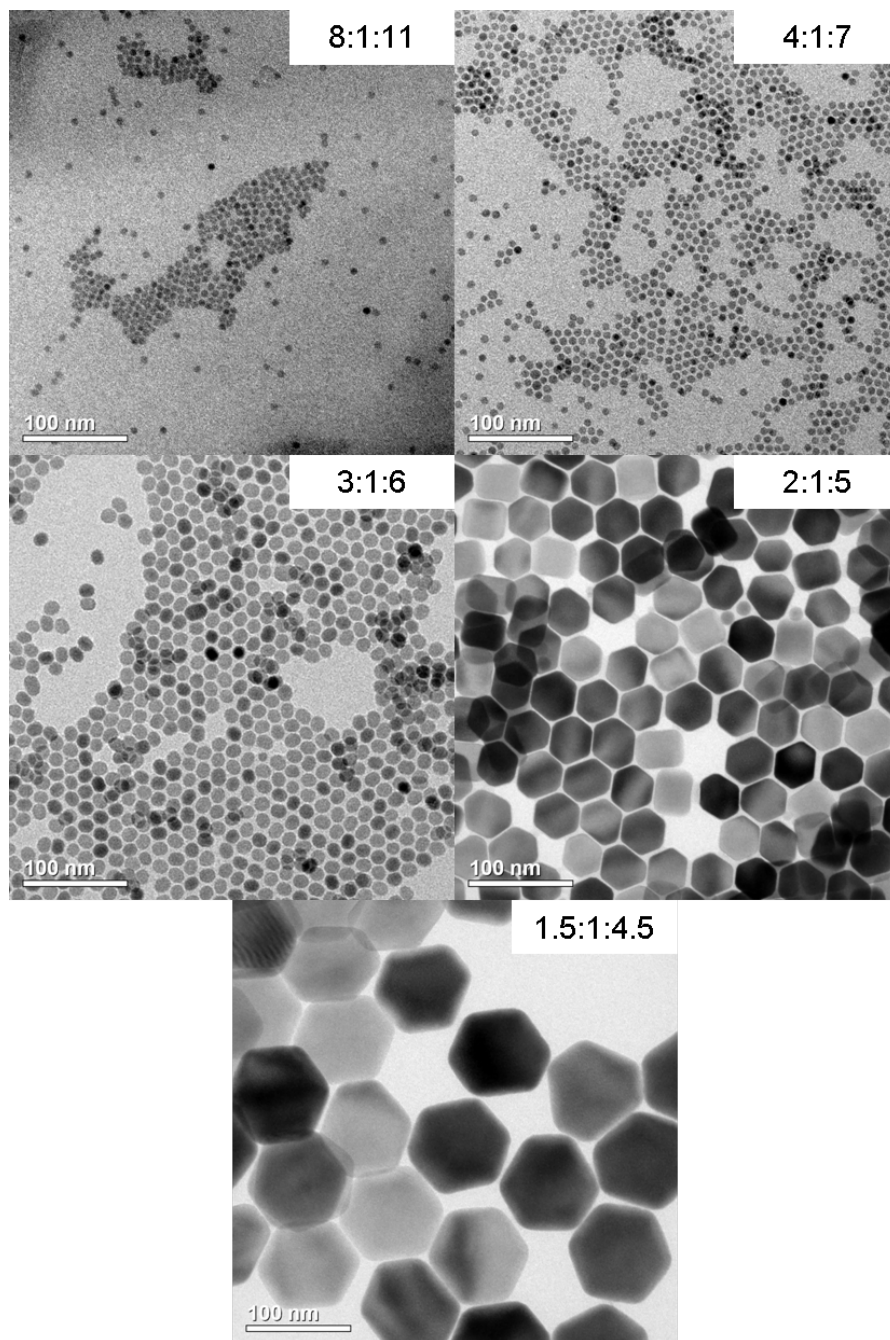


Abbildung 3.23.: TEM-Aufnahmen der undotierten, hexagonalen β - NaYF_4 -Nanopartikel hergestellt aus kubischen α - NaYF_4 -Vorläuferpartikeln bei 300 °C in Ölsäure/1-Octadecen. Die Anzahl der entstehenden Keime der β -Phase während der Ostwald-Reifung ist abhängig von dem Na-OA : SE-OA : NH_4F Verhältnis, welches in der Synthese der Vorläuferpartikel eingesetzt wurde. Das verwendete Verhältnis ist in den jeweiligen Bildern angegeben.

3.3. Wachstum von undotierten NaSEF_4 -Partikeln
(SE = Y, Yb, Er)

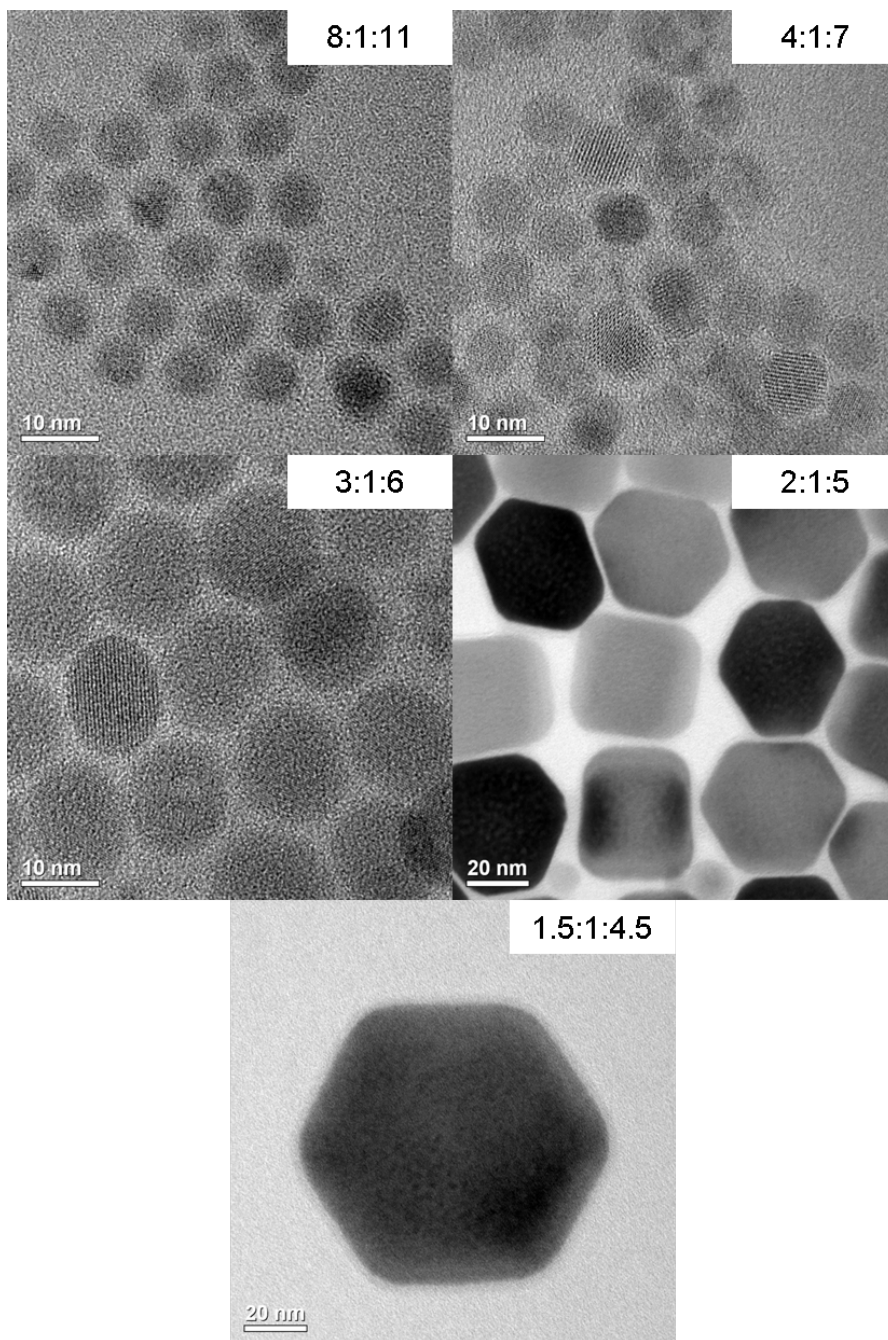


Abbildung 3.24.: TEM-Übersichtsaufnahmen der undotierten, hexagonalen β - NaYF_4 -Nanopartikel hergestellt aus kubischen α - NaYF_4 -Vorläuferpartikeln bei 300 °C in Ölsäure/1-Octadecen. Die Anzahl der entstehenden Keime der β -Phase während der Ostwald-Reifung ist abhängig von dem Na-OA : SE-OA : NH_4F Verhältnis, welches in der Synthese der Vorläuferpartikel eingesetzt wurde. Das verwendete Verhältnis ist in den jeweiligen Bildern angegeben.

3. Kontrolle der Partikelgröße in der Synthese von $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ -Nanopartikeln

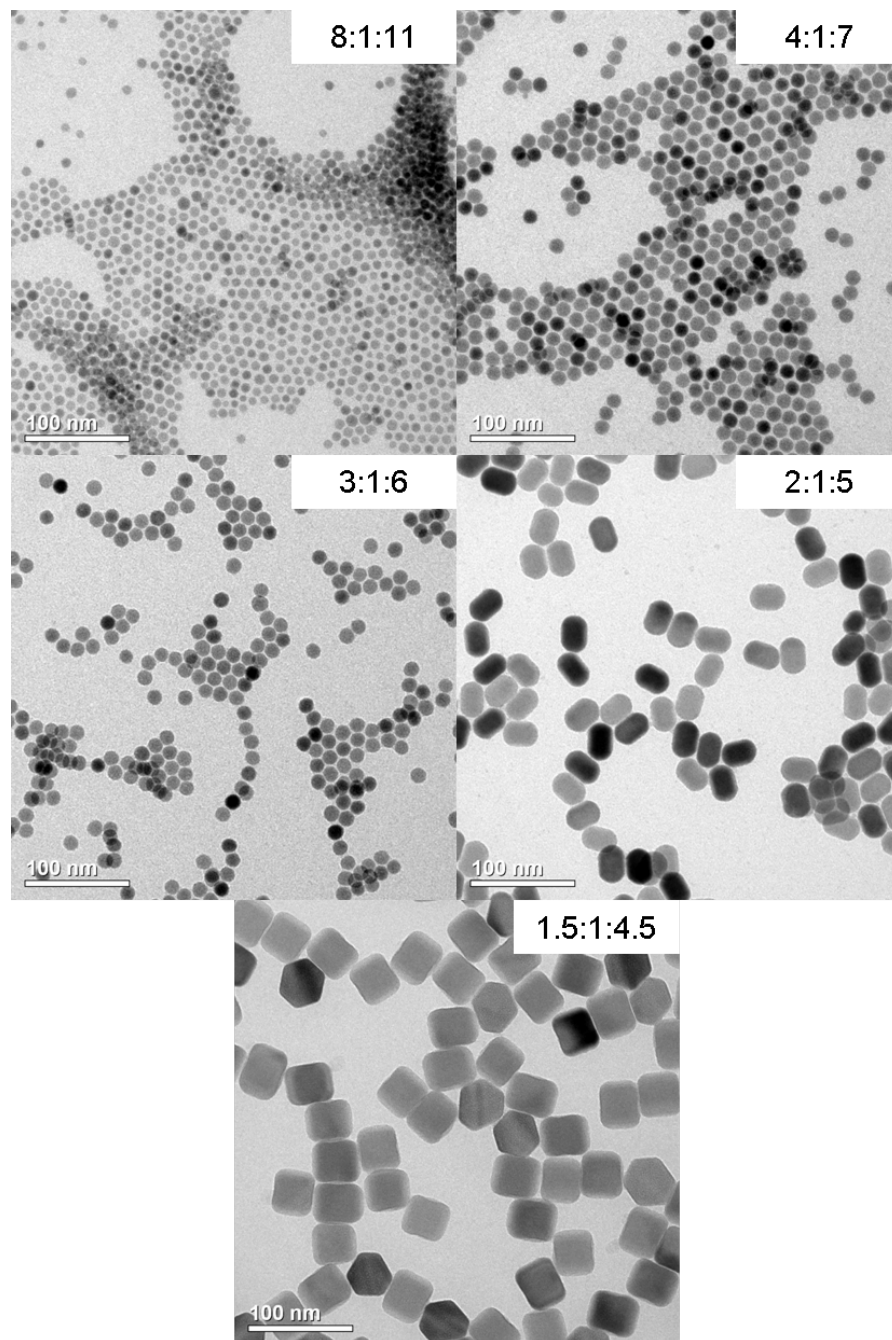


Abbildung 3.25.: TEM-Aufnahmen der undotierten, hexagonalen $\beta\text{-NaYbF}_4$ -Nanopartikel hergestellt aus kubischen $\alpha\text{-NaYbF}_4$ -Vorläuferpartikeln bei 300 °C in Ölsäure/1-Octadecen. Die Anzahl der entstehenden Keime der β -Phase während der Ostwald-Reifung ist abhängig von dem Na-OA : SE-OA : NH_4F Verhältnis, welches in der Synthese der Vorläuferpartikel eingesetzt wurde. Das verwendete Verhältnis ist in den jeweiligen Bildern angegeben.

3.3. Wachstum von undotierten NaSEF_4 -Partikeln
($\text{SE} = \text{Y}, \text{Yb}, \text{Er}$)

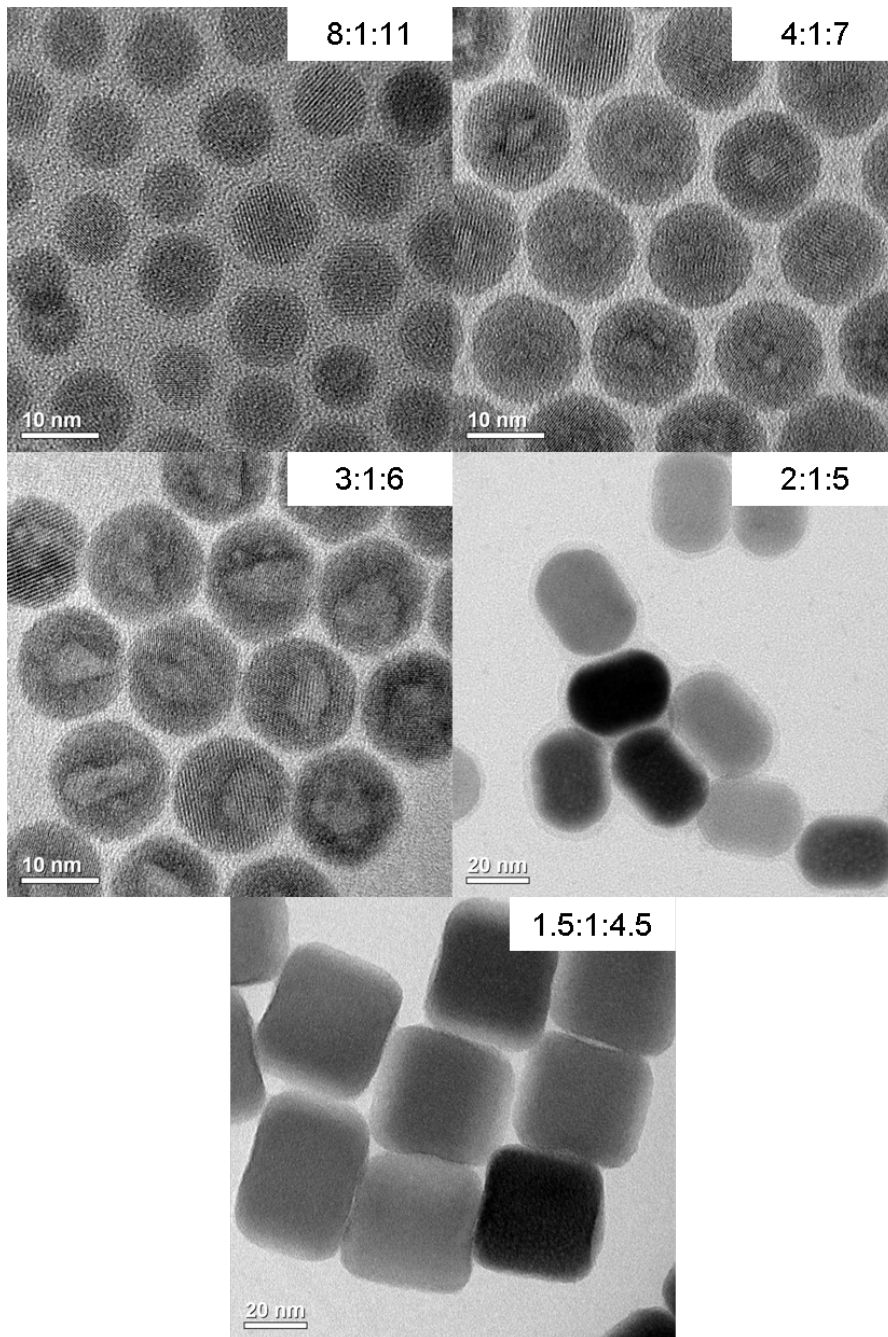


Abbildung 3.26.: TEM-Übersichtsaufnahmen der undotierten, hexagonalen β - NaYbF_4 -Nanopartikel hergestellt aus kubischen α - NaYbF_4 -Vorläuferpartikeln bei 300 °C in Ölsäure/1-Octadecen. Die Anzahl der entstehenden Keime der β -Phase während der Ostwald-Reifung ist abhängig von dem Na-OA : SE-OA : NH_4F Verhältnis, welches in der Synthese der Vorläuferpartikel eingesetzt wurde. Das verwendete Verhältnis ist in den jeweiligen Bildern angegeben.

3. Kontrolle der Partikelgröße in der Synthese von $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ -Nanopartikeln

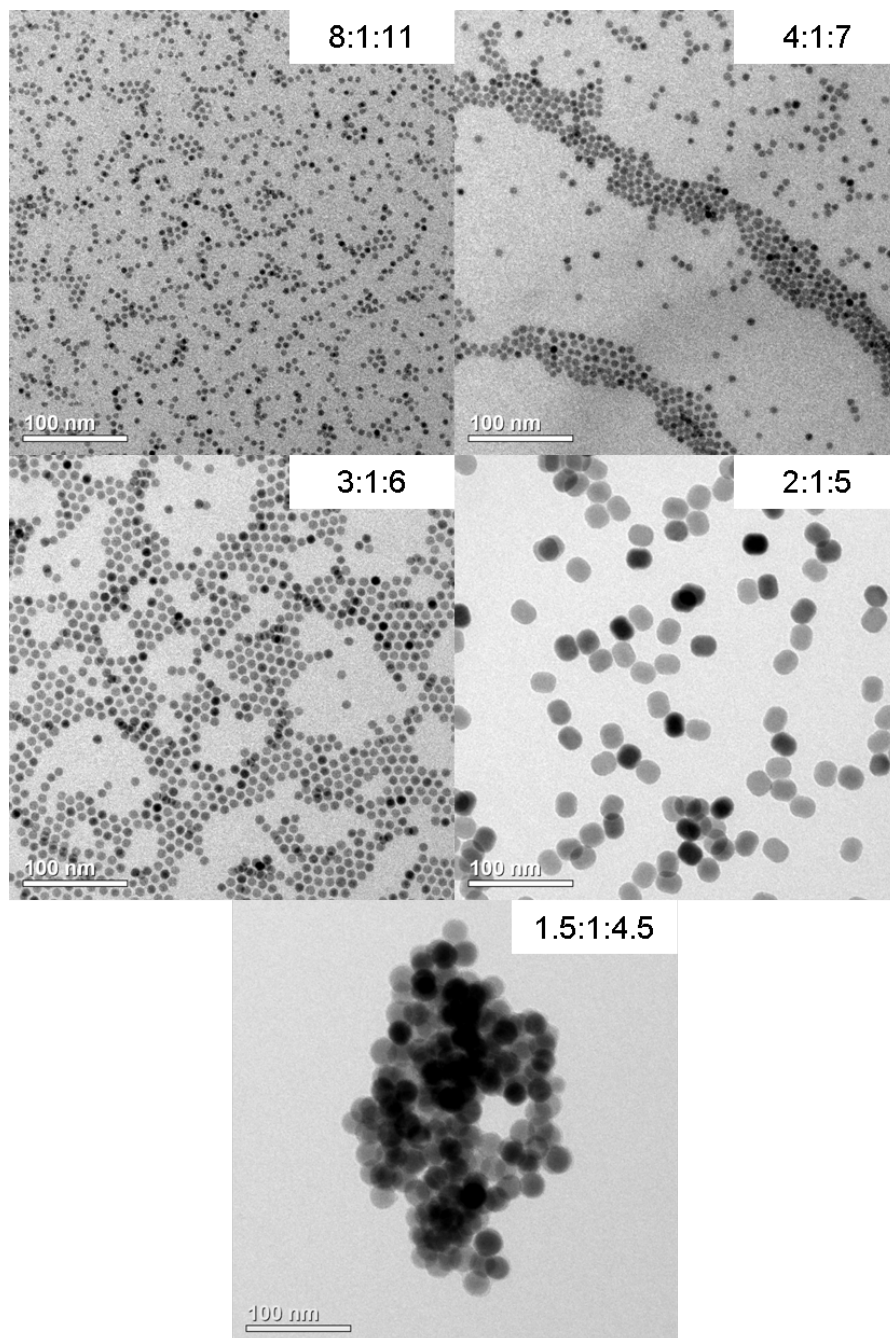


Abbildung 3.27.: TEM-Aufnahmen der undotierten, hexagonalen β - NaErF_4 -Nanopartikel hergestellt aus kubischen α - NaErF_4 -Vorläuferpartikeln bei 300 °C in Ölsäure/1-Octadecen. Die Anzahl der entstehenden Keime der β -Phase während der Ostwald-Reifung ist abhängig von dem Na-OA : SE-OA : NH_4F Verhältnis, welches in der Synthese der Vorläuferpartikel eingesetzt wurde. Das verwendete Verhältnis ist in den jeweiligen Bildern angegeben.

3.3. Wachstum von undotierten NaSEf_4 -Partikeln
(SE = Y, Yb, Er)

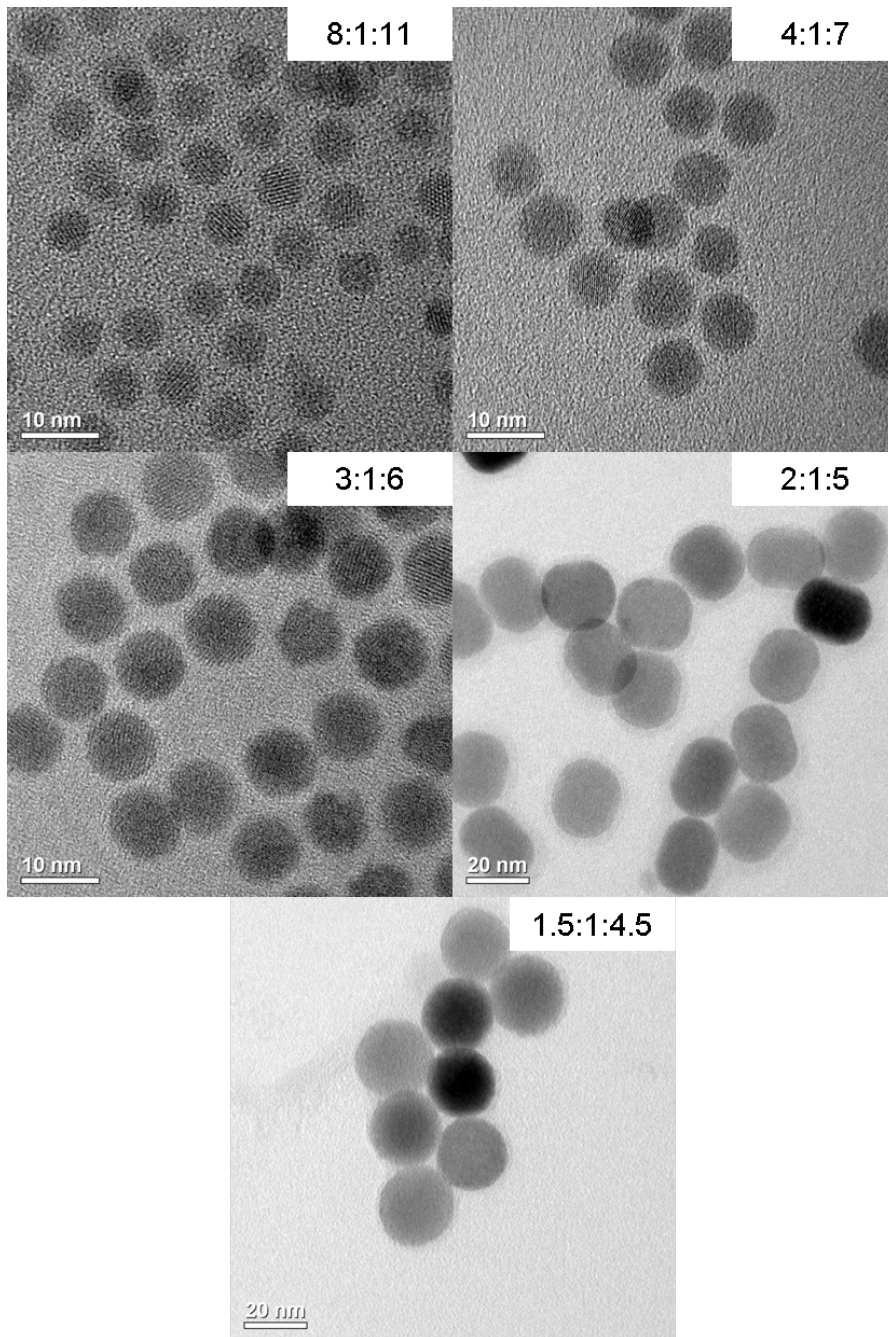


Abbildung 3.28.: TEM-Übersichtsaufnahmen der undotierten, hexagonalen β - NaErF_4 -Nanopartikel hergestellt aus kubischen α - NaErF_4 -Vorläuferpartikeln bei 300 °C in Ölsäure/1-Octadecen. Die Anzahl der entstehenden Keime der β -Phase während der Ostwald-Reifung ist abhängig von dem Na-OA : SE-OA : NH_4F Verhältnis, welches in der Synthese der Vorläuferpartikel eingesetzt wurde. Das verwendete Verhältnis ist in den jeweiligen Bildern angegeben.

4. Herstellung eines β - $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}/\text{NaYF}_4$ -Kern/Schale-Systems mit Größen ≤ 10 nm

4.1. Synthese von aufwärtskonvertierenden Nanopartikeln mit einer NaYF_4 -Schale

Anwendungsmöglichkeiten für aufwärtskonvertierende Nanopartikel gibt es vor allem im biologischen Bereich. Wie schon erwähnt sind dafür monodisperse, kleine Nanopartikel von Vorteil. Im vorherigen Kapitel wurde gezeigt, wie in der Synthese der Durchmesser der Teilchen durch die Beeinflussung der Keimbildung eingestellt werden kann. Somit ist es auch möglich, Partikel sehr geringer Größe herzustellen. Es ist jedoch bekannt, dass die Lumineszenzintensität von aufwärtskonvertierenden Nanopartikeln, durch strahlungslosen Energieübertrag an die Schwingungsniveaus von Liganden- oder Lösungsmittelmoleküle, verringert wird. Wegen des hohen Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisses, ist dieser Effekt bei den unter 10 nm großen Partikeln besonders ausgeprägt.^[133] Diese Verlustprozesse sollen durch das Aufwachsen einer undotierten Schale auf die Partikel gemindert und somit die Lumineszenzintensität erhöht werden. Erste Versuche mit lanthanoidhaltigen Materialien sind von Kömpe et al. durchgeführt worden.^[134] Dabei konnte die absolute Quantenausbeute von 4 nm großem $\text{CePO}_4:\text{Tb}$ durch eine LaPO_4 -Schale von 53 % auf 80 % erhöht werden. Die erhaltenen Werte liegen nahe an denen des makrokristallinen Materials. Lehmann führte daraufhin das heute am häufigsten verwendete Verfahren ein, nämlich die Verwendung des undotierten Kernmaterials als Schale.^[135] Neben der Erhöhung der Lumineszenzintensität, können durch die Einführung von anderen Elementen in das Schalenmaterial, weitere physikalische Eigenschaften der Nanopartikel verändert werden.^[136,137]

Die Synthese eines Kern/Schale-Systems kann auf zwei verschiedene Arten durchgeführt werden, der Zutropf- oder der Aufheizmethode. Bei Ersterem werden wahlweise die zu umhüllenden Kerne vorgelegt oder durch vorheriges Injizieren von Edukten gebildet.^[56,138] Das Schalenwachstum wird dann bei hohen Temperatu-

4. Herstellung eines β - $\text{NaYF}_4\text{:Yb,Er}/\text{NaYF}_4$ -Kern/Schale-Systems mit Größen $\leq 10\text{ nm}$

ren initiiert, indem geeignete Vorstufen des auf die Kernpartikel abzuscheidenden Schalenmaterials zugetropft werden. Als Vorstufen dienen meistens molekulare Verbindungen, die als Lösung zugegeben werden und sich bei hohen Temperaturen entweder zersetzen oder untereinander reagieren, jeweils unter Bildung des Schalenmaterials. Die zweite Methode ist schon in Kapitel 3 zur Herstellung der aufwärtskonvertierenden Nanopartikel verwendet worden. Kerne und Vorläuferpartikel werden dabei getrennt voneinander synthetisiert, danach als Lösung zusammengeführt und in einem Kolben gemeinsam aufgeheizt.^[59,60]

Für die aufwärtskonvertierenden β - $\text{NaYF}_4\text{:Yb,Er}$ -Partikel wird am häufigsten das Wirtsgitter NaYF_4 zur Bildung einer Schale verwendet, da dann Gitterverzerrungen an der Grenzfläche zwischen Kern und Schale gering sind. Die in diesem Kapitel verwendete Methode zum Aufwachsen einer Schale aus undotiertem NaYF_4 ist die schon vorher erwähnte und benutzte Aufheizmethode und ist angelehnt an den Arbeiten von Johnson^[127] und Voß.^[106] Die Abscheidung einer NaSEF_4 -Schale aus einem Gruppe III-Element wie Yttrium ist jedoch schwierig, weil dabei in aller Regel Partikel der α -Phase des Schalenmaterials als erstes Produkt entstehen. Ein Schalenwachstum ist demnach nur bei Temperaturen möglich, bei denen die zunächst gebildeten Partikel der α -Phase wieder aufgelöst werden. Das dabei freigesetzte Material muss dann mit der Oberfläche der Kernpartikel reagieren, d. h. die Reaktionsbedingungen müssen so gewählt werden, dass die Nukleation von neuen Partikeln, die dann aus der β -Phase des reinen Schalenmaterials bestehen, verhindert wird. Um dies zu erreichen, wurden als Vorstufe für das Schalenmaterial kleine NaYF_4 -Partikel der α -Phase verwendet, die mit einem Verhältnis von 2 : 1 : 5 ($\text{Na-OA} : \text{SE-OA} : \text{NH}_4\text{F}$) bei 200 °C hergestellt wurden. Wie in Abb. 4.1 gezeigt, bilden solche Partikel erst nach langem Erhitzen unerwünschte β -Partikel aus dem reinen Schalenmaterial. Es würde sonst zu einer parallelen Keimbildung kommen und dadurch nicht nur die Teilchengrößenverteilung verbreitert werden, sondern auch zu einer geringeren Schalendicke und einer Verdünnung der Probe durch undotiertes β -Material kommen.

Für die Kern/Schale-Synthese wurden die Kernpartikel, wie am Ende von Kapitel 3.2 beschrieben, aus den Edukten hergestellt. Es werden dabei Natriumoleat, Seltenerdoleat und Ammoniumfluorid im Verhältnis von 8 : 1 : 11 in Ölsäure/1-Octadecen bei 300 °C für 30 min erhitzt, ohne die intermediär gebildeten α -Partikel zu isolieren. Die erhaltenen Nanopartikel besitzen eine Größe von etwa 5 nm und werden in frischem Lösungsmittel mit den vorher präparierten α - NaYF_4 -Vorläuferpartikeln (Verhältnis von 2 : 1 : 5 bzgl. $\text{Na-OA} : \text{SE-OA} : \text{NH}_4\text{F}$) gemeinsam auf 300 °C erhitzt. Das Verhältnis zwischen Kernen und Schalenmaterial liegt bei 1 : 3,5.

Im Verlauf der Synthese der Kern/Schale-Nanopartikel (Abb. 4.1) ist zu sehen, dass zu Beginn bei 300 °C noch ein Großteil an kubischen Nanokristallen in Lösung

4.1. Synthese von aufwärtskonvertierenden Nanopartikeln mit einer NaYF_4 -Schale

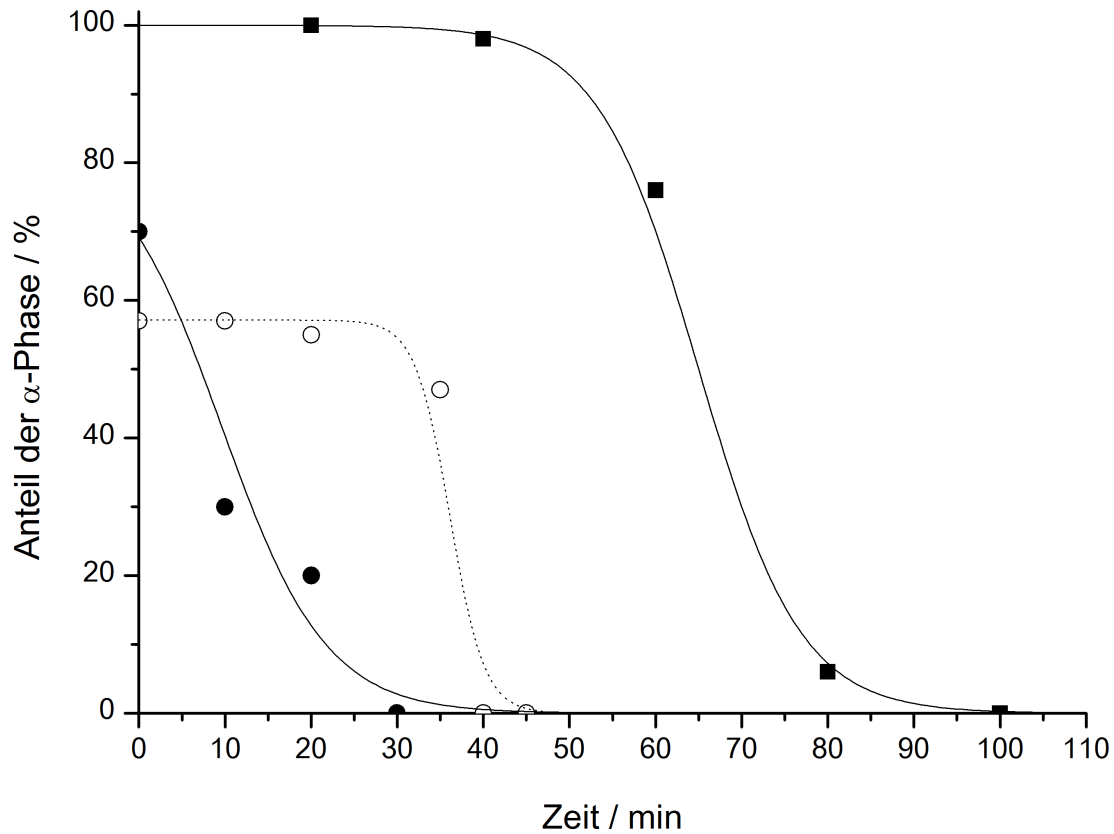


Abbildung 4.1.: Die Reaktion von Na-Oleat, Seltenerd-Oleat und NH_4F in Ölsäure/1-Octadecen bei 300°C führt zu kubischem $\alpha\text{-NaYF}_4$ als Zwischenprodukt, bevor Partikel der β -Phase entstehen. Die Graphen zeigen das molare Verhältnis von der α - zur β -Phase an, bei verschiedenen Zeiten ermittelt durch Rietveld-Anpassungen der Röntgendiffraktogramme. Die Zeitangaben beziehen sich auf die Dauer nach Erreichen von 300°C . Dargestellt ist die Synthese von $5,5\text{ nm}$ großen $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb,Er}$ -Kernen (\bullet) aus den Edukten mit den Verhältnissen von $8:1:11$ ($\text{Na-OA}:\text{SE-OA}:\text{NH}_4\text{F}$), sowie die Synthese mit dem Verhältnis von $2:1:5$ der NaYF_4 -Nanopartikel in Anwesenheit (\circ) und Abwesenheit (\blacksquare) der $5,5\text{ nm}$ großen β -Keime. Die Linien dienen zur visuellen Unterstützung.

4. Herstellung eines β - $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}/\text{NaYF}_4$ -Kern/Schale-Systems mit Größen ≤ 10 nm

vorliegen. Ähnliche Ergebnisse konnten von Johnson et al. bei Versuchen mit der Zutropfmethode beobachtet werden.^[127] Das Aufwachsen des Materials auf die Kerne benötigt dabei fast genauso viel Zeit wie die Entstehung der Kerne im ersten Schritt. Nach etwa 40 Minuten liegt nur noch hexagonales Material in der Lösung vor und die Reaktion kann beendet werden. Die schnelle Umwandlung von der α - zur β -Phase deutet wieder daraufhin, dass die β -Partikel als Keime agieren und das kubische Schalenmaterial daran angelagert wird. Der Vergleich der Partikel in Anwesenheit (\circ) und Abwesenheit von Kernpartikeln in Abb. 4.1 zeigt wiederum, dass die Keimbildung zwischen Kernen und Schalenmaterial deutlich voneinander getrennt ist und das gesamte Material demnach aufgewachsen sein sollte. Da diese Methode weder ein Zutropfen noch eine schnelle Vermischung von Komponenten bei hohen Temperaturen beinhaltet, können größere Mengen an aufwärtskonvertierenden 10 nm großen Kern/Schale-Partikeln mit Kerngrößen von nur ~ 5 nm hergestellt werden.

Durch die Übersichts- und Nahaufnahmen der Kern/Schale-Nanokristalle in

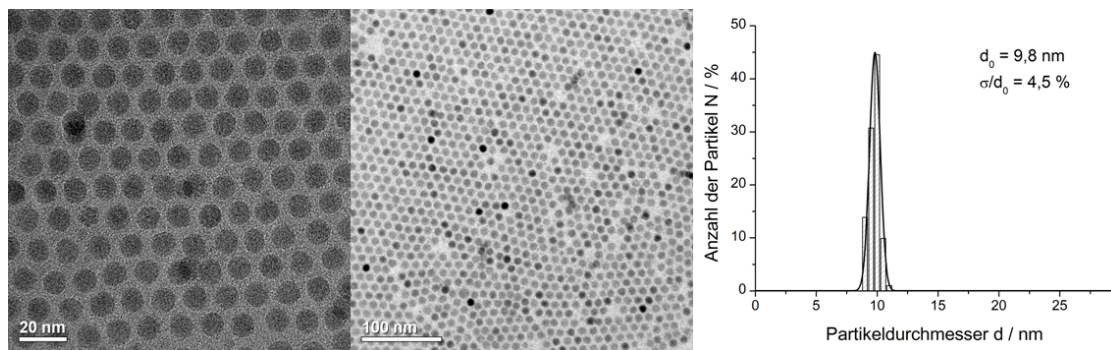


Abbildung 4.2.: TEM-Aufnahmen und Partikelgrößenverteilung der etwa 10 nm großen β - $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}/\text{NaYF}_4$ -Kern/Schale-Partikel. Die mittlere Teilchengröße d_0 sowie die relative Standardabweichung σ/d_0 sind im Histogramm (rechts) angegeben.

Abb. 4.2 ist eine hohe Monodispersität der Teilchen zu erkennen. Dieser Eindruck wird durch das dazugehörige Histogramm der Partikelgrößenverteilung im rechten Bereich von Abb. 4.2 bestätigt. Die Teilchengrößenverteilung der Kern/Schale-Nanopartikel ist mit einer relativen Standardabweichung von 4,5% sehr schmal, die Teilchen sind also für weitere Anwendungen prädestiniert. Mit einem mittleren Durchmesser von 9,8 nm, besitzen die β - $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}/\text{NaYF}_4$ -Kern/Schale-Partikel eine Größe die in etwa den Erwartungen entspricht. Gemäß Gl. 4.1 müsste das 1 : 3,5 Verhältnis aus Kern- und Schalenmaterial zu einer 1,65-fachen Vergrößerung des Durchmessers der Kerne und damit zu 9,1 nm großen Teilchen führen. Die geringe Abweichung von 4 Å auf beiden Seiten des Partikels kann z. B. durch Abweichungen

4.1. Synthese von aufwärtskonvertierenden Nanopartikeln mit einer NaYF_4 -Schale

von der perfekten Kugelform hervorgerufen werden.

$$(4.1) \quad \begin{aligned} V_{Kern} &= \frac{4}{3}\pi r_{Kern}^3 \\ r_{Kern} &= \sqrt[3]{\frac{3 \cdot V_{Kern}}{4\pi}} \cong 0,62 \cdot \sqrt[3]{V_{Kern}} \\ r_{Kern-Schale} &= \sqrt[3]{\frac{3 \cdot (V_{Kern} + 3,5 \cdot V_{Kern})}{4\pi}} \cong 1,02 \cdot \sqrt[3]{V_{Kern}} \\ \frac{r_{Kern-Schale}}{r_{Kern}} &= 1,65 \end{aligned}$$

4.2. Vergleich der Fluoreszenzeffizienz von $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb,Er}$ und den Kern/Schale-Partikeln

In diesem Abschnitt soll die Aufwärtskonversion der in dieser Arbeit hergestellten $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb,Er}$ -Nanopartikel mit derjenigen einer makrokristallinen Probe des gleichen Systems als Referenz verglichen werden. Die folgenden prozentualen Angaben sind also auf die Referenzprobe bezogen.

In Abb. 4.3 sind die Lumineszenzintensitäten der in Kapitel 4.1 hergestellten Partikel doppelt-logarithmisch aufgetragen. Jeder abgebildete Punkt steht für eine Messung des Fluoreszenzspektrums der Probe bei einer bestimmten Leistungsdichte des Lasers. Die unterste Linie (\bullet) gibt den Intensitätsverlauf der reinen Kernpartikel an, welcher um einen Faktor von 160.000 geringer ist als die des reinen makrokristallinen Materials (\star). Durch das Aufwachsen einer Schale von NaYF_4 auf diese Kerne, entsprechend Kapitel 4.1, konnten 9,8 nm große $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb,Er}/\text{NaYF}_4$ -Kern/Schale-Partikel erhalten werden. Durch die Schale (\blacklozenge), welche zu einer Erhöhung des Radius um 78 % führt, wird die Intensität der Fluoreszenz um das 160-fache verstärkt. Trotzdem ist die Emissionsintensität dieser Partikel noch ungefähr 1.000 mal niedriger als die des makrokristallinen Materials. Durch das Aufwachsen der etwa 2 nm dicken Schale aus dem optisch inaktivem NaYF_4 -Schalenmaterial, wird die Probe um den Faktor von 3,5 verdünnt und somit die Absorption des Anregungslichtes verringert. Deswegen wurde das Referenzmaterial ebenfalls mit der gleichen Menge an undotiertem NaYF_4 vermischt (\blacktriangle), wie die gepunktete Linie in Abb. 4.3 zeigt. Die Intensität wird dadurch halbiert. Im Verhältnis zu dieser verdünnten Probe ist die Intensität der Kern/Schale-Nanokristalle also immer noch um das 500-fache weniger effizient. Neben einem Verlust an Intensität durch die Oberfläche, muss also noch ein weiterer Effekt die Fluoreszenz der Nanopartikel vermindern. Denn bei anderen Systemen in dieser Größenordnung, nämlich den Quantenpunkten und $\text{CePO}_4\text{:Tb}/\text{LaPO}_4$, ist durch die Einführung einer Schale eine Erhöhung der Intensität auf über 50 % des makrokristallinen Materials möglich.^[4,139] Überlegungen für weitere Einflüsse sind der Einbau von Fremdionen, wie z.B. Protonen, Ammoniumionen oder Sauerstoff, in das Gitter. Weiterhin ist bekannt, dass Wassermoleküle im System, auch wenn diese nur auf der Oberfläche adsorbiert sind, zu einer starken Verringerung der Fluoreszenz führen.^[140] Eine Möglichkeit wäre, dass nicht das komplette Kristallwasser der Fluoridquelle NH_4F während der Synthese entfernt werden konnte.

Der Vergleich mit anderen Nanopartikeln, die in dieser Arbeit hergestellt worden sind, zeigt, dass das Kern/Schale-System deutlich höhere Effizienzen als die normalen Kernpartikel aufweist. Die Intensität der Aufwärtskonversion der annähernd 10 nm großen $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb,Er}/\text{NaYF}_4$ -Kern/Schale-Partikel ist ähnlich zu der aufwärtskonvertierender $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb,Er}$ -Partikel mit doppelt so großen Durchmessern.

4.2. Vergleich der Fluoreszenzeffizienz von β -NaYF₄:Yb,Er und den Kern/Schale-Partikeln

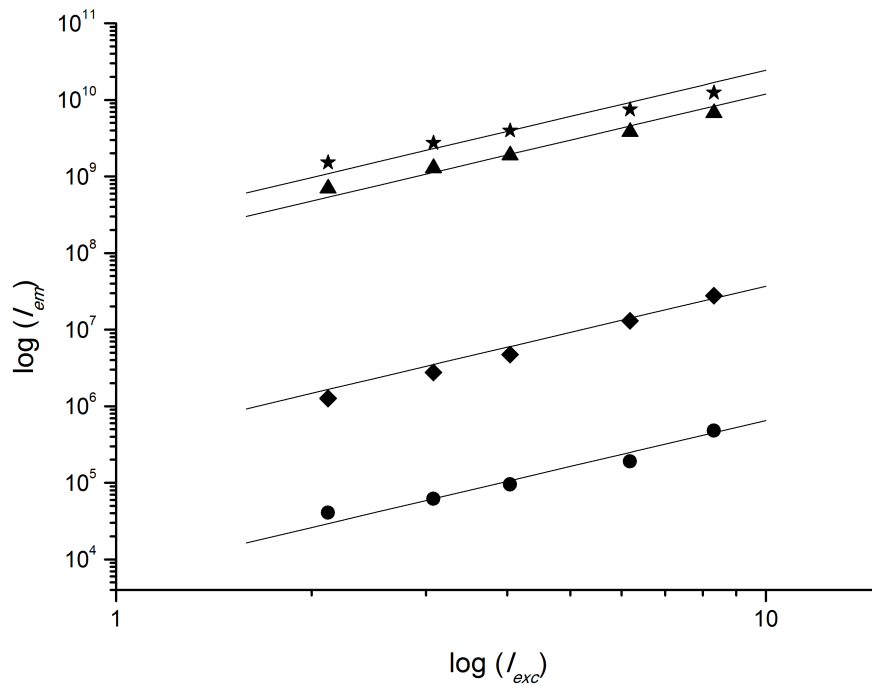


Abbildung 4.3.: Doppelt logarithmische Auftragung der aufwärtskonvertierenden Emissionsintensität I_{em} (grün und rot) gegen die Anregungsdichte (bei $\lambda_{exc}=978$ nm) für unterschiedliche Pulverproben: (\star) makrokristallines β -NaYF₄:Yb,Er, (\blacktriangle) makrokristallines β -NaYF₄:Yb,Er verdünnt mit der 3,5-fachen Menge an undotiertem NaYF₄, (\blacklozenge) 10 nm β -NaYF₄:Yb,Er/NaYF₄-Kern/Schale-Partikel und (\bullet) 5,5 nm β -NaYF₄:Yb,Er-Kerne. Die Steigung der eingezeichneten Linien beträgt 2.

4. Herstellung eines β - $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}/\text{NaYF}_4$ -Kern/Schale-Systems mit Größen ≤ 10 nm

Weiterhin ist zu erkennen, dass alle Partikel deutlich geringere Lumineszenzintensitäten aufweisen als die makrokristallinen Proben. Neben dem Aufwachsen der Schale kann diese durch die Vergrößerung der Partikel verbessert werden, was einer Verringerung des Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisses entspricht.^[133] Eine Versuchsreihe für den Effekt der Partikelgröße auf die Aufwärtskonversion ist von Boyer gemacht worden.^[141] Durch eine 10 nm dicke Schale auf einen 8–10 nm großen Kern, konnte die gleiche Quantenausbeute erreicht werden wie von 100 nm großen Partikeln.

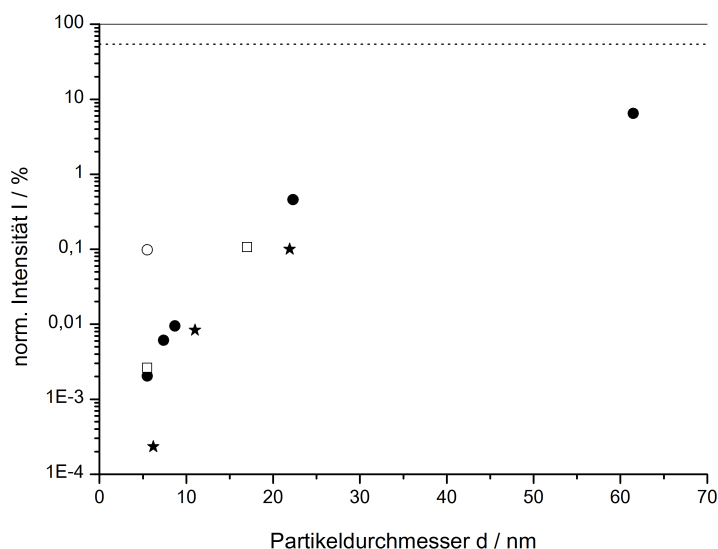


Abbildung 4.4.: Übersicht der der relativen Fluoreszenzeffizienz von aufwärtskonvertierenden $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ -Nanopartikeln in Relation zum makrokristallinen Referenzmaterial. Abgebildet sind zum Vergleich die aus dem vorherigen Kapitel hergestellten lumineszierenden Nanopartikel mit (★) und ohne (●) Zusatz von Na-Oleat, sowie die Kern/Schale-Partikel (○) und die Nanopartikel welche direkt aus den Edukten, also ohne Vorläuferpartikel, erhalten wurden (□). Die Referenzprobe (–) und eine, im gleichen Verhältnis wie die Kern/Schale-Partikel, mit β - NaYF_4 verdünnte Probe des makrokristallinen Materials (⋯) sind als Linien im Diagramm dargestellt.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war die Kristallisation, genauer die Keimbildung und das Wachstum von aufwärtskonvertierenden β -NaYF₄:Yb,Er-Partikeln in ölsäurehaltigen Reaktionslösungen zu untersuchen. Auf Basis dieser Untersuchungen konnte ein Verfahren zur Synthese von unter 10 nm große aufwärtskonvertierende β -NaYF₄:Yb,Er-Kern- und Kern/Schale-Partikeln mit einer engen Teilchengrößenverteilung entwickelt werden.

Für deren Synthese wurde die Aufheizmethode unter Verwendung von Vorläuferpartikeln der kubischen α -Phase verwendet. Durch unterschiedliche Mengen an Natriumoleat und Ammoniumfluorid, die bei der Synthese der α -Vorläuferpartikel eingesetzt wurden, konnte das Natrium-zu-Seltenerd-Verhältnis der Nanopartikel verändert werden. Dieses Verhältnis beeinflusst beim Aufheizen der Vorläuferpartikel den Zeitpunkt der Phasenumwandlung von der α - zur β -Phase und die Partikelgröße der finalen β -NaYF₄:Yb,Er-Nanopartikel. Je höher der Natriumüberschuss in der Synthese der Vorläuferpartikel ist, desto kleiner wurden die Nanopartikel der hexagonalen Phase und desto kürzer war die Zeit bis zur vollständigen Umwandlung der α - zur β -Phase. Mit Hilfe der neuen Methode konnten sehr kleine Partikel mit einem Durchmesser von nur noch 5,3 nm erhalten werden. Durch Experimente mit der Zugabe von zusätzlichem Natriumoleat und Ammoniumfluorid beim Aufheizen der α -Vorläuferpartikel kann ausgeschlossen werden, dass wegen einer Verschleppung von Natrium an der Oberfläche der Partikel die Keimbildung der hexagonalen β -Phase beeinflusst wurde. Weiterhin konnte ausgeschlossen werden, dass diese Effekte durch die Dotierung der aufwärtskonvertierenden Nanopartikel aufgetreten sind. Die gleichen Versuche mit den undotierten Systemen von NaYF₄, NaYbF₄ und NaErF₄ ergaben ähnliche Ergebnisse, so dass diese Methode auf die komplette Gruppe III der Seltenen Erden übertragbar ist. Ungeklärt dabei ist, ob die Keimbildung der β -NaYF₄:Yb,Er-Partikel während des Aufheizens oder bereits während der Synthese der Vorläuferpartikel stattfindet.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der Fluoreszenzeigenschaften der aufwärtskonvertierenden Nanopartikel und die Synthese von Kern/Schale-Partikeln mit Gesamtdurchmessern unter 10 nm. Für das Aufwachsen einer undotierten Schale aus NaYF₄ sind etwa 5 nm kleine Kernpartikel direkt aus den Edukten erhalten worden, wobei wieder ein großes Natrium-zu-Seltenerd-Verhältnis (Na:SE:F = 8:1:11) eingesetzt wurde. Eine parallele Keimbildung des Schalenmaterials während des Aufheizens wurde verhindert, indem natriumärmere (Verhältnis

5. Zusammenfassung und Ausblick

von 2 : 1 : 5) α -NaYF₄-Partikel als Vorstufe für die Schale eingesetzt wurden. Aufgrund der 3,5-fachen Menge an Schalenmaterial gegenüber dem Kernmaterial, führte das Erhitzen zu 9,8 nm großen NaYF₄:Yb,Er/NaYF₄-Kern/Schale-Nanopartikel.

Die Fluoreszenz der Aufwärtskonversion der Nanopartikel wurde gegen eine makrokristalline Referenzprobe gemessen. Die unter 10 nm großen Kerne zeigten dabei eine um bis zu 160.000 geringere Intensität als die Referenz, durch das Abscheiden einer Schale auf die Kerne konnte die Lumineszenz der Aufwärtskonversion dieser Partikel jedoch um einen Faktor von 160 auf das Niveau von 20 nm großen aufwärtskonvertierenden Nanopartikeln erhöht werden. Wie aus der Literatur bekannt, ist auch eine Größenabhängigkeit der Fluoreszenz der NaYF₄:Yb,Er-Partikel zu erkennen.

Weiterhin sollte die vorgestellte Synthese im Hinblick auf die Effizienz der Aufwärtskonversion verbessert werden. Denn im Vergleich mit den klassischen Lanthanoid-dotierten Leuchtstoff- und Halbleitermaterialien erscheint es machbar, die Effizienz der Aufwärtskonversion noch um ein oder zwei Größenordnungen zu erhöhen. Dafür ist es jedoch notwendig die Verlustprozesse zu identifizieren, welche zu der starken Schwächung der Effizienz bei den β -NaYF₄:Yb,Er-Nanopartikeln führen. Als letztes sollten die hier hergestellten unter 10 nm großen Partikel an biologischen Systemen auf deren Eignung überprüft werden.

Literatur

- [1] F. E. Kruis, H. Fissan, A. Peled, *J. Aerosol Sci.* **1998**, *29*, 511–535.
- [2] R. Rossetti, S. Nakahara, L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 1086–1088.
- [3] A. Ekimov, A. Efros, A. Onushchenko, *Solid State Commun.* **1985**, *56*, 921–924.
- [4] D. V. Talapin, A. L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *Nano Lett.* **2001**, *1*, 207–211.
- [5] O. Chen, J. Zhao, V. P. Chauhan, J. Cui, C. Wong, D. K. Harris, H. Wei, H.-S. Han, R. K. Fukumura, D. Jain, M. G. Bawendi, *Nature Mater.* **2013**, *12*, 445–451.
- [6] J. Ge, Y. Hu, T. Zhang, Y. Yin, *Angew. Chem.* **2007**, *129*, 8974–8975.
- [7] L. Li, Y. Yang, J. Ding, J. Xue, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 3183–3191.
- [8] J. Ge, Y. Hu, Y. Yin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7428–7431.
- [9] J. Ge, Y. Yin, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 5041–5045.
- [10] F. Wang, D. Banerjee, Y. Liu, X. Chen, X. Liu, *Analyst* **2010**, *135*, 1839–1854.
- [11] H. Wen, H. Zhu, X. Chen, T. F. Hung, B. Wang, G. Zhu, S. F. Yu, F. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 13419–13423.
- [12] D. Vennerberg, Z. Lin, *Sci. Adv. Mater.* **2011**, *3*, 26–40.
- [13] L. Wang, Y. Li, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 1645–1649.
- [14] S. F. Lim, R. Riehn, W. S. Ryu, N. Khanarian, C.-k. Tung, D. Tank, R. H. Austin, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 169–174.
- [15] Z. Li, Y. Zhang, S. Jiang, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4765–4769.
- [16] D. K. Chatterjee, M. K. Gnanasammandhan, Y. Zhang, *Biomaterials* **2008**, *29*, 937–943.
- [17] F. Wang, X. Liu, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 976–989.
- [18] D. K. Chatterjee, M. K. Gnanasammandhan, Y. Zhang, *Small* **2010**, *6*, 2781–2795.

Literatur

- [19] J. Pichaandi, J.-C. Boyer, K. R. Delaney, F. C. J. M. van Veggel, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 19054–19064.
- [20] S. Baldelli, *Nat. Photonics* **2011**, *5*, 75–76.
- [21] H. Zhu, X. Chen, L. M. Jin, Q. J. Wang, F. Wang, S. F. Yu, *ACS Nano* **2013**, *7*, 11420–11426.
- [22] W. J. Kim, M. Nyk, P. N. Prasad, *Nanotechnology* **2009**, *20*, 185301.
- [23] J. M. Meruga, W. M. Cross, P. S. May, Q. Luu, G. A. Crawford, J. J. Kellar, *Nanotechnology* **2012**, *23*, 395201.
- [24] T. Blumenthal, J. Meruga, P. S. May, J. Kellar, W. Cross, K. Ankireddy, S. Vunnam, Q. N. Luu, *Nanotechnology* **2012**, *23*, 185305.
- [25] J. M. Meruga, A. Baride, W. Cross, J. J. Kellar, P. S. May, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 2221–2227.
- [26] B. M. van der Ende, L. Aarts, A. Meijerink, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 11081–11095.
- [27] A. Shalav, B. S. Richards, T. Trupke, K. W. Krämer, H. U. Güdel, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 013505.
- [28] H.-X. Mai, Y.-W. Zhang, R. Si, Z.-G. Yan, L.-d. Sun, L.-P. You, C.-H. Yan, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6426–6436.
- [29] J. Shan, X. Qin, N. Yao, Y. Ju, *Nanotechnology* **2007**, *18*, 445607.
- [30] C. Liu, H. Wang, X. Li, D. Chen, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 3546–3553.
- [31] C. Liu, H. Wang, X. Zhang, D. Chen, **2009**, *19*, 489.
- [32] W. Niu, S. Wu, S. Zhang, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 9113–9117.
- [33] J. Ryu, H.-Y. Park, K. Kim, H. Kim, J. H. Yoo, M. Kang, K. Im, R. Grailhe, R. Song, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 21077–21082.
- [34] Y. Wang, R. Cai, L. Zhihong, *CrystEngComm* **2011**, *13*, 1772–1774.
- [35] C. Li, J. Yang, Z. Quan, P. Yang, D. Kong, J. Lin, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4933–4942.
- [36] C. Li, J. Lin, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 6831.
- [37] C. Mi, Z. Tian, C. Cao, Z. Wang, C. Mao, S. Xu, *Langmuir* **2011**, *27*, 14632–14637.
- [38] Y. Sui, K. Tao, Q. Tian, K. Sun, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 1732–1739.
- [39] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin [u. a.], **2011**.
- [40] W. Nowacki, *Z. Kristallogr. A* **1938**, *100*, 242–250.

- [41] F. Hund, *Z. Anorg. Chem.* **1950**, *261*, 106–115.
- [42] R. E. Thoma, G. M. Hebert, H. Insley, C. F. Weaver, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 1005–1012.
- [43] R. E. Thoma, H. Insley, G. M. Hebert, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1222–1229.
- [44] R. E. Thoma, R. H. Karkaker, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1933–1937.
- [45] P. P. Fedorov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1999**, *44*, 3271–3287.
- [46] B. P. Sobolev, D. A. Mineev, V. P. Pashutin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1963**, *150*, 791–794.
- [47] K. W. Krämer, D. Biner, G. Frei, H. U. Güdel, M. P. Hehlen, S. R. Lüthi, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1244–1251.
- [48] J. H. Burns, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 881–886.
- [49] A. Aebischer, M. Hostettler, J. Hauser, K. Krämer, T. Weber, H. U. Güdel, H.-B. Bürgi, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2869–2873.
- [50] F. Hund, *Z. anorg. allg. Chem.* **1950**, *263*, 102–111.
- [51] K. N. Reddy, M. A. H. Shareef, N. Pandaraiah, *J. Mater. Sci. Lett.* **1983**, *2*, 83–84.
- [52] H.-X. Mai, Y.-W. Zhang, L.-D. Sun, C.-H. Yan, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 13730–13739.
- [53] J.-C. Boyer, F. Vetrone, L. A. Cuccia, J. A. Capobianco, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7444–7445.
- [54] G. S. Yi, G. M. Chow, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 2324–2329.
- [55] H.-X. Mai, Y.-W. Zhang, L.-D. Sun, C.-H. Yan, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 13721–13729.
- [56] G.-S. Yi, G.-M. Chow, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 341–343.
- [57] J. Shan, Y. Ju, *Nanotechnology* **2009**, *20*, 275603.
- [58] A. D. Ostrowski, E. M. Chan, D. J. Gargas, E. M. Katz, G. Han, P. J. Schuck, D. J. Milliron, B. E. Cohen, *ACS Nano* **2012**, *6*, 2686–2692.
- [59] H.-S. Qian, Y. Zhang, *Langmuir* **2008**, *24*, 12123–12125.
- [60] Z. Li, Y. Zhang, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 345606.
- [61] S. Heer, K. Kömpe, H.-U. Güdel, M. Haase, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 2102–2105.
- [62] Y. Wei, F. Lu, X. Zhang, D. Chen, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5733–5737.
- [63] C. Lin, M. T. Berry, R. Anderson, S. Smith, P. S. May, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 3406–3413.

Literatur

- [64] A. Aebischer, S. Heer, D. Biner, K. Krämer, M. Haase, H. U. Güdel, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *407*, 124–128.
- [65] J. Suyver, A. Aebischer, D. Biner, P. Gerner, J. Grimm, S. Heer, K. Krämer, C. Reinhard, H. Güdel, *Opt. Mater.* **2005**, *27*, 1111–1130.
- [66] J. F. Suyver, J. Grimm, K. W. Krämer, H. U. Güdel, *J. Lumin.* **2005**, *114*, 53–59.
- [67] X. Liu, G. Dong, Y. Qiao, J. Qiu, *Appl. Opt.* **2008**, *47*, 6416–6421.
- [68] C. Li, Z. Quan, J. Yang, P. Yang, J. Lin, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6329–6337.
- [69] X. Liang, X. Wang, J. Zhuang, Q. Peng, Y. Li, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 2757–2765.
- [70] J. Zhao, Y. Sun, X. Kong, L. Tian, Y. Wang, L. Tu, J. Zhao, H. Zhang, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 15666–15672.
- [71] Y. Sun, Y. Chen, L. Tian, Y. Yu, X. Kong, J. Zhao, H. Zhang, *Nanotechnology* **2007**, *18*, 275609.
- [72] L. Wang, Y. Li, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 727–734.
- [73] F. Wang, X. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5642–5643.
- [74] H. Li, L. Wang, *Chem. Asian J.* **2014**, *9*, 153–157.
- [75] F. Wang, Y. Han, C. S. Lim, Y. Lu, J. Wang, J. Xu, H. Chen, C. Zhang, M. Hong, X. Liu, *Nature* **2010**, *463*, 1061–1065.
- [76] B. Voß, J. Nordmann, A. Uhl, R. Kompan, M. Haase, *Nanoscale* **2013**, *5*, 806–812.
- [77] R. Kompan, J. P. Klare, B. Voss, J. Nordmann, H.-J. Steinhoff, M. Haase, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6612–6616.
- [78] N. J. J. Johnson, W. Oakden, G. J. Stanisiz, R. Scott Prosser, F. C. J. M. van Veggel, *Chem. Matter.* **2011**, *23*, 3714–3722.
- [79] D. J. Gargas, E. M. Chan, A. D. Ostrowski, S. Aloni, M. V. P. Altoe, E. S. Barnard, B. Sani, J. J. Urban, D. J. Milliron, B. E. Cohen, P. J. Schuck, *Nature Nanotech.* **2014**, *9*, 300–305.
- [80] A. Podhorodecki, M. Banski, J. Misiewicz, M. Afzaal, P. O’Brien, D. Cha, X. Wang, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 5356–5361.
- [81] A. Podhorodecki, M. Banski, A. Noculak, B. Sojka, G. Pawlik, J. Misiewicz, *Nanoscale* **2012**, *5*, 429–436.
- [82] J. Suyver, A. Aebischer, S. García-Revilla, P. Gerner, H. Güdel, *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 125123.

- [83] X. Chen, E. Ma, G. Liu, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 10404–10411.
- [84] G.-S. Yi, G.-M. Chow, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 4460–4464.
- [85] Z.-L. Wang, J. H. Hao, H. L. W. Chan, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 3178–3185.
- [86] S. Hubert, C. L. Song, M. Genet, F. Auzel, *J. Solid State Chem.* **1986**, *61*, 252–259.
- [87] F. Auzel, S. Hubert, P. Delamoye, *J. Lumin.* **1982**, *26*, 251–262.
- [88] P. J. Deren, J. Feries, J.-C. Krupa, W. Strek, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *264*, 614–618.
- [89] M. Wermuth, H. U. Güdel, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10102–10111.
- [90] O. S. Wenger, D. R. Gamelin, H. U. Güdel, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7408–7409.
- [91] S. Heer, M. Wermuth, K. Krämer, H. U. Güdel, *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 125112.
- [92] F. Auzel, *J. Lumin.* **1990**, *45*, 341–345.
- [93] F. Auzel, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 139–174.
- [94] P. J. Campagnola, L. M. Loew, *Nat. Biotechnol.* **2003**, *21*, 1356–1360.
- [95] D. R. Gamelin, H. U. Güdel, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 235–242.
- [96] M. Haase, H. Schäfer, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5928–5950.
- [97] N. Menyuk, K. Dwight, J. W. Pierce, *Appl. Phys. Lett.* **1972**, *21*, 159–161.
- [98] A. Bril, J. L. Sommerdijk, A. W. de Jaeger, *J. Electrochem. Soc.* **1975**, *122*, 660–663.
- [99] J. W. Stouwdam, F. C. J. M. van Veggel, *Langmuir* **2004**, *20*, 11763–11771.
- [100] N. J. J. Johnson, F. C. J. M. van Veggel, *Nano Res.* **2013**, *6*, 547–561.
- [101] A. Hischemöller, J. Nordmann, P. Ptacek, K. Mummenhoff, M. Haase, *J. Biomed. Nanotechnol.* **2009**, *5*, 278–284.
- [102] T. Sugimoto, *Adv. Colloid Interface Sci.* **1987**, *28*, 65–108.
- [103] V. K. LaMer, R. H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4847–4854.
- [104] J. Park, J. Joo, S. G. Kwon, Y. Jang, T. Hyeon, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4714–4745.
- [105] J. Callister, William D., *Material Science and Engineering: An Introduction*, John Wiley & Sons, Inc., New York, **2007**.
- [106] B. Voss, M. Haase, *ACS Nano* **2013**, *7*, 11242–11254.
- [107] W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.* **1900**, *34*, 495–503.

Literatur

- [108] I. M. Lifshitz, V. V. Slyozov, *J. Phys. Chem. Solids* **1961**, *19*, 35–50.
- [109] C. Wagner, *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1961**, *65*, 581–591.
- [110] B. Voß, *Herstellung, Kristallisation und Charakterisierung von Natrium-Seltenerd-Fluorid-Nanopartikeln*, Universität Osnabrück, **2014**.
- [111] X. Peng, J. Wickham, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5343–5344.
- [112] J. Wey, R. Strong, *Photogr. Sci. Eng.* **1977**, *21*, 248–252.
- [113] K. Weltner, *Mathematik für Physiker 1: Basiswissen für das Grundstudium der Experimentalphysik*, Springer-Verlag, Berlin [u. a.], **2008**.
- [114] A. P. Alivisatos, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13226–13239.
- [115] D. V. Talapin, A. L. Rogach, M. Haase, H. Weller, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 12278–12285.
- [116] P. Dagtepe, V. Chikan, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 16263–16269.
- [117] H. Krishner, B. Koppelhuber-Bitschnau, *Röntgenstruktur und Rietveldmethode: eine Einführung*, Vieweg, Braunschweig [u. a.], **1994**.
- [118] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, Teubner, Wiesbaden, **2007**.
- [119] J. Rodríguez-Carvajal, *Physica B* **1993**, *192*, 55–69.
- [120] B. H. Toby, *Powder Diffr.* **2006**, *21*, 67–70.
- [121] J. Thomas, T. Gemming, *Analytische Transmissionselektronenmikroskopie*, Springer-Verlag, Wien [u. a.], **2013**.
- [122] A. R. West, *Grundlagen der Festkörperchemie*, Wiley-VCH, Weinheim [u. a.], **2006**.
- [123] C. A. Schneider, W. S. Rasband, K. W. Eliceiri, *Nat. Methods* **2012**, *9*, 671–675.
- [124] R. Müller, *Spektrochemische Analysen mit Röntgenfluoreszenz*, R. Oldenbourg, München [u. a.], **1967**.
- [125] J. Park, K. An, Y. Hwang, J.-G. Park, H.-J. Noh, J.-Y. Kim, J.-H. Park, N.-M. Hwang, T. Hyeon, *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 891–895.
- [126] A. Naduviledathu Raj, T. Rinkel, M. Haase, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 5689–5694.
- [127] N. J. J. Johnson, A. Korinek, C. Dong, F. C. J. M. van Veggel, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11068–11071.

- [128] R. Komban, J. P. Klare, B. Voss, J. Nordmann, H.-J. Steinhoff, M. Haase, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6506–6510.
- [129] M. D. Clark, S. K. Kumar, J. S. Owen, E. M. Chan, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 1976–1980.
- [130] H.-X. Mai, Y.-W. Zhang, L.-D. Sun, C.-H. Yan, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4514–4522.
- [131] T. Rinkel, J. Nordmann, A. N. Raj, M. Haase, *Nanoscale* **2014**, *6*, 14523–14530.
- [132] N. C. Anderson, M. P. Hendricks, J. J. Choi, J. S. Owen, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18536–18548.
- [133] F. Wang, J. Wang, X. Liu, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7618–7622.
- [134] K. Kömpe, H. Borchert, J. Storz, A. Lobo, S. Adam, T. Möller, M. Haase, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2003**, *42*, 5513–5516.
- [135] O. Lehmann, K. Kömpe, M. Haase, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14935–14942.
- [136] F. Chen, W. Bu, S. Zhang, X. Liu, J. Liu, H. Xing, Q. Xiao, L. Zhou, W. Peng, L. Wang, J. Shi, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 4285–4294.
- [137] C. Dong, A. Korinek, B. Blasiak, B. Tomanek, F. C. J. M. van Veggel, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 1297–1305.
- [138] F. Vetrone, R. Naccache, V. Mahalingam, C. G. Morgan, J. A. Capobianco, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2924–2929.
- [139] K. Kömpe, H. Borchert, J. Storz, A. Lobo, S. Adam, T. Möller, M. Haase, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5672–5675.
- [140] R. Arppe, I. Hyppänen, N. Perälä, R. Peltomaa, M. Kaiser, C. Würth, S. Christ, U. Resch-Genger, M. Schäferling, T. Soukka, *Nanoscale* **2015**, *7*, 11746–11757.
- [141] J.-C. Boyer, F. C. J. M. van Veggel, *Nanoscale* **2010**, *2*, 1417–1419.

Tabellenverzeichnis

2.1.	Übersicht über die Daten zur Rietveld-Anpassung von Abb. 2.1 . . .	21
2.2.	Am Laser eingestellte Stromstärken und die erhaltenen Laserleistungen für die Fluoreszenzmessungen von aufwärtskonvertierenden Nanopartikeln. Die Laserleistung bezieht sich auf die belichtete Fläche von $0,25 \text{ cm}^2$	26
2.3.	Einfluss der optischen Dichte von Filtern auf die gemessene Intensität bei Fluoreszenzmessungen.	27
2.4.	Übersicht über die in den Synthesen verwendeten Chemikalien . . .	32
A.1.	Übersicht über die Ergebnisse der Rietveld-Anpassungen von Abb. 3.2	118
A.2.	Übersicht über die Ergebnisse der Rietveld-Anpassungen von Abb. 3.4	119
A.3.	Übersicht über die Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von Abb. A.10	121
A.4.	Übersicht über die Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von Abb. A.11	123
A.5.	Übersicht über die Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von Abb. A.12	125
A.6.	Übersicht über die Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von Abb. A.13	127
A.7.	Übersicht über die Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von Abb. A.14	129
A.8.	Übersicht über die Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von Abb. A.15	131
A.9.	Übersicht über die Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von Abb. A.16	133
A.10.	Übersicht über die Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von Abb. A.17	135
A.11.	Übersicht über die Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von Abb. A.18	137
A.12.	Übersicht über die Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von Abb. A.19	139
A.13.	Übersicht über die Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von Abb. 3.18	140
A.14.	Übersicht über die Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von Abb. 3.21	141
A.15.	Übersicht über die Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von Abb. A.20	143
A.16.	Übersicht über die Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von Abb. A.21	145
A.17.	Übersicht über die Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von Abb. A.22	147
A.18.	Übersicht über die Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von Abb. A.23	149
A.19.	Übersicht über die Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von Abb. A.24	151
A.20.	Übersicht über die Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von Abb. A.25	153
A.21.	Übersicht über die Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von Abb. A.26	155
A.22.	Übersicht über die Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von Abb. A.27	157

Tabellenverzeichnis

A.23.Übersicht über die Synthesen der aufwärtskonvertierenden β -NaYF ₄ :Yb,Er-Nanopartikel direkt aus den Edukten	171
A.24.Übersicht über die Synthesen der Nanopartikel aus Vorläuferpartikeln	172
A.25.Übersicht über die Synthesen der eingesetzten kubischen α -Vorläuferpartikel	173
A.26.Übersicht über die Ergebnisse aus der Röntgenfluoreszenz für die α -NaYF ₄ :Yb,Er-Vorläuferpartikel	175
A.27.Übersicht über die Ergebnisse aus der Röntgenfluoreszenz für die α -NaYF ₄ :Yb,Er-Vorläuferpartikel nach einem zweiten Wachsgang . .	176
A.28.Stoffinformationen über die in der Arbeit verwendeten Lösungsmittel	177
A.29.Stoffinformationen der verwendeten Chloride der Seltenen Erden . .	178
A.30.Stoffinformationen von Natriumoleat und Ammoniumfluorid	179

Abbildungsverzeichnis

1.1.	Phasendiagramm von NaYF_4 mit der hexagonalen (I) und kubischen Phase (F und K). Die Phasenbreite variiert bei den Seltenen Erden in Abhängigkeit von den Ionenradien. Abbildung übernommen von Thoma et al., Abb. 1. ^[42]	3
1.2.	Schemata für Zwei-Photonen-Aufwärtskonversionsprozesse für Lanthanoid-dotierte Kristalle mit Angaben von Beispielen und der jeweiligen Quantenausbeute in cm^2/W . Dargestellt von links nach rechts: Energietransfer-Aufwärtskonversion (APTE oder ETU = energy transfer upconversion), zweistufige Absorption (ESA = excited state absorption), kooperative Sensibilisierung, kooperative Lumineszenz, Frequenzverdopplung (SHG = second harmonic generation) und Zwei-Photonen-Absorption (TPA = two photon absorption excitation). Die Abbildung ist übernommen von Auzel, Abb. 3. ^[92]	6
1.3.	Energieniveauschema der Zwei- und Dreiphotonenprozesse der Aufwärtskonversion bei Yb^{3+} , Er^{3+} - (links) und Yb^{3+} , Tm^{3+} -dotierten (rechts) Systemen. Die Pfeile stellen nichtstrahlende ($-\rightarrow$) und strahlende (\rightarrow) Energietransfers, sowie Multiphononenrelaxationen (\rightsquigarrow) dar. Die Darstellung ist Suyver, Abb. 2, entnommen. ^[65]	8
1.4.	Darstellung zur Entstehung von monodispersen Nanopartikeln nach dem LaMer-Modell in Abhängigkeit von der Zeit t und der Monomerkonzentration c (Sugimoto, Abb. 1a). ^[102]	9
1.5.	Graphische Darstellung des Oberflächen- und Volumenterms (links) und die daraus resultierende Kurve der Gibbs-Energie. Aufgetragen ist die Änderung der freien Gibbs-Energie gegen den Radius der gebildeten Keime. Im Diagramm sind zusätzlich die kritische Gibbs-Energie ΔG^* (hier: ΔG_c^*) und der kritische Keimbildungsradius r^* (hier: r_c) angegeben. Die Abbildung ist entnommen von Callister, Abb. 10.2. ^[105]	11
1.6.	Darstellung des diffusionskontrollierten Wachstums in Abhängigkeit von r . Eine Verbreiterung der Teilchengrößenverteilung erfolgt für $\bar{r} \leq 2r_c$, während eine Fokussierung für alle Werte oberhalb des doppelten kritischen Radius auftritt. Angegeben sind der kritische Radius r^* (hier: r_c), der mittlere Partikelradius \bar{r} und die Standardabweichung Δr . Entnommen Sugimoto, Abb. 3. ^[102]	14

1.7.	Partikelgrößenverteilung für rein diffusionskontrollierter (links) und kinetisch kontrollierter Reaktion (rechts) in Abhängigkeit vom Radius nach langen Reaktionszeiten. Entnommen Voß, Abb. 2.3. ^[110] . . .	15
1.8.	Dargestellt ist die numerische Simulation der zeitlichen Änderung eines Gemischs bestehend aus NaEuF ₄ der α - und β -Phase im Verhältnis 99:1. Oben: Fokussierung der Teilchengrößenverteilung und Änderung des Partikelradius der β -Phase nach unterschiedlichen Zeitpunkten. Unten: zeitliche Änderung des Partikelradius und der Teilchengrößenverteilung der kubischen α -Phase in den Wachstumsphasen II (links) und III (rechts) nach LaMer. Die Daten wurden alle normiert, die schwarze Kurve zeigt die erste Messung, die graue Kurve die letzte Messung an. Die Pfeile deuten die zeitliche Abfolge der Messungen an. Entnommen Voß, Abb. 2. ^[106]	16
2.1.	Darstellung einer Rietveld-Anpassung anhand von kubischem α -NaYF ₄ :Yb,Er, hergestellt mit einem Na-Oleat:SE-Oleat:NH ₄ F-Verhältnis von 2,5:1:4 in Ölsäure/1-Octadecene bei 200 °C. Das Diffraktogramm ist als Punkte (rot), die Rietveld-Anpassung als schwarze Kurve dargestellt. Die Linie unter der Kurve stellt das Residuum dar. Die vertikalen Linien bilden die Reflexlagen und -intensitäten der Referenzkarte von NaYF ₄ ab (kubische α -Phase, ICSD: 77099).	20
2.2.	Nachweis über die Herkunft des sogenannten „Oleat-Reflexes“. Die Position des Peaks ist mittels Pfeil angezeigt. Dargestellt sind die Röntgenpulverdiffraktogramme für (von unten nach oben) α -NaYF ₄ :Yb,Er, kommerzielles Natriumoleat als Pulver und aus Ölsäure gefällter Form, sowie Yttriumoleat. Die vertikalen Linien bilden die Daten der Referenzkarte von NaYF ₄ ab (kubische α -Phase, ICSD: 77099). . .	22
2.3.	Erstellung eines Histogramms der Teilchengrößenverteilung am Beispiel einer NaYF ₄ -Probe. Abgebildet sind das verwendete TEM-Bild (links), das mit ImageJ ermittelte Schwarz-Weiß-Bild (mitte) und die finale Größenverteilung (rechts) unter Angabe der mittleren Teilchengröße d_0 und der relativen Standardabweichung σ/d_0	23
2.4.	Fluoreszenzmessung von makrokristallinen, aufwärtskonvertierenden und mit Yb ³⁺ ,Er ³⁺ -dotierten β -NaYF ₄ -Partikeln. Im Spektrum angegeben sind die jeweiligen Er ³⁺ Übergänge die zu den Peaks gehören.	25
2.5.	Ausschnitt eines Röntgenfluoreszenzspektrums von β -NaYF ₄ :Yb,Er-Nanopartikeln. Markiert sind die Positionen und Abstände zum Untergrund der gefundenen Reflexe. Die Bezeichnung besteht aus dem Elementsymbol und den gemessenen Übergang, bspw. steht Y-KA für die K $_{\alpha}$ -Linie des Elements Yttrium.	29

- 3.1. TEM-Aufnahmen von unter 10 nm großen $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ -Nanopartikeln. Links: kubisches $\alpha\text{-NaYF}_4:\text{Yb,Er}$, mitte: kubisches $\alpha\text{-Na}_5\text{Y}_9\text{F}_{32}:\text{Yb,Er}$, rechts: hexagonales $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ 35
- 3.2. Röntgendiffraktogramme der in Abb. 3.1 dargestellten $\alpha\text{-NaYF}_4:\text{Yb,Er}$, $\alpha\text{-Na}_5\text{Y}_9\text{F}_{32}:\text{Yb,Er}$, $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ -Nanopartikel (von oben nach unten). Die Rietveld-Anpassungen sind als rote Punkte, die Diffraktogramme als schwarze Kurven dargestellt. Die Linie unter den jeweiligen Anpassungen ist das dazugehörige Residuum. Die vertikalen Linien bilden die Daten der Referenzkarte von NaYF_4 ab (\blacktriangle : hexagonale β -Phase, ICSD: 51916; \bullet : kubische α -Phase, ICSD: 77099). 36
- 3.3. TEM-Aufnahmen der Produktpartikel, die nach Ostwald-Reifung der Vorläuferpartikel durch Erhitzen bei 300 °C für 80 Minuten in Ölsäure/1-Octadecen. Eine schmale Teilchengrößenverteilung sowie eine Phasenumwandlung von α zu β ist nur bei den $\alpha\text{-NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ -Nanopartikeln (links) zu sehen. Das Wachstum der $\alpha\text{-Na}_5\text{Y}_9\text{F}_{32}:\text{Yb,Er}$ (mitte) und $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ -Partikel (rechts) führt zu polydispersen Proben. 37
- 3.4. Röntgendiffraktogramme der in Abb. 3.3 dargestellten Produktpartikel nach der Ostwald-Reifung von $\alpha\text{-NaYF}_4:\text{Yb,Er}$, $\alpha\text{-Na}_5\text{Y}_9\text{F}_{32}:\text{Yb,Er}$, $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ -Vorläuferpartikeln (von oben nach unten) bei 300 °C in Ölsäure/1-Octadecen. Eine Phasenumwandlung von α zu β erfolgt nur bei den $\alpha\text{-NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ -Nanopartikeln. Die Rietveld-Anpassungen sind als rote Punkte, die Diffraktogramme als schwarze Kurven dargestellt. Die Linie unter den jeweiligen Kurven ist das dazugehörige Residuum. Die vertikalen Linien bilden die Reflexlagen und -intensitäten der Referenzkarte von NaYF_4 ab (\blacktriangle : hexagonale β -Phase, ICSD: 51916; \bullet : kubische α -Phase, ICSD: 77099). 38
- 3.5. Histogramme der Partikelgrößenverteilung von den Nanopartikeln aus Abb. 3.3. Eine enge Teilchengrößenverteilung nach Ostwald-Reifung tritt nur bei den finalen Produktpartikeln aus $\alpha\text{-NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ -Vorläuferpartikeln (links) auf, das Wachstum von $\alpha\text{-Na}_5\text{Y}_9\text{F}_{32}:\text{Yb,Er}$ (mitte) und $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ -Partikeln (rechts) führt zu breiten Verteilungen. Die mittlere Teilchengröße (d_0) und die relative Standardabweichung (σ/d_0) sind in jedem Graph angegeben. 39

- 3.6. Ostwald-Reifung von α -NaYF₄:Yb,Er-Nanopartikeln in Ölsäure/1-Octadecen bei 300 °C. Dargestellt ist die zeitliche Änderung der mittleren Partikelgröße der α -Phase (★), der in Lösung nukleierenden β -Phase (◻), sowie die Molenbrüche der kubischen (●) und hexagonalen (◦) aufwärtskonvertierenden Nanopartikel. Die kubischen Vorläuferpartikel wurden mit einem 2,5 : 1 : 4 (Na-OA : SE-OA : NH₄F) Verhältnis hergestellt. Die Linien dienen zur visuellen Unterstützung. 40
- 3.7. Röntgendiffraktogramme der Partikel aus der in Abb. 3.6 dargestellten Synthese ausgehend von α -NaYF₄:Yb,Er-Nanopartikeln. Der Zeitpunkt zu dem die Probe entnommen wurde, ist am jeweiligen Diffraktogramm angegeben und bezieht sich auf die Zeit nach Erreichen von 300 °C. Die vertikalen Linien bilden die Reflexlagen und -intensitäten der Referenzkarte von NaYF₄ ab (▲: hexagonale β -Phase, ICSD: 51916; ●: kubische α -Phase, ICSD: 77099). 41
- 3.8. Röntgendiffraktogramme der α -NaYF₄:Yb,Er-Nanopartikel hergestellt mit unterschiedlichen Na-Oleat : SE-Oleat : NH₄F Verhältnissen. Die verwendete Menge an Na-OA pro SE-OA in der Synthese variiert von 0,56 (unten) bis zu 8 (oben). Die vertikalen Linien bilden die Reflexlagen und -intensitäten der Referenzkarte von NaYF₄ ab (kubische α -Phase, ICSD: 77099). 42
- 3.9. Natriumgehalt der in Abb. 3.8 dargestellten kubischen aufwärtskonvertierenden Nanopartikel, bestimmt mittels Röntgenfluoreszenzanalyse und aufgetragen gegen das tatsächlich eingesetzte Natriumzu-Seltenerd-Verhältnis. Die Vorläuferpartikel wurden direkt nach der Synthese (■) und nach einer weiteren Reinigung der Partikel (◻) gemessen. Die durchgezogene Linie markiert die Zusammensetzung für Na₁SE₁F₄ und die gestrichelte Gerade repräsentiert den eingesetzten Natriumgehalt. 44
- 3.10. Phasenumwandlung von Partikeln mit unterschiedlichen Na/SE-Verhältnissen in der Synthese verschiedener α -NaYF₄:Yb,Er-Nanopartikel zur hexagonalen β -Phase in Abhängigkeit zur Zeit. Durch die Erhöhung des Natriumdefizits wird die Umwandlung von $\alpha \rightarrow \beta$ stärker verzögert. Partikel der kubischen Phase mit sehr hohem Natriumdefizit vollziehen keine Phasenumwandlung innerhalb von vier Stunden. Die in der Synthese der Vorläuferpartikel eingesetzten Na-OA : SE-OA : NH₄F Verhältnisse sind im Diagramm angegeben. Die Linien dienen zur visuellen Unterstützung. 46

- 3.11. TEM-Aufnahmen aufwärtskonvertierender und hexagonaler β -Nanopartikel, hergestellt aus kubischen α - $\text{NaYF}_4\text{:Yb,Er}$ -Vorläuferpartikeln bei 300°C in Ölsäure/1-Octadecen. Die Anzahl der entstehenden Keime der β -Phase während der Ostwald-Reifung ist abhängig von dem $\text{Na-OA} : \text{SE-OA} : \text{NH}_4\text{F}$ Verhältnis, welches in der Synthese der Vorläuferpartikel eingesetzt wurde. 47
- 3.12. Histogramme der Partikelgrößen der in Abb. 3.11 gezeigten aufwärtskonvertierenden Nanopartikel, hergestellt durch Erhitzen und folglich einsetzender Ostwald-Reifung von kubischen $\text{NaYF}_4\text{:Yb,Er}$ -Vorläuferpartikeln mit unterschiedlichen Zusammensetzungen in Ölsäure/Octadecen bei 300°C . Das in der Synthese der Vorläuferpartikel eingesetzte $\text{Na-OA} : \text{SE-OA} : \text{NH}_4\text{F}$ Verhältnis, sowie die mittlere Teilchengröße (d_0) und die relative Standardabweichung (σ/d_0) ist in jedem Graph angegeben. 48
- 3.13. Mittlere Teilchengröße von monodispersen, aufwärtskonvertierenden β - $\text{NaYF}_4\text{:Yb,Er}$ -Nanopartikeln, hergestellt durch das Aufheizen von kubischen Vorläuferpartikeln mit verschiedenen Na/RE -Verhältnissen. Das Natrium-zu-Seltenerd-Verhältnis wurde mittels Röntgenfluoreszenzanalyse ermittelt. Die Linien dienen zur visuellen Unterstützung. 49
- 3.14. Mittlere Teilchengröße von monodispersen aufwärtskonvertierenden β - $\text{NaYF}_4\text{:Yb,Er}$ -Nanopartikeln, hergestellt durch das Aufheizen von kubischen Vorläuferpartikeln mit verschiedenen Na/RE -Verhältnissen. Dargestellt sind die aufwärtskonvertierenden Nanopartikel die mit (\circ) und ohne (\bullet) zusätzlichem Na-Oleat und Ammoniumfluorid aufgeheizt wurden. Das Natrium-zu-Seltenerd-Verhältnis wurde mittels Röntgenfluoreszenzanalyse ermittelt. Die Linien dienen zur visuellen Unterstützung. 51
- 3.15. TEM-Aufnahmen von β - $\text{NaYF}_4\text{:Yb,Er}$ -Nanopartikeln die in ohne (links) und mit (rechts) zusätzlichem Na-Oleat und NH_4F beim Aufheizen der α -Vorläuferpartikel bei 300°C in Ölsäure/1-Octadecen hergestellt wurden. Das Verhältnis in der Synthese der α -Partikel war $1,5 : 1 : 4,5$ ($\text{Na-OA} : \text{SE-OA} : \text{NH}_4\text{F}$). 52

- 3.16. Die Reaktion von Na-Oleat, Seltenerd-Oleat und NH_4F in Ölsäure/1-Octadecen bei $300\text{ }^\circ\text{C}$ führt zu kubischem $\alpha\text{-NaYF}_4\text{:Yb,Er}$ als Zwischenprodukt, bevor Partikel der β -Phase entstehen. Die Graphen zeigen das molare Verhältnis der α - zur β -Phase an, ermittelt durch Rietveld-Anpassung der Röntgendiffraktogramme nach verschiedenen Synthesezeiten. Die Zeitangaben beziehen sich auf die Dauer nach Erreichen von $300\text{ }^\circ\text{C}$. Dargestellt ist die Synthese von $5,5\text{ nm}$ $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb,Er}$ -Kernen (\bullet) aus den Edukten mit einem Natriumüberschuss in der Synthese mit einem Verhältnis von $8:1:11$ ($\text{Na-OA}:\text{SE-OA}:\text{NH}_4\text{F}$), sowie die Synthese mit geringerem Natriumanteil und dem Verhältnis von $2:1:5$ (\star). Die Linien dienen zur visuellen Unterstützung. 54
- 3.17. TEM-Aufnahmen von $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb,Er}$ -Nanopartikeln, hergestellt durch die Reaktion von Na-Oleat, Seltenerd-Oleat und NH_4F in Ölsäure/1-Octadecen bei $300\text{ }^\circ\text{C}$. Das in der Synthese verwendete Verhältnis von $\text{Na-OA}:\text{SE-OA}:\text{NH}_4\text{F}$ ist in den jeweiligen Bildern angegeben. 55
- 3.18. Ostwald-Reifung von kubischen $\alpha\text{-Na}_5\text{Y}_9\text{F}_{32}$ -, $\alpha\text{-Na}_5\text{Yb}_9\text{F}_{32}$ - und $\alpha\text{-Na}_5\text{Er}_9\text{F}_{32}$ -Vorläuferpartikeln bei $300\text{ }^\circ\text{C}$ in Ölsäure/1-Octadecen (von links nach rechts) führt zu breiter Teilchengrößenverteilung. Das molare Verhältnis von $\text{Na-OA}:\text{SE-OA}:\text{NH}_4\text{F}$, welches in der Synthese verwendet wurde, ist $5:9:32$ 56
- 3.19. Röntgendiffraktogramme der in Abb. 3.18 gezeigten Produktpartikel nach der Ostwald-Reifung von $\alpha\text{-Na}_5\text{Y}_9\text{F}_{32}$ -, $\alpha\text{-Na}_5\text{Yb}_9\text{F}_{32}$ und $\alpha\text{-Na}_5\text{Er}_9\text{F}_{32}$ (von oben nach unten) bei $300\text{ }^\circ\text{C}$ in Ölsäure/1-Octadecen. Die Rietveld-Anpassungen sind als rote Punkte, die Diffraktogramme als schwarze Kurven dargestellt. Das jeweilige Residuum ist als Linie unter den Kurven dargestellt. Die vertikalen Linien bilden die Reflexlagen und -intensitäten der Referenzkarte von NaYF_4 ab (kubische α -Phase, ICSD: 77099). 57
- 3.20. Nahezu monodisperse Produktpartikel der β -Phase werden erhalten durch das Aufheizen von unter 10 nm kleinen $\alpha\text{-NaYF}_4$ -, $\alpha\text{-NaYbF}_4$ - und $\alpha\text{-NaErF}_4$ -Vorläuferpartikeln bei $300\text{ }^\circ\text{C}$ in Ölsäure/1-Octadecen (von links nach rechts). Die Vorläuferpartikel wurden mittels Na-OA, SE-OA und NH_4F im Verhältnis von $2,5:1:4$ synthetisiert. 58

- 3.21. Röntgendiffraktogramme der in Abb. 3.20 gezeigten Produktpartikel nach der Ostwald-Reifung von α -NaYF₄, α -NaYbF₄ und α -NaErF₄ (von oben nach unten) bei 300 °C in Ölsäure/1-Octadecen. Die Rietveld-Anpassungen sind als rote Punkte, die Diffraktogramme als schwarze Kurven dargestellt. Das jeweilige Residuum ist als Linie unter den Kurven dargestellt. Die vertikalen Linien bilden die Reflexlagen und -intensitäten der Referenzkarte von NaYF₄ ab (hexagonale β -Phase, ICSD: 51916). 59
- 3.22. Ostwald-Reifung von undotierten α -NaYF₄-Nanopartikeln in Ölsäure/1-Octadecen bei 300 °C. Dargestellt ist die zeitliche Änderung der mittleren Partikelgröße der α -Phase (★) und der in Lösung nukleierenden β -Phase (◻), sowie die Molenbrüche der kubischen (●) α - und hexagonalen (◊) β -Phase. Die kubischen Vorläuferpartikel wurden mit einem 2,5 : 1 : 4 (Na-OA : SE-OA : NH₄F) Verhältnis hergestellt. Die Linien dienen zur visuellen Unterstützung. 60
- 3.23. TEM-Aufnahmen der undotierten, hexagonalen β -NaYF₄-Nanopartikel hergestellt aus kubischen α -NaYF₄-Vorläuferpartikeln bei 300 °C in Ölsäure/1-Octadecen. Die Anzahl der entstehenden Keime der β -Phase während der Ostwald-Reifung ist abhängig von dem Na-OA : SE-OA : NH₄F Verhältnis, welches in der Synthese der Vorläuferpartikel eingesetzt wurde. Das verwendete Verhältnis ist in den jeweiligen Bildern angegeben. 62
- 3.24. TEM-Übersichtsaufnahmen der undotierten, hexagonalen β -NaYF₄-Nanopartikel hergestellt aus kubischen α -NaYF₄-Vorläuferpartikeln bei 300 °C in Ölsäure/1-Octadecen. Die Anzahl der entstehenden Keime der β -Phase während der Ostwald-Reifung ist abhängig von dem Na-OA : SE-OA : NH₄F Verhältnis, welches in der Synthese der Vorläuferpartikel eingesetzt wurde. Das verwendete Verhältnis ist in den jeweiligen Bildern angegeben. 63
- 3.25. TEM-Aufnahmen der undotierten, hexagonalen β -NaYbF₄-Nanopartikel hergestellt aus kubischen α -NaYbF₄-Vorläuferpartikeln bei 300 °C in Ölsäure/1-Octadecen. Die Anzahl der entstehenden Keime der β -Phase während der Ostwald-Reifung ist abhängig von dem Na-OA : SE-OA : NH₄F Verhältnis, welches in der Synthese der Vorläuferpartikel eingesetzt wurde. Das verwendete Verhältnis ist in den jeweiligen Bildern angegeben. 64

- 3.26. TEM-Übersichtsaufnahmen der undotierten, hexagonalen β -NaYbF₄-Nanopartikel hergestellt aus kubischen α -NaYbF₄-Vorläuferpartikeln bei 300 °C in Ölsäure/1-Octadecen. Die Anzahl der entstehenden Keime der β -Phase während der Ostwald-Reifung ist abhängig von dem Na-OA : SE-OA : NH₄F Verhältnis, welches in der Synthese der Vorläuferpartikel eingesetzt wurde. Das verwendete Verhältnis ist in den jeweiligen Bildern angegeben. 65
- 3.27. TEM-Aufnahmen der undotierten, hexagonalen β -NaErF₄-Nanopartikel hergestellt aus kubischen α -NaErF₄-Vorläuferpartikeln bei 300 °C in Ölsäure/1-Octadecen. Die Anzahl der entstehenden Keime der β -Phase während der Ostwald-Reifung ist abhängig von dem Na-OA : SE-OA : NH₄F Verhältnis, welches in der Synthese der Vorläuferpartikel eingesetzt wurde. Das verwendete Verhältnis ist in den jeweiligen Bildern angegeben. 66
- 3.28. TEM-Übersichtsaufnahmen der undotierten, hexagonalen β -NaErF₄-Nanopartikel hergestellt aus kubischen α -NaErF₄-Vorläuferpartikeln bei 300 °C in Ölsäure/1-Octadecen. Die Anzahl der entstehenden Keime der β -Phase während der Ostwald-Reifung ist abhängig von dem Na-OA : SE-OA : NH₄F Verhältnis, welches in der Synthese der Vorläuferpartikel eingesetzt wurde. Das verwendete Verhältnis ist in den jeweiligen Bildern angegeben. 67
- 4.1. Die Reaktion von Na-Oleat, Seltenerd-Oleat und NH₄F in Ölsäure/1-Octadecen bei 300 °C führt zu kubischem α -NaYF₄ als Zwischenprodukt, bevor Partikel der β -Phase entstehen. Die Graphen zeigen das molare Verhältnis von der α - zur β -Phase an, bei verschiedenen Zeiten ermittelt durch Rietveld-Anpassungen der Röntgendiffraktogramme. Die Zeitangaben beziehen sich auf die Dauer nach Erreichen von 300 °C. Dargestellt ist die Synthese von 5,5 nm großen β -NaYF₄:Yb,Er-Kernen (●) aus den Edukten mit den Verhältnissen von 8 : 1 : 11 (Na-OA : SE-OA : NH₄F), sowie die Synthese mit dem Verhältnis von 2 : 1 : 5 der NaYF₄-Nanopartikel in Anwesenheit (○) und Abwesenheit (■) der 5,5 nm großen β -Keime. Die Linien dienen zur visuellen Unterstützung. 71
- 4.2. TEM-Aufnahmen und Partikelgrößenverteilung der etwa 10 nm großen β -NaYF₄:Yb,Er/NaYF₄-Kern/Schale-Partikel. Die mittlere Teilchengröße d_0 sowie die relative Standardabweichung σ/d_0 sind im Histogramm (rechts) angegeben. 72

- 4.3. Doppelt logarithmische Auftragung der aufwärtskonvertierenden Emissionsintensität I_{em} (grün und rot) gegen die Anregungsdichte (bei $\lambda_{exc}=978$ nm) für unterschiedliche Pulverproben: (★) makrokristallines β -NaYF₄:Yb,Er, (▲) makrokristallines β -NaYF₄:Yb,Er verdünnt mit der 3,5-fachen Menge an undotiertem NaYF₄, (◆) 10 nm β -NaYF₄:Yb,Er/NaYF₄-Kern/Schale-Partikel und (●) 5,5 nm β -NaYF₄:Yb,Er-Kerne. Die Steigung der eingezeichneten Linien beträgt 2. 75
- 4.4. Übersicht der der relativen Fluoreszenzeffizienz von aufwärtskonvertierenden NaYF₄:Yb,Er-Nanopartikeln in Relation zum makrokristallinen Referenzmaterial. Abgebildet sind zum Vergleich die aus dem vorherigen Kapitel hergestellten lumineszierenden Nanopartikel mit (★) und ohne (●) Zusatz von Na-Oleat, sowie die Kern/Schale-Partikel (◊) und die Nanopartikel welche direkt aus den Edukten, also ohne Vorläuferpartikel, erhalten wurden (□). Die Referenzprobe (-) und eine, im gleichen Verhältnis wie die Kern/Schale-Partikel, mit β -NaYF₄ verdünnte Probe des makrokristallinen Materials (⋯) sind als Linien im Diagramm dargestellt. 76
- A.1. TEM-Aufnahmen von β -NaYF₄:Yb,Er-Nanopartikeln, die in Anwesenheit von weiterem Na-Oleat bei der Ostwald-Reifung der α -Vorläuferpartikel bei 300 °C in Ölsäure/1-Octadecen erhalten wurden. Das Na-OA : SE-OA : NH₄F Verhältnis, welches in der Synthese der jeweiligen α -Partikel eingesetzt wurde, ist in der Abbildung angegeben. 109
- A.2. Teilchengrößenverteilung der Nanopartikel aus Abb. 3.15 die mit (links) und ohne (rechts) Zugabe von weiterem Na-Oleat und NH₄F durch Ostwald-Reifung der α -Vorläuferpartikel bei 300 °C in Ölsäure/1-Octadecen hergestellt wurden. Das Verhältnis in der Synthese der α -Partikel war 1,5 : 1 : 4,5 (Na-OA : SE-OA : NH₄F). Die mittlere Teilchengröße (d_0) und die relative Standardabweichung (σ/d_0) sind in jedem Graph angegeben. 110
- A.3. Teilchengrößenverteilung der Nanopartikel aus Abb. A.1 die mit Zugabe von weiterem Na-Oleat und NH₄F durch Ostwald-Reifung der α -Vorläuferpartikel bei 300 °C in Ölsäure/1-Octadecen hergestellt wurden. Das Na-OA : SE-OA : NH₄F Verhältnis in der Synthese der α -Partikel, die mittlere Teilchengröße (d_0) und die relative Standardabweichung (σ/d_0) sind in jedem Graph angegeben. 111

A.4. Teilchengrößenverteilung von hexagonalen β -NaYF₄:Yb,Er-Nanopartikeln aus Abb. 3.17. Die Partikel wurden durch das direkte Erhitzen der Edukte (Na-OA : SE-OA : NH₄F) im Verhältnis von 8 : 1 : 11 (links) und 2 : 1 : 5 (rechts) auf 300 °C hergestellt. Die mittlere Teilchengröße (d_0) und die relative Standardabweichung (σ/d_0) sind in jedem Graph angegeben. 112

A.5. Teilchengrößenverteilung der Nanopartikel aus Abb. 3.18. Ostwald-Reifung von kubischen α -Na₅Y₉F₃₂⁻, α -Na₅Yb₉F₃₂⁻ und α -Na₅Er₉F₃₂⁻ Vorläuferpartikeln (von links nach rechts) bei 300 °C in Ölsäure/1-Octadecen führt zu einer Verbreiterung der Teilchengrößenverteilung. Das molare Verhältnis von Na-OA : SE-OA : NH₄F, welches in der Synthese verwendet wurde, ist 5 : 9 : 32. Die mittlere Teilchengröße (d_0) und die relative Standardabweichung (σ/d_0) sind in jedem Graph angegeben. 113

A.6. Teilchengrößenverteilung der Nanopartikel aus Abb. 3.20. Nahezu monodisperse Produktpartikel der β -Phase werden durch das Aufheizen von unter 10 nm kleinen α -NaYF₄⁻, α -NaYbF₄⁻ und α -NaErF₄⁻ Vorläuferpartikeln (von links nach rechts) bei 300 °C in Ölsäure/1-Octadecen erhalten. Die Vorläuferpartikel wurden mittels Na-OA, SE-OA und NH₄F im Verhältnis von 2,5 : 1 : 4 synthetisiert. Die mittlere Teilchengröße (d_0) und die relative Standardabweichung (σ/d_0) sind in jedem Graph angegeben. 114

A.7. Teilchengrößenverteilung von undotierten hexagonalen β -NaYF₄-Nanopartikeln aus Abb. 3.23 und 3.24. Die Partikel wurden aus kubischen α -NaYF₄-Vorläuferpartikeln bei 300 °C in Ölsäure/1-Octadecen hergestellt. Das benutzte Na-OA : SE-OA : NH₄F Verhältnis, welches in der Synthese der Vorläuferpartikel eingesetzt wurde, sowie die mittlere Teilchengröße (d_0) und die relative Standardabweichung (σ/d_0) sind in jedem Graph angegeben. 115

A.8. Teilchengrößenverteilung von undotierten hexagonalen β -NaYbF₄-Nanopartikeln aus Abb. 3.25 und 3.26. Die Partikel wurden aus kubischen α -NaYbF₄-Vorläuferpartikeln bei 300 °C in Ölsäure/1-Octadecen hergestellt. Das benutzte Na-OA : SE-OA : NH₄F Verhältnis, welches in der Synthese der Vorläuferpartikel eingesetzt wurde, sowie die mittlere Teilchengröße (d_0) und die relative Standardabweichung (σ/d_0) sind in jedem Graph angegeben. 116

- A.9. Teilchengrößenverteilung von undotierten hexagonalen β - NaErF_4 -Nanopartikeln aus Abb. 3.27 und 3.28. Die Partikel wurden aus kubischen α - NaErF_4 -Vorläuferpartikeln bei 300 °C in Ölsäure/1-Octadecen hergestellt. Das benutzte Na-OA : SE-OA : NH_4F Verhältnis, welches in der Synthese der Vorläuferpartikel eingesetzt wurde, sowie die mittlere Teilchengröße (d_0) und die relative Standardabweichung (σ/d_0) sind in jedem Graph angegeben. 117
- A.10. Rietveld-Anpassungen von α - NaYF_4 :Yb,Er-Nanopartikeln während der Ostwald-Reifung in Ölsäure/1-Octadecen bei 300 °C (Abb. 3.7). Jedes Diffraktogramm stellt einen Datenpunkt in Abb. 3.6 dar. Der Zeitpunkt, zu dem die Probe entnommen wurde, ist an dem jeweiligen Diffraktogramm angegeben und bezieht sich auf die Dauer nach Erreichen von 300 °C. Die kubischen Vorläuferpartikel wurden mit einem 2,5 : 1 : 4 (Na-OA : SE-OA : NH_4F) Verhältnis hergestellt. Die Rietveld-Anpassung ist als Punkte (grau), das Diffraktogramm als schwarze Kurve dargestellt. Die Linie unter der Kurve ist das Residuum. Die vertikalen Linien bilden die Reflexlagen und -intensitäten der Referenzkarte von NaYF_4 ab (\blacktriangle : hexagonale β -Phase, ICSD: 51916; \bullet : kubische α -Phase, ICSD: 77099). 120
- A.11. Rietveld-Anpassungen der in Abb. 3.8 dargestellten XRD der α - NaYF_4 :Yb,Er-Vorläuferpartikel. Die verwendete Menge an Na-OA pro SE-OA in der Synthese variiert von 0,56 (unten) bis zu 8 (oben). Die Rietveld-Anpassung ist als Punkte (grau), das Diffraktogramm als schwarze Kurve dargestellt. Die Linie unter der Kurve ist das Residuum. Die vertikalen Linien bilden die Reflexlagen und -intensitäten der Referenzkarte von NaYF_4 ab (\bullet : kubische α -Phase, ICSD: 77099). 122
- A.12. XRD mit Rietveld-Anpassungen der in Abb. 3.10 dargestellten α - NaYF_4 :Yb,Er-Nanopartikel, hergestellt mit einem Na-Oleat : SE-Oleat : NH_4F Verhältnis von 8 : 1 : 11. Jedes Diffraktogramm stellt einen Datenpunkt in Abb. 3.10 dar. Der Zeitpunkt zu dem die Probe entnommen wurde, ist an dem jeweiligem Diffraktogramm angegeben und bezieht sich auf die Dauer nach Erreichen von 300 °C. Die Rietveld-Anpassung ist als Punkte (grau), das Diffraktogramm als schwarze Kurve dargestellt.. Die Linie unter der Kurve ist das Residuum. Die vertikalen Linien bilden die Reflexlagen und -intensitäten der Referenzkarte von NaYF_4 ab (\blacktriangle : hexagonale β -Phase, ICSD: 51916; \bullet : kubische α -Phase, ICSD: 77099). 124

- A.13.XRD mit Rietveld-Anpassungen der in Abb. 3.10 dargestellten α -NaYF₄:Yb,Er-Nanopartikel, hergestellt mit einem Na-Oleat : SE-Oleat : NH₄F Verhältnis von 4 : 1 : 7. Jedes Diffraktogramm stellt einen Datenpunkt in Abb. 3.10 dar. Der Zeitpunkt zu dem die Probe entnommen wurde, ist an dem jeweiligem Diffraktogramm angegeben und bezieht sich auf die Dauer nach Erreichen von 300 °C. Die Rietveld-Anpassung ist als Punkte (grau), das Diffraktogramm als schwarze Kurve dargestellt. Die Linie unter der Kurve ist das Residuum. Die vertikalen Linien bilden die Reflexlagen und -intensitäten der Referenzkarte von NaYF₄ ab (▲: hexagonale β -Phase, ICSD: 51916; ●: kubische α -Phase, ICSD: 77099). 126
- A.14.XRD mit Rietveld-Anpassungen der in Abb. 3.10 dargestellten α -NaYF₄:Yb,Er-Nanopartikel, hergestellt mit einem Na-Oleat : SE-Oleat : NH₄F Verhältnis von 3 : 1 : 6. Jedes Diffraktogramm stellt einen Datenpunkt in Abb. 3.10 dar. Der Zeitpunkt zu dem die Probe entnommen wurde, ist an dem jeweiligem Diffraktogramm angegeben und bezieht sich auf die Dauer nach Erreichen von 300 °C. Die Rietveld-Anpassung ist als Punkte (grau), das Diffraktogramm als schwarze Kurve dargestellt. Die Linie unter der Kurve ist das Residuum. Die vertikalen Linien bilden die Reflexlagen und -intensitäten der Referenzkarte von NaYF₄ ab (▲: hexagonale β -Phase, ICSD: 51916; ●: kubische α -Phase, ICSD: 77099). 128
- A.15.XRD mit Rietveld-Anpassungen der in Abb. 3.10 dargestellten α -NaYF₄:Yb,Er-Nanopartikel, hergestellt mit einem Na-Oleat : SE-Oleat : NH₄F Verhältnis von 2 : 1 : 5. Jedes Diffraktogramm stellt einen Datenpunkt in Abb. 3.10 dar. Der Zeitpunkt zu dem die Probe entnommen wurde, ist an dem jeweiligem Diffraktogramm angegeben und bezieht sich auf die Dauer nach Erreichen von 300 °C. Die Rietveld-Anpassung ist als Punkte (grau), das Diffraktogramm als schwarze Kurve dargestellt. Die Linie unter der Kurve ist das Residuum. Die vertikalen Linien bilden die Reflexlagen und -intensitäten der Referenzkarte von NaYF₄ ab (▲: hexagonale β -Phase, ICSD: 51916; ●: kubische α -Phase, ICSD: 77099). 130

- A.16. XRD mit Rietveld-Anpassungen der in Abb. 3.10 dargestellten α - $\text{NaYF}_4\text{:Yb,Er}$ -Nanopartikel, hergestellt mit einem Na-Oleat : SE-Oleat : NH_4F Verhältnis von 1,5 : 1 : 4,5. Jedes Diffraktogramm stellt einen Datenpunkt in Abb. 3.10 dar. Der Zeitpunkt zu dem die Probe entnommen wurde, ist an dem jeweiligem Diffraktogramm angegeben und bezieht sich auf die Dauer nach Erreichen von 300 °C. Die Rietveld-Anpassung ist als Punkte (grau), das Diffraktogramm als schwarze Kurve dargestellt. Die Linie unter der Kurve ist das Residuum. Die vertikalen Linien bilden die Reflexlagen und -intensitäten der Referenzkarte von NaYF_4 ab (\blacktriangle : hexagonale β -Phase, ICSD: 51916; \bullet : kubische α -Phase, ICSD: 77099). 132
- A.17. XRD mit Rietveld-Anpassungen der in Abb. 3.10 dargestellten α - $\text{NaYF}_4\text{:Yb,Er}$ -Nanopartikel, hergestellt mit einem Na-Oleat : SE-Oleat : NH_4F Verhältnis von 5 : 9 : 32. Jedes Diffraktogramm stellt einen Datenpunkt in Abb. 3.10 dar. Der Zeitpunkt zu dem die Probe entnommen wurde, ist an dem jeweiligem Diffraktogramm angegeben und bezieht sich auf die Dauer nach Erreichen von 300 °C. Die Rietveld-Anpassung ist als Punkte (grau), das Diffraktogramm als schwarze Kurve dargestellt. Die Linie unter der Kurve ist das Residuum. Die vertikalen Linien bilden die Reflexlagen und -intensitäten der Referenzkarte von NaYF_4 ab (\bullet : kubische α -Phase, ICSD: 77099). 134
- A.18. XRD mit Rietveld-Anpassungen der in Abb. 3.15 dargestellten Proben von β - $\text{NaYF}_4\text{:Yb,Er}$ -Nanopartikeln, die mit (oben) und ohne (unten) Zugabe von weiterem Na-Oleat und NH_4F bei der Ostwald-Reifung der α -Vorläuferpartikel bei 300 °C in Ölsäure/1-Octadecen entstanden sind. Das Verhältnis in der Synthese der α -Partikel war 1,5 : 1 : 4,5 (Na-OA : SE-OA : NH_4F). Die Rietveld-Anpassung ist als Punkte (grau), das Diffraktogramm als schwarze Kurve dargestellt. Die vertikalen Linien bilden die Reflexlagen und -intensitäten der Referenzkarte von NaYF_4 ab (\blacktriangle : hexagonale β -Phase, ICSD: 51916). 136
- A.19. XRD mit Rietveld-Anpassungen der in Abb. A.1 dargestellten Proben von β - $\text{NaYF}_4\text{:Yb,Er}$ -Nanopartikeln. Das Na-Oleat : SE-Oleat : NH_4F Verhältnis ist in der Abbildung angegeben. Zusätzlich wurde vor dem Erhitzen der α -Vorläuferpartikel bei 300 °C Na-OA und NH_4F zugegeben. Die Rietveld-Anpassung ist als Punkte (grau), das Diffraktogramm als schwarze Kurve dargestellt. Die Linie unter der Kurve ist das Residuum. Die vertikalen Linien bilden die Reflexlagen und -intensitäten der Referenzkarte von NaYF_4 ab (\blacktriangle : hexagonale β -Phase, ICSD: 51916). 138

- A.20. Rietveld-Anpassungen von undotierten α - NaYF_4 -Nanopartikeln während der Ostwald-Reifung in Ölsäure/1-Octadecen bei $300\text{ }^\circ\text{C}$. Jedes Diffraktogramm stellt einen Datenpunkt in Abb. 3.22 dar. Der Zeitpunkt zu dem die Probe entnommen wurde, ist an dem jeweiligem Diffraktogramm angegeben und bezieht sich auf die Dauer nach Erreichen von $300\text{ }^\circ\text{C}$. Die kubischen α -Vorläuferpartikel wurden mit einem 2,5 : 1 : 4 (Na-OA : SE-OA : NH_4F) Verhältnis hergestellt. Die Rietveld-Anpassung ist als Punkte (grau), das Diffraktogramm als schwarze Kurve dargestellt. Die Linie unter der Kurve ist das Residuum. Die vertikalen Linien bilden die Reflexlagen und -intensitäten der Referenzkarte von NaYF_4 ab (\blacktriangle : hexagonale β -Phase, ICSD: 51916; \bullet : kubische α -Phase, ICSD: 77099). 142
- A.21. XRD mit Rietveld-Anpassungen der in Abb. 3.23 und 3.24 dargestellten Proben von β - NaYF_4 -Nanopartikeln. Das Na-Oleat : SE-Oleat : NH_4F Verhältnis ist in dem jeweiligen Diffraktogramm angegeben. Die Rietveld-Anpassung ist als Punkte (grau), das Diffraktogramm als schwarze Kurve dargestellt. Die Linie unter der Kurve ist das Residuum. Die vertikalen Linien bilden die Reflexlagen und -intensitäten der Referenzkarte von NaYF_4 ab (\blacktriangle : hexagonale β -Phase, ICSD: 51916). 144
- A.22. XRD mit Rietveld-Anpassungen der in Abb. 3.25 und 3.26 dargestellten Proben von β - NaYbF_4 -Nanopartikeln. Das Na-Oleat : SE-Oleat : NH_4F Verhältnis ist in dem jeweiligen Diffraktogramm angegeben. Die Rietveld-Anpassung ist als Punkte (grau), das Diffraktogramm als schwarze Kurve dargestellt. Die Linie unter der Kurve ist das Residuum. Die vertikalen Linien bilden die Reflexlagen und -intensitäten der Referenzkarte von NaYF_4 ab (\blacktriangle : hexagonale β -Phase, ICSD: 51916). 146
- A.23. XRD mit Rietveld-Anpassungen der in Abb. 3.27 und 3.28 dargestellten Proben von β - NaErF_4 -Nanopartikeln. Das Na-Oleat : SE-Oleat : NH_4F Verhältnis ist in dem jeweiligen Diffraktogramm angegeben. Die Rietveld-Anpassung ist als Punkte (grau), das Diffraktogramm als schwarze Kurve dargestellt. Die Linie unter der Kurve ist das Residuum. Die vertikalen Linien bilden die Reflexlagen und -intensitäten der Referenzkarte von NaYF_4 ab (\blacktriangle : hexagonale β -Phase, ICSD: 51916). 148

- A.24.XRD mit Rietveld-Anpassungen der in Abb. 3.17 und 4.1 dargestellten Proben von β -NaYF₄:Yb,Er-Nanopartikeln. Das Na-Oleat : SE-Oleat : NH₄F Verhältnis ist 8 : 1 : 11. Die Partikel wurden durch das direkte Aufheizen der Edukte auf 300 °C erhalten. Jedes Diffraktogramm stellt in Abb. 3.16 einen Datenpunkt dar. Die Rietveld-Anpassung ist als Punkte (grau), das Diffraktogramm als schwarze Kurve dargestellt. Die Linie unter der Kurve ist das Residuum. Die vertikalen Linien bilden die Reflexlagen und -intensitäten der Referenzkarte von NaYF₄ ab (\blacktriangle : hexagonale β -Phase, ICSD: 51916; \bullet : kubische α -Phase, ICSD: 77099). 150
- A.25.XRD mit Rietveld-Anpassungen der in Abb. 3.17 dargestellten Proben von β -NaYF₄:Yb,Er-Nanopartikeln. Das Na-Oleat : SE-Oleat : NH₄F Verhältnis ist 2 : 1 : 5. Die Partikel wurden durch das direkte Aufheizen der Edukte auf 300 °C erhalten. Jedes Diffraktogramm stellt in Abb. 3.16 einen Datenpunkt dar. Die Rietveld-Anpassung ist als Punkte (grau), das Diffraktogramm als schwarze Kurve dargestellt. Die Linie unter der Kurve ist das Residuum. Die vertikalen Linien bilden die Reflexlagen und -intensitäten der Referenzkarte von NaYF₄ ab (\blacktriangle : hexagonale β -Phase, ICSD: 51916; \bullet : kubische α -Phase, ICSD: 77099). 152
- A.26.XRD mit Rietveld-Anpassungen der β -NaYF₄-Nanopartikel, hergestellt mit einem Na-Oleat : SE-Oleat : NH₄F Verhältnis von 2 : 1 : 5 in Ölsäure/1-Octadecen bei 300 °C. Jedes Diffraktogramm stellt einen Datenpunkt in Abb. 4.1 dar. Der Zeitpunkt zu dem die Probe entnommen wurde, ist an dem jeweiligem Diffraktogramm angegeben und bezieht sich auf die Dauer nach Erreichen von 300 °C. Die Rietveld-Anpassung ist als Punkte (grau), das Diffraktogramm als schwarze Kurve dargestellt. Die Linie unter der Kurve ist das Residuum. Die vertikalen Linien bilden die Reflexlagen und -intensitäten der Referenzkarte von NaYF₄ ab (\blacktriangle : hexagonale β -Phase, ICSD: 51916; \bullet : kubische α -Phase, ICSD: 77099). 154

- A.27. XRD mit Rietveld-Anpassungen der β -NaYF₄:Yb,Er-Kern/Schale-Nanopartikel. Die Partikel wurden durch das Erhitzen von α -NaYF₄-Material in Anwesenheit von etwa 5 nm großen β -NaYF₄:Yb,Er-Kernpartikel in Ölsäure/1-Octadecen bei 300 °C erhalten. Jedes Diffraktogramm stellt einen Datenpunkt in Abb. 4.1 dar. Der Zeitpunkt zu dem die Probe entnommen wurde, ist an dem jeweiligem Diffraktogramm angegeben und bezieht sich auf die Dauer nach Erreichen von 300 °C. Die Rietveld-Anpassung ist als Punkte (grau), das Diffraktogramm als schwarze Kurve dargestellt. Die Linie unter der Kurve ist das Residuum. Die vertikalen Linien bilden die Reflexlagen und -intensitäten der Referenzkarte von NaYF₄ ab (\blacktriangle : hexagonale β -Phase, ICSD: 51916; \bullet : kubische α -Phase, ICSD: 77099). 156
- A.28. Fluoreszenzspektren des makrokristallinen β -NaYF₄:Yb,Er-Referenzmaterials. Gemessen wurden die Emissionsspektren des makrokristallinen Materials bei unterschiedlichen Anregungsintensitäten, die über die Stromstärke des anregenden Lasers ($\lambda_{Anr} = 978$ nm) eingestellt wurden. Die gezeigten Spektren dienen nur als Beispiel, weil für jede Messung einer Probe das Referenzmaterial erneut gemessen wurde. Es wurden Filter mit einer optischen Dichte von 3 benutzt. 158
- A.29. Fluoreszenzspektren des makrokristallinen β -NaYF₄:Yb,Er-Referenzmaterials (Abb. 4.3 und 4.4), verdünnt mit der 3,5-fachen Menge an undotiertem NaYF₄. Gemessen wurden die Emissionsspektren bei unterschiedlichen Anregungsintensitäten, die über die Stromstärke des anregenden Lasers ($\lambda_{Anr} = 978$ nm) eingestellt wurden. Es wurden Filter mit einer optischen Dichte von 3 benutzt. 159
- A.30. Fluoreszenzspektren von β -NaYF₄:Yb,Er-Nanopartikel, welche direkt aus den Edukten mit einem molaren Verhältnis von 8 : 1 : 11 (Na-Oleat : SE-Oleat : NH₄F) in Ölsäure/1-Octadecen bei 300 °C erhitzt wurden (Abb. 3.17, links). Die Partikel dienen als etwa 5 nm große Keime für die Herstellung der Kern/Schale-Nanopartikel. Die Fluoreszenzspektren spiegeln die Ergebnisse für die Partikel in Abb. 4.3 und 4.4 wider. Gemessen wurden die Emissionsspektren bei unterschiedlichen Anregungsintensitäten, die über die Stromstärke des anregenden Lasers ($\lambda_{Anr} = 978$ nm) eingestellt wurden. 160

- A.31. Fluoreszenzspektren von β -NaYF₄:Yb,Er-Nanopartikel, welche direkt aus den Edukten mit einem molaren Verhältnis von 2:1:5 (Na-Oleat:SE-Oleat:NH₄F) in Ölsäure/1-Octadecen bei 300 °C erhitzt wurden (Abb. 3.17, rechts). Die Fluoreszenzspektren spiegeln die Daten für die Partikel in Abb. 4.4 wider. Gemessen wurden die Emissionsspektren bei unterschiedlichen Anregungsintensitäten, die über die Stromstärke des anregenden Lasers ($\lambda_{Anr} = 978$ nm) eingestellt wurden. Es wurde ein Filter mit einer optischen Dichte von 1 benutzt. 161
- A.32. Fluoreszenzspektren der etwa 10 nm großen β -NaYF₄:Yb,Er/NaYF₄-Kern/Schale-Nanopartikel (Abb. 4.2), welche aus α -Vorläuferpartikel, hergestellt mit einem molaren Verhältnis von 2:1:5 (Na-Oleat:SE-Oleat:NH₄F), in Anwesenheit der etwa 5 nm großen Kernpartikel in Ölsäure/1-Octadecen bei 300 °C erhalten wurden. Die Fluoreszenzspektren spiegeln die Daten für die Partikel in Abb. 4.3 und 4.4 wider. Gemessen wurden die Emissionsspektren bei unterschiedlichen Anregungsintensitäten, die über die Stromstärke des anregenden Lasers ($\lambda_{Anr} = 978$ nm) eingestellt wurden. Es wurde ein Filter mit einer optischen Dichte von 1 benutzt. 162
- A.33. Fluoreszenzspektren von β -NaYF₄:Yb,Er-Nanopartikel, welche durch die Ostwald-Reifung von α -Vorläuferpartikeln, hergestellt mit einem molaren Verhältnis von 8:1:11 (Na-Oleat:SE-Oleat:NH₄F), in Ölsäure/1-Octadecen bei 300 °C erhalten wurden (Abb. 3.11). Die Fluoreszenzspektren spiegeln die Daten für die Partikel in Abb. 4.4 wider. Gemessen wurden die Emissionsspektren bei unterschiedlichen Anregungsintensitäten, die über die Stromstärke des anregenden Lasers ($\lambda_{Anr} = 978$ nm) eingestellt wurden. 163
- A.34. Fluoreszenzspektren von β -NaYF₄:Yb,Er-Nanopartikel, welche durch die Ostwald-Reifung von α -Vorläuferpartikeln, hergestellt mit einem molaren Verhältnis von 4:1:7 (Na-Oleat:SE-Oleat:NH₄F), in Ölsäure/1-Octadecen bei 300 °C erhalten wurden (Abb. 3.11). Die Fluoreszenzspektren spiegeln die Daten für die Partikel in Abb. 4.4 wider. Gemessen wurden die Emissionsspektren bei unterschiedlichen Anregungsintensitäten, die über die Stromstärke des anregenden Lasers ($\lambda_{Anr} = 978$ nm) eingestellt wurden. 164

- A.35. Fluoreszenzspektren von β -NaYF₄:Yb,Er-Nanopartikel, welche durch die Ostwald-Reifung von α -Vorläuferpartikeln, hergestellt mit einem molaren Verhältnis von 3 : 1 : 6 (Na-Oleat : SE-Oleat : NH₄F), in Ölsäure/1-Octadecen bei 300 °C erhalten wurden (Abb. 3.11). Die Fluoreszenzspektren spiegeln die Daten für die Partikel in Abb. 4.4 wider. Gemessen wurden die Emissionsspektren bei unterschiedlichen Anregungsintensitäten, die über die Stromstärke des anregenden Lasers ($\lambda_{Anr} = 978$ nm) eingestellt wurden. 165
- A.36. Fluoreszenzspektren von β -NaYF₄:Yb,Er-Nanopartikel, welche durch die Ostwald-Reifung von α -Vorläuferpartikeln, hergestellt mit einem molaren Verhältnis von 2 : 1 : 5 (Na-Oleat : SE-Oleat : NH₄F), in Ölsäure/1-Octadecen bei 300 °C erhalten wurden (Abb. 3.11). Die Fluoreszenzspektren spiegeln die Daten für die Partikel in Abb. 4.4 wider. Gemessen wurden die Emissionsspektren bei unterschiedlichen Anregungsintensitäten, die über die Stromstärke des anregenden Lasers ($\lambda_{Anr} = 978$ nm) eingestellt wurden. 166
- A.37. Fluoreszenzspektren von β -NaYF₄:Yb,Er-Nanopartikel, welche durch die Ostwald-Reifung von α -Vorläuferpartikeln, hergestellt mit einem molaren Verhältnis von 1,5 : 1 : 4,5 (Na-Oleat : SE-Oleat : NH₄F), in Ölsäure/1-Octadecen bei 300 °C erhalten wurden (Abb. 3.11). Die Fluoreszenzspektren spiegeln die Daten für die Partikel in Abb. 4.4 wider. Gemessen wurden die Emissionsspektren bei unterschiedlichen Anregungsintensitäten, die über die Stromstärke des anregenden Lasers ($\lambda_{Anr} = 978$ nm) eingestellt wurden. Es wurde ein Filter mit einer optischen Dichte von 1 benutzt. 167
- A.38. Fluoreszenzspektren von β -NaYF₄:Yb,Er-Nanopartikel, welche durch die Ostwald-Reifung von α -Vorläuferpartikeln, hergestellt mit einem molaren Verhältnis von 8 : 1 : 11 (Na-Oleat : SE-Oleat : NH₄F), in Ölsäure/1-Octadecen bei 300 °C erhalten wurden (Abb. A.1). Es wurden in der Synthese zusätzliche Mengen an Natriumoleat und Ammoniumfluorid eingesetzt. Die Fluoreszenzspektren spiegeln die Daten für die Partikel in Abb. 4.4 wider. Gemessen wurden die Emissionsspektren bei unterschiedlichen Anregungsintensitäten, die über die Stromstärke des anregenden Lasers ($\lambda_{Anr} = 978$ nm) eingestellt wurden. 168

- A.39. Fluoreszenzspektren von β -NaYF₄:Yb,Er-Nanopartikel, welche durch die Ostwald-Reifung von α -Vorläuferpartikeln, hergestellt mit einem molaren Verhältnis von 3 : 1 : 6 (Na-Oleat : SE-Oleat : NH₄F), in Ölsäure/1-Octadecen bei 300 °C erhalten wurden (Abb. A.1). Es wurden in der Synthese zusätzliche Mengen an Natriumoleat und Ammoniumfluorid eingesetzt. Die Fluoreszenzspektren spiegeln die Daten für die Partikel in Abb. 4.4 wider. Gemessen wurden die Emissionsspektren bei unterschiedlichen Anregungsintensitäten, die über die Stromstärke des anregenden Lasers ($\lambda_{Anr} = 978$ nm) eingestellt wurden. 169
- A.40. Fluoreszenzspektren von β -NaYF₄:Yb,Er-Nanopartikel, welche durch die Ostwald-Reifung von α -Vorläuferpartikeln, hergestellt mit einem molaren Verhältnis von 2 : 1 : 5 (Na-Oleat : SE-Oleat : NH₄F), in Ölsäure/1-Octadecen bei 300 °C erhalten wurden (Abb. A.1). Es wurden in der Synthese zusätzliche Mengen an Natriumoleat und Ammoniumfluorid eingesetzt. Die Fluoreszenzspektren spiegeln die Daten für die Partikel in Abb. 4.4 wider. Gemessen wurden die Emissionsspektren bei unterschiedlichen Anregungsintensitäten, die über die Stromstärke des anregenden Lasers ($\lambda_{Anr} = 978$ nm) eingestellt wurden. 170

A. Anhang

A.1. TEM-Aufnahmen

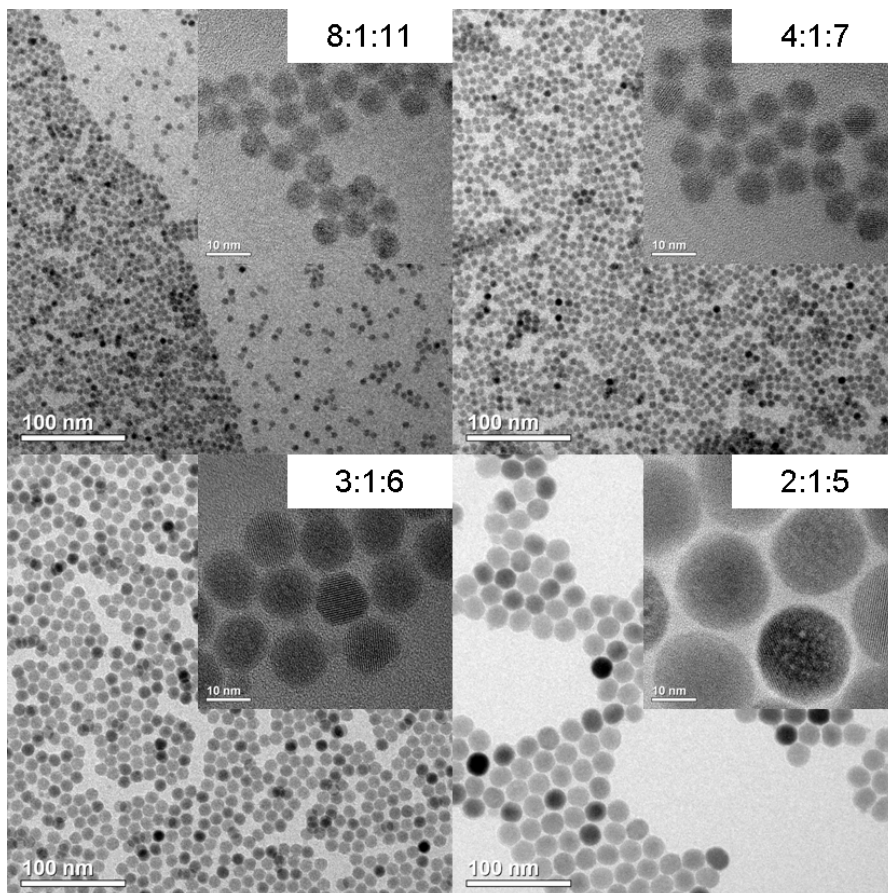


Abbildung A.1.: TEM-Aufnahmen von β - NaYF_4 :Yb,Er-Nanopartikeln, die in Anwesenheit von weiterem Na-Oleat bei der Ostwald-Reifung der α -Vorläuferpartikel bei 300 °C in Ölsäure/1-Octadecen erhalten wurden. Das Na-OA : SE-OA : NH_4F Verhältnis, welches in der Synthese der jeweiligen α -Partikel eingesetzt wurde, ist in der Abbildung angegeben.

A.2. Histogramme der Partikelgrößenverteilung

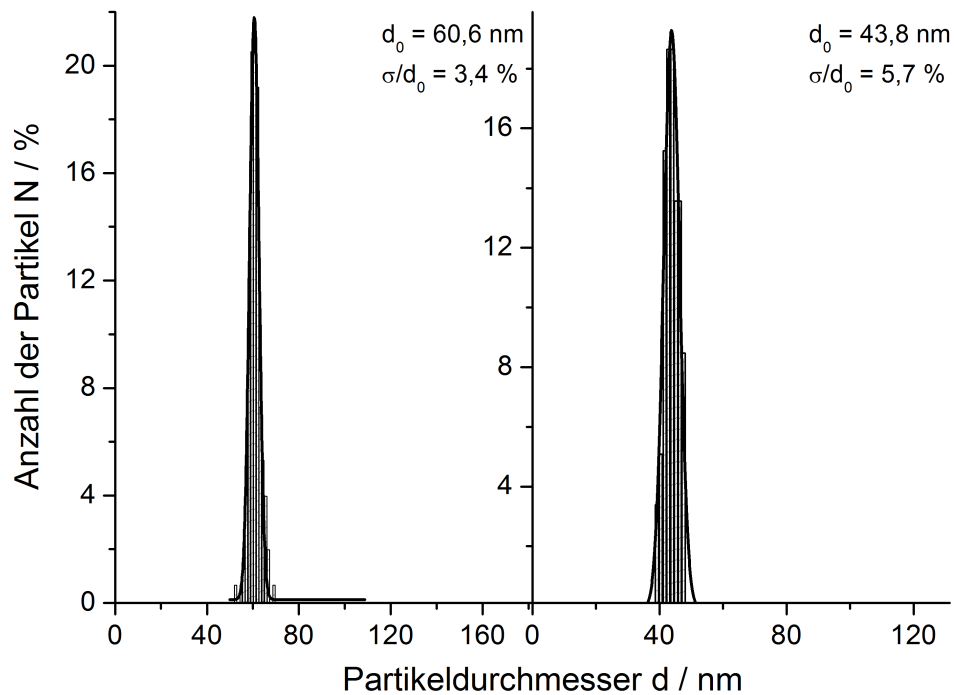


Abbildung A.2.: Teilchengrößenverteilung der Nanopartikel aus Abb. 3.15 die mit (links) und ohne (rechts) Zugabe von weiterem Na-Oleat und NH₄F durch Ostwald-Reifung der α -Vorläuferpartikel bei 300 °C in Ölsäure/1-Octadecen hergestellt wurden. Das Verhältnis in der Synthese der α -Partikel war 1,5 : 1 : 4,5 (Na-OA : SE-OA : NH₄F). Die mittlere Teilchengröße (d_0) und die relative Standardabweichung (σ/d_0) sind in jedem Graph angegeben.

A.2. Histogramme der Partikelgrößenverteilung

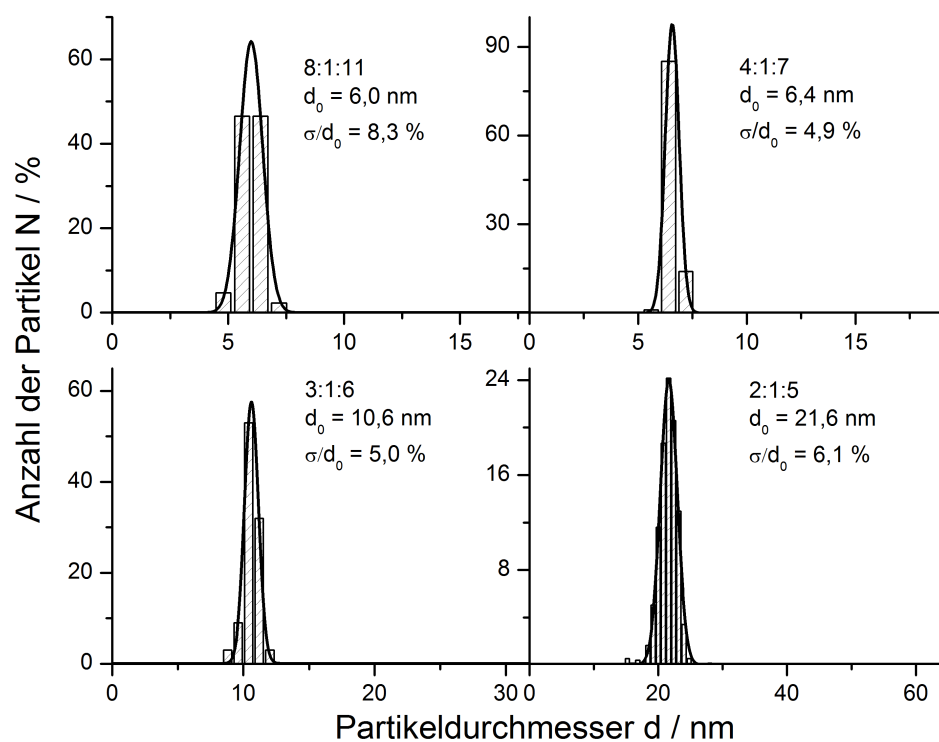


Abbildung A.3.: Teilchengrößenverteilung der Nanopartikel aus Abb. A.1 die mit Zugabe von weiterem Na-Oleat und NH₄F durch Ostwald-Reifung der α -Vorläuferpartikel bei 300 °C in Ölsäure/1-Octadecen hergestellt wurden. Das Na-OA : SE-OA : NH₄F Verhältnis in der Synthese der α -Partikel, die mittlere Teilchengröße (d_0) und die relative Standardabweichung (σ/d_0) sind in jedem Graph angegeben.

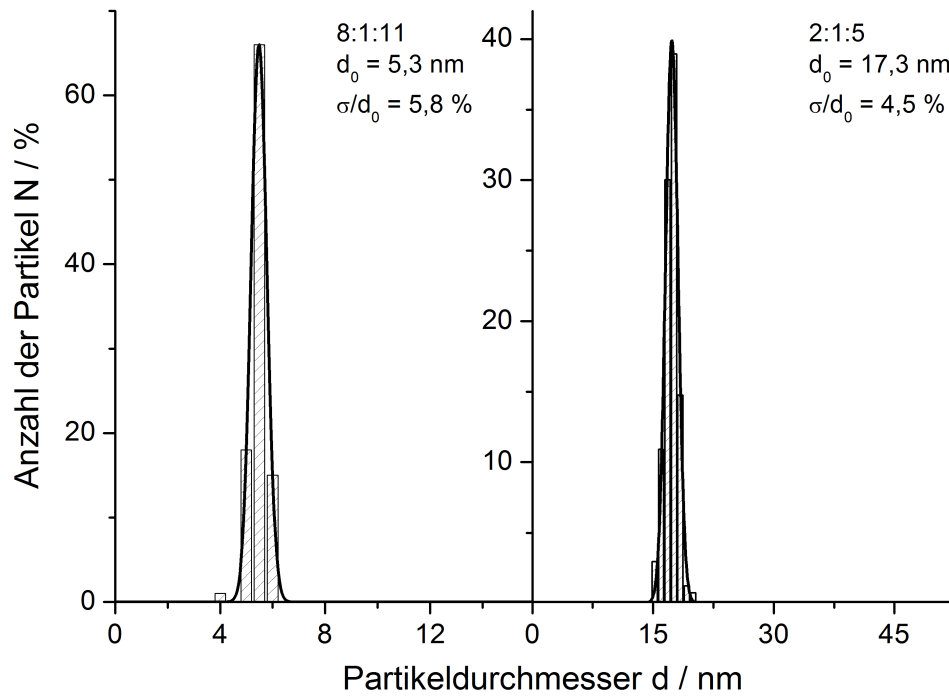


Abbildung A.4.: Teilchengrößenverteilung von hexagonalen β - NaYF_4 :Yb,Er-Nanopartikeln aus Abb. 3.17. Die Partikel wurden durch das direkte Erhitzen der Edukte (Na-OA : SE-OA : NH_4F) im Verhältnis von 8 : 1 : 11 (links) und 2 : 1 : 5 (rechts) auf 300 °C hergestellt. Die mittlere Teilchengröße (d_0) und die relative Standardabweichung (σ/d_0) sind in jedem Graph angegeben.

A.2. Histogramme der Partikelgrößenverteilung

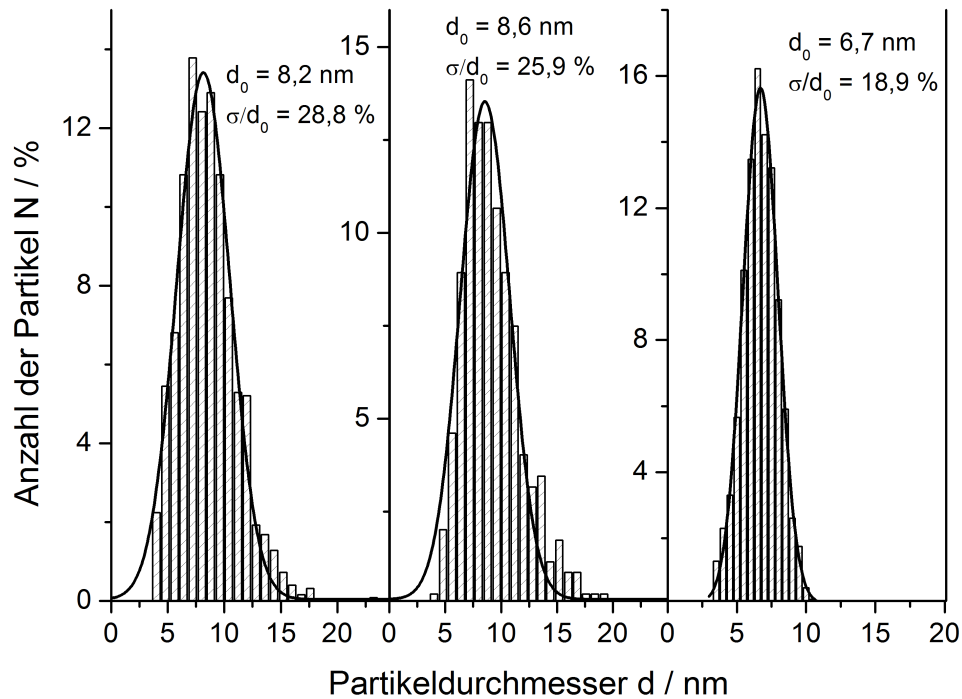


Abbildung A.5.: Teilchengrößenverteilung der Nanopartikel aus Abb. 3.18. Ostwald-Reifung von kubischen $\alpha\text{-Na}_5\text{Y}_9\text{F}_{32}$ -, $\alpha\text{-Na}_5\text{Yb}_9\text{F}_{32}$ - und $\alpha\text{-Na}_5\text{Er}_9\text{F}_{32}$ -Vorläuferpartikeln (von links nach rechts) bei 300 °C in Ölsäure/1-Octadecen führt zu einer Verbreiterung der Teilchengrößenverteilung. Das molare Verhältnis von Na-OA : SE-OA : NH_4F , welches in der Synthese verwendet wurde, ist 5 : 9 : 32. Die mittlere Teilchengröße (d_0) und die relative Standardabweichung (σ/d_0) sind in jedem Graph angegeben.

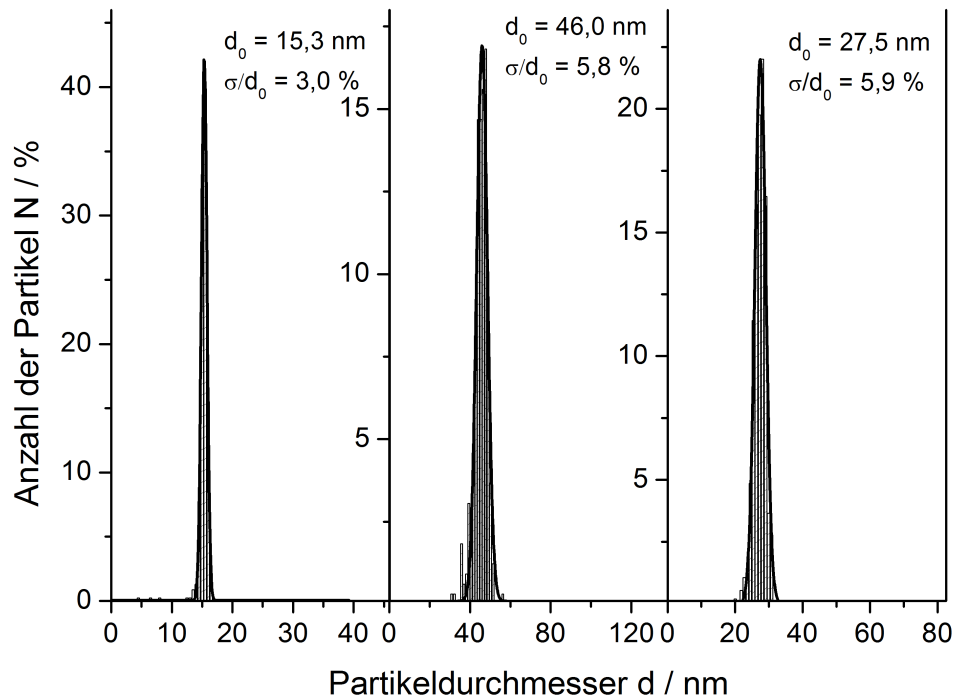


Abbildung A.6.: Teilchengrößenverteilung der Nanopartikel aus Abb. 3.20. Nahezu monodisperse Produktpartikel der β -Phase werden durch das Aufheizen von unter 10 nm kleinen α -NaYF₄-, α -NaYbF₄- und α -NaErF₄-Vorläuferpartikeln (von links nach rechts) bei 300 °C in Ölsäure/1-Octadecen erhalten. Die Vorläuferpartikel wurden mittels Na-OA, SE-OA und NH₄F im Verhältnis von 2,5:1:4 synthetisiert. Die mittlere Teilchengröße (d_0) und die relative Standardabweichung (σ/d_0) sind in jedem Graph angegeben.

A.2. Histogramme der Partikelgrößenverteilung

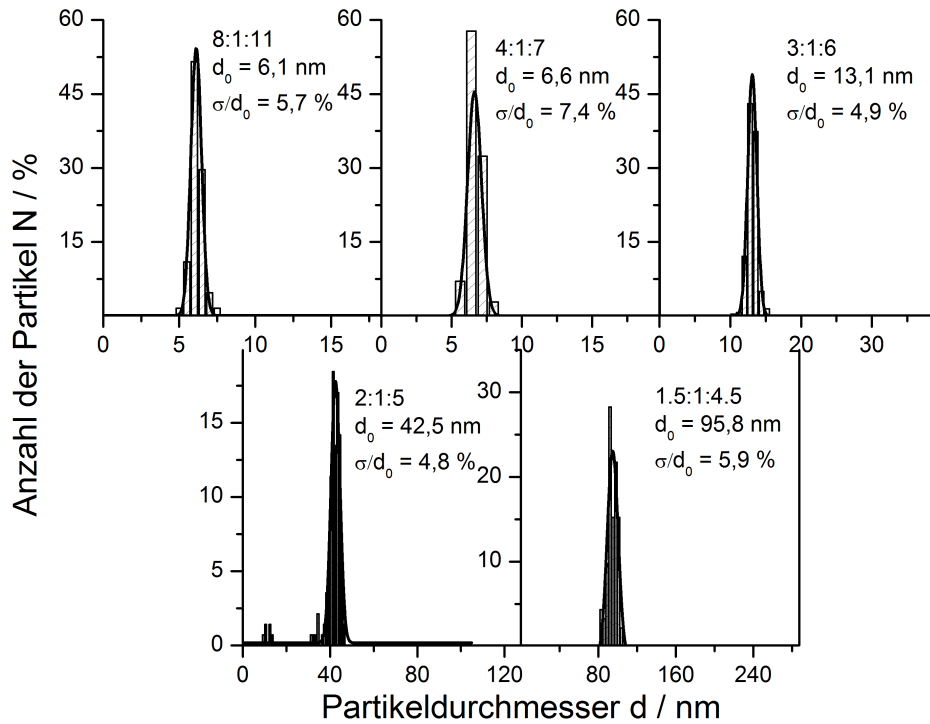


Abbildung A.7.: Teilchengrößenverteilung von undotierten hexagonalen β - NaYF_4 -Nanopartikeln aus Abb. 3.23 und 3.24. Die Partikel wurden aus kubischen α - NaYF_4 -Vorläuferpartikeln bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$ in Ölsäure/1-Octadecen hergestellt. Das benutzte Na-OA : SE-OA : NH_4F Verhältnis, welches in der Synthese der Vorläuferpartikel eingesetzt wurde, sowie die mittlere Teilchengröße (d_0) und die relative Standardabweichung (σ/d_0) sind in jedem Graph angegeben.

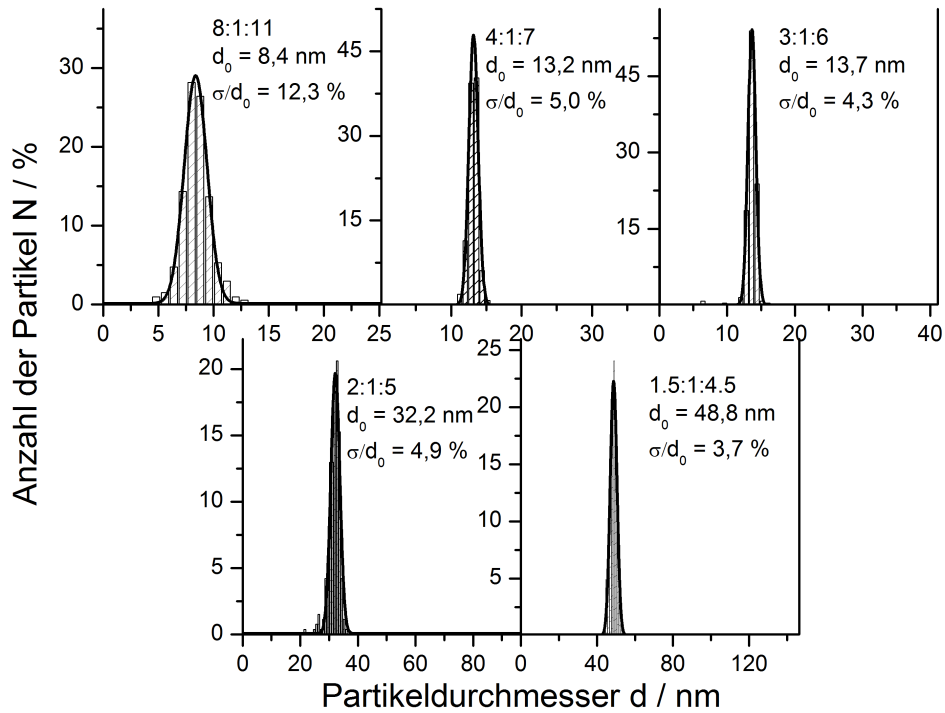


Abbildung A.8.: Teilchengrößenverteilung von undotierten hexagonalen β -NaYbF₄-Nanopartikeln aus Abb. 3.25 und 3.26. Die Partikel wurden aus kubischen α -NaYbF₄-Vorläuferpartikeln bei 300 °C in Ölsäure/1-Octadecen hergestellt. Das benutzte Na-OA : SE-OA : NH₄F Verhältnis, welches in der Synthese der Vorläuferpartikel eingesetzt wurde, sowie die mittlere Teilchengröße (d_0) und die relative Standardabweichung (σ/d_0) sind in jedem Graph angegeben.

A.2. Histogramme der Partikelgrößenverteilung

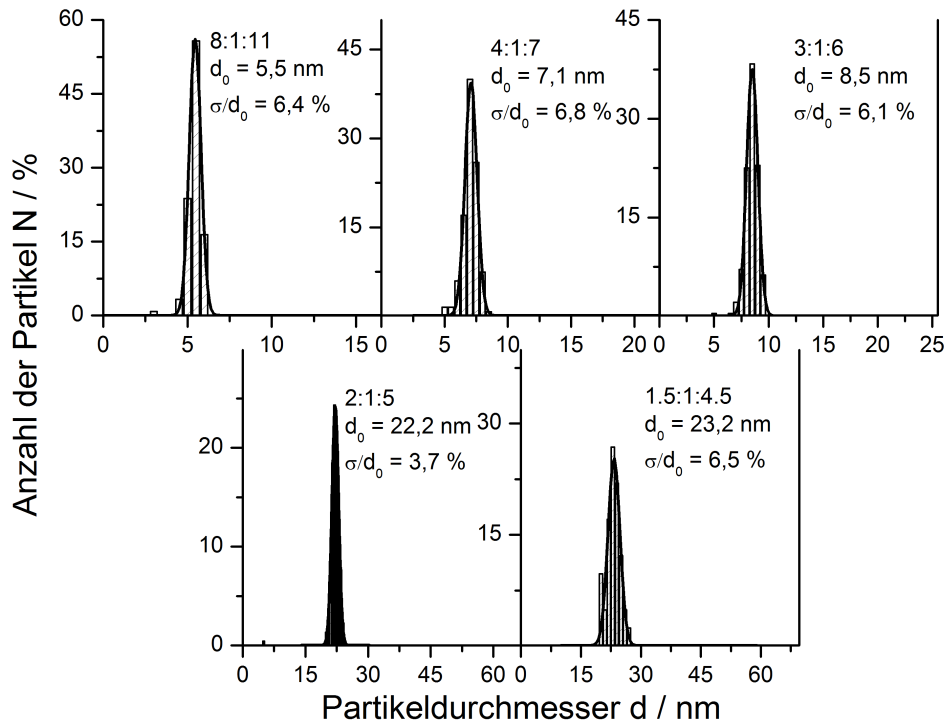


Abbildung A.9.: Teilchengrößenverteilung von undotierten hexagonalen β -NaErF₄-Nanopartikeln aus Abb. 3.27 und 3.28. Die Partikel wurden aus kubischen α -NaErF₄-Vorläuferpartikeln bei 300 °C in Ölsäure/1-Octadecen hergestellt. Das benutzte Na-OA : SE-OA : NH₄F Verhältnis, welches in der Synthese der Vorläuferpartikel eingesetzt wurde, sowie die mittlere Teilchengröße (d_0) und die relative Standardabweichung (σ/d_0) sind in jedem Graph angegeben.

A.3. Rietveld-Anpassungen

Tabelle A.1.: Übersicht über die Ergebnisse der Rietveld-Anpassungen von Abb. 3.2

Probenname	TR-213_1_1	TR-202_1	TR-215_2d
Material	NaYF ₄ :Yb,Er	Na ₅ Y ₉ F ₃₂ :Yb,Er	NaYF ₄ :Yb,Er
Phase	α	α	β
Raumgruppe	FM-3M	FM-3M	P-6
\varnothing Kristallitgröße in nm bzgl. (010)x(001)	3,5	3,8	5,7
a in Å	5,50(29)	5,52(08)	5,98(48)
c in Å	5,50(29)	5,52(08)	3,51(50)
V in Å ³	166,64	168,27	109,03
Anzahl an Reflexen	9	9	27
Global r.p.	15	18	10
Profile r.p.	6	7	8
Int. affect. r.p.	0	0	1
R _p	7,87	8,24	10,8
R _{wp}	6,55	6,54	9,97
R _{exp}	4,41	4,61	4,82
X ²	2,20	2,01	4,27
R _f	0,855	1,33	3,28
Bragg R Faktor	0,635	1,93	3,72

Tabelle A.2.: Übersicht über die Ergebnisse der Rietveld-Anpassungen von Abb. 3.4

Probenname	TR-213_2g	TR-202_2j	TR-215_3
Material	NaYF ₄ :Yb,Er	Na ₅ Y ₉ F ₃₂ :Yb,Er	NaYF ₄ :Yb,Er
Phase	β	α	β
Raumgruppe	P-6	FM-3M	P-6
\varnothing Kristallitgröße in nm bzgl. (010)x(001)	14,5x20,5	13	14,8x16,7
a in Å	5,97(67)	5,51(90)	5,97(53)
c in Å	3,50(24)	5,51(90)	3,49(86)
V in Å ³	108,35	168,10	108,18
Anzahl an Reflexen	27	8	27
Global r.p.	11	18	16
Profile r.p.	9	7	9
Int. affect. r.p.	1	0	1
R _p	17,2	10,9	14,1
R _{wp}	15,1	9,52	12,5
R _{exp}	4,51	2,60	3,59
X ²	11,2	13,4	12,1
R _f	7,04	3,02	3,88
Bragg R Faktor	7,79	3,05	3,43

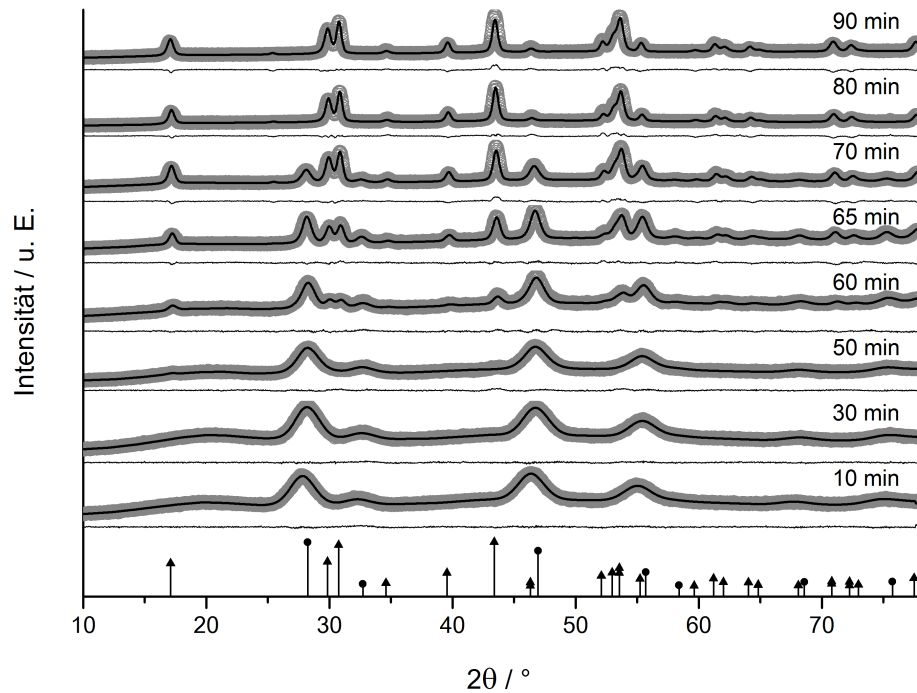


Abbildung A.10.: Rietveld-Anpassungen von α - NaYF_4 :Yb,Er-Nanopartikeln während der Ostwald-Reifung in Ölsäure/1-Octadecen bei 300°C (Abb. 3.7). Jedes Diffraktogramm stellt einen Datenpunkt in Abb. 3.6 dar. Der Zeitpunkt, zu dem die Probe entnommen wurde, ist an dem jeweiligem Diffraktogramm angegeben und bezieht sich auf die Dauer nach Erreichen von 300°C . Die kubischen Vorläuferpartikel wurden mit einem 2,5 : 1 : 4 (Na-OA : SE-OA : NH_4F) Verhältnis hergestellt. Die Rietveld-Anpassung ist als Punkte (grau), das Diffraktogramm als schwarze Kurve dargestellt. Die Linie unter der Kurve ist das Residuum. Die vertikalen Linien bilden die Reflexlagen und -intensitäten der Referenzkarte von NaYF_4 ab (\blacktriangle : hexagonale β -Phase, ICSD: 51916; \bullet : kubische α -Phase, ICSD: 77099).

Tabelle A.3.: Übersicht über die Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von Abb. A.10

Probenname	TR- 213_2a	TR- 213_2b	TR- 213_2c	TR- 213_2d	TR- 213_2e	TR- 213_2f	TR- 213_2g	TR- 213_2h
Material				NaYF ₄ :Yb,Er				
Reaktionszeit in min	10	30	50	60	65	70	80	90
Phasenanteil in %								
	α	100	100	71,6	48,6	21,8		
	β			28,4	51,4	78,2	100	100
Raumgruppe	α	FM-3M	FM-3M	FM-3M	FM-3M	FM-3M		
	β			P-6	P-6	P-6	P-6	P-6
Ø Kristallitgröße	α	3,6	3,4	5,4	8,6	9,2		
in nm (010)x(001)	β			10,1	13,3	12,9x17,8	14,5x20,5	13,1x22,7
a in Å	α	5,52(80)	5,50(36)	5,50(11)	5,50(57)	5,50(51)		
	β			5,95(47)	5,96(77)	5,96(94)	5,97(67)	5,97(79)
c in Å	α	5,52(80)	5,50(36)	5,50(11)	5,50(57)	5,50(51)		
	β			3,48(95)	3,49(65)	3,49(91)	3,50(24)	3,50(51)
V in Å ³	α	168,93	166,7	166,48	166,89	166,84		
	β			107,15	107,84	107,98	108,35	108,47
Anzahl an Reflexen		11	9	35	35	35	27	27
Global r.p.		20	19	14	12	10	11	12
Profile r.p.		7	7	8	7	15	9	9
Int. affect. r.p.		0	0	1	0	1	1	1
R _p		11,2	10,8	12	13,9	13,6	17,2	16,4
R _{wp}		8,87	8,22	10,2	12	12,4	15,1	14,5
R _{exp}		6,45	6,13	6,41	7,69	4,77	4,51	5,29
X ²		1,89	1,8	2,54	2,43	6,71	11,2	7,55
R _f	α	1,55	1,81	1,39	1,91	4,29		
	β			3,72	4,79	4,34	7,04	5,84
Bragg R Faktor	α	2,13	1,69	1,65	2,18	4,48		
	β			5,03	6,10	6,99	7,79	8,09

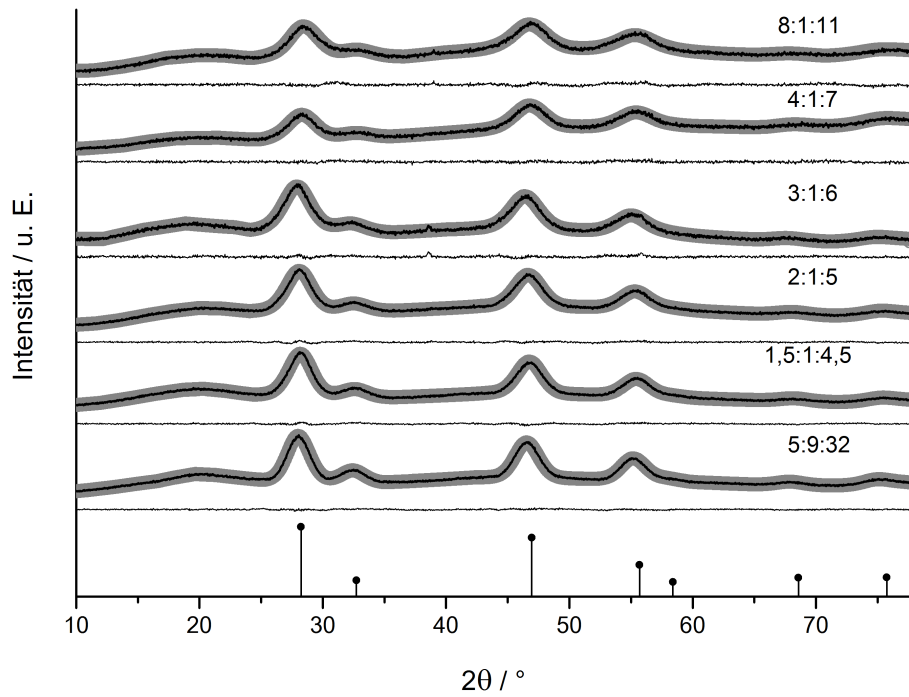


Abbildung A.11.: Rietveld-Anpassungen der in Abb. 3.8 dargestellten XRD der α - NaYF_4 :Yb,Er-Vorläuferpartikel. Die verwendete Menge an Na-OA pro SE-OA in der Synthese variiert von 0,56 (unten) bis zu 8 (oben). Die Rietveld-Anpassung ist als Punkte (grau), das Diffraktogramm als schwarze Kurve dargestellt. Die Linie unter der Kurve ist das Residuum. Die vertikalen Linien bilden die Reflexlagen und -intensitäten der Referenzkarte von NaYF_4 ab (•: kubische α -Phase, ICSD: 77099).

Tabelle A.4.: Übersicht über die Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von Abb. A.11

Probenname	TR-215_1	TR-217_1	TR-221_1	TR-220_1	TR-227_1	TR-202_1
Material	NaYF ₄ :Yb,Er			Na ₅ Y ₉ F ₃₂ :Yb,Er		
Phase	α					
Raumgruppe	FM-3M					
\emptyset Kristallitgröße	2,2	2,8	2,7	3,2	3,5	3,8
in nm bzgl. (010)x(001)						
a in Å	5,53(51)	5,51(30)	5,53(37)	5,50(79)	5,50(00)	5,52(08)
c in Å	5,53(51)	5,51(30)	5,53(37)	5,50(79)	5,50(00)	5,52(08)
V in Å ³	169,58	167,56	169,46	167,09	166,37	168,27
Anzahl an Reflexen	10	11	10	11	9	9
Global r.p.	18	16	17	18	16	18
Profile r.p.	3	7	7	7	7	7
Int. affect. r.p.	0	0	0	0	0	0
R _p	14,1	17,6	12,5	9,64	9,64	8,24
R _{wp}	12,5	14,5	10,5	7,93	7,60	6,54
R _{exp}	8,61	11,79	7,63	5,56	5,34	4,61
X ²	2,11	1,52	1,89	2,03	2,02	2,01
R _f	2,05	2,34	1,79	1,36	2,37	1,33
Bragg R Faktor	2,19	2,99	1,98	1,60	2,22	1,93

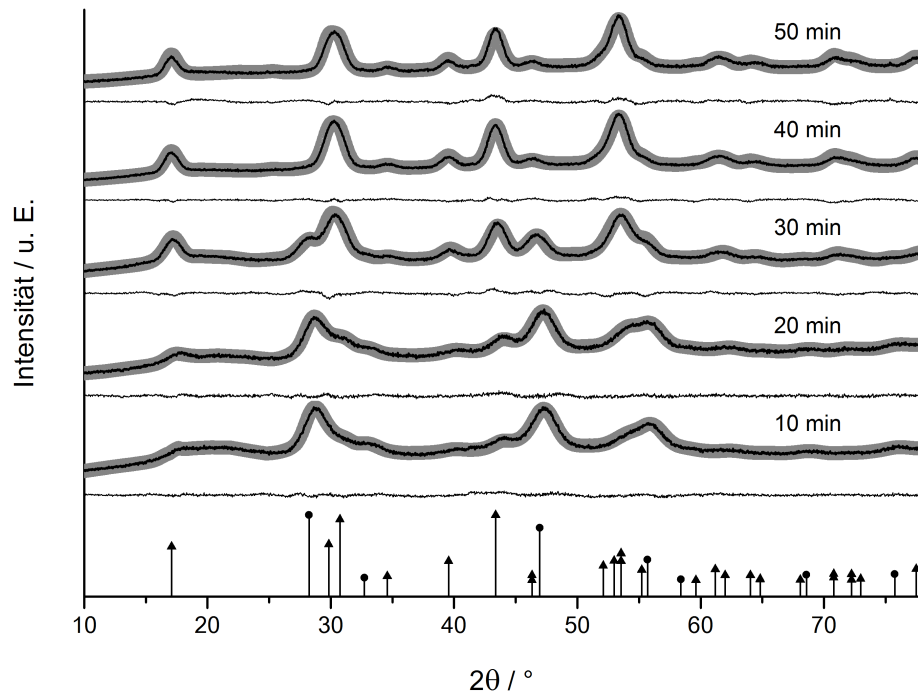


Abbildung A.12.: XRD mit Rietveld-Anpassungen der in Abb. 3.10 dargestellten α - NaYF_4 :Yb,Er-Nanopartikel, hergestellt mit einem Na-Oleat : SE-Oleat : NH_4F Verhältnis von 8 : 1 : 11. Jedes Diffraktogramm stellt einen Datenpunkt in Abb. 3.10 dar. Der Zeitpunkt zu dem die Probe entnommen wurde, ist an dem jeweiligem Diffraktogramm angegeben und bezieht sich auf die Dauer nach Erreichen von 300°C . Die Rietveld-Anpassung ist als Punkte (grau), das Diffraktogramm als schwarze Kurve dargestellt. Die Linie unter der Kurve ist das Residuum. Die vertikalen Linien bilden die Reflexlagen und -intensitäten der Referenzkarte von NaYF_4 ab (\blacktriangle : hexagonale β -Phase, ICSD: 51916; \bullet : kubische α -Phase, ICSD: 77099).

Tabelle A.5.: Übersicht über die Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von Abb. A.12

Probenname	TR- 215_2a	TR- 215_2b	TR- 215_2c	TR- 215_2d	TR- 215_2e
Material			NaYF ₄ :Yb,Er		
Reaktionszeit in min	10	20	30	40	50
Phasenanteil in %					
	α	55	21		
	β	45	79	100	100
Raumgruppe	α	FM-3M	FM-3M		
	β	P-6	P-6	P-6	P-6
\varnothing Kristallitgröße	α	3,5	4,0	4,9	
in nm (010)x(001)	β	3,5	3,9	4,9	6,0
a in Å	α	5,47(13)	5,47(32)	5,49(20)	
	β	5,89(52)	5,92(55)	5,97(37)	5,98(48)
c in Å	α	5,47(13)	5,47(32)	5,49(20)	
	β	3,43(08)	3,46(09)	3,49(46)	3,51(50)
V in Å ³	α	163,79	163,95	165,65	
	β	103,26	105,24	108,00	109,03
Anzahl an Reflexen		41	35	35	27
Global r.p.		15	13	14	10
Profile r.p.		8	8	3	8
Int. affect. r.p.		0	1	0	1
R _p		12,5	12,1	11,0	10,8
R _{wp}		11,3	11,1	10,7	9,97
R _{exp}		7,09	7,94	4,83	4,82
X ²		2,53	1,96	4,88	4,27
R _f	α	0,94	1,34	4,00	
	β	4,25	2,73	2,81	3,28
Bragg R Faktor	α	1,93	1,83	6,75	
	β	7,57	5,10	4,89	3,72
					5,38

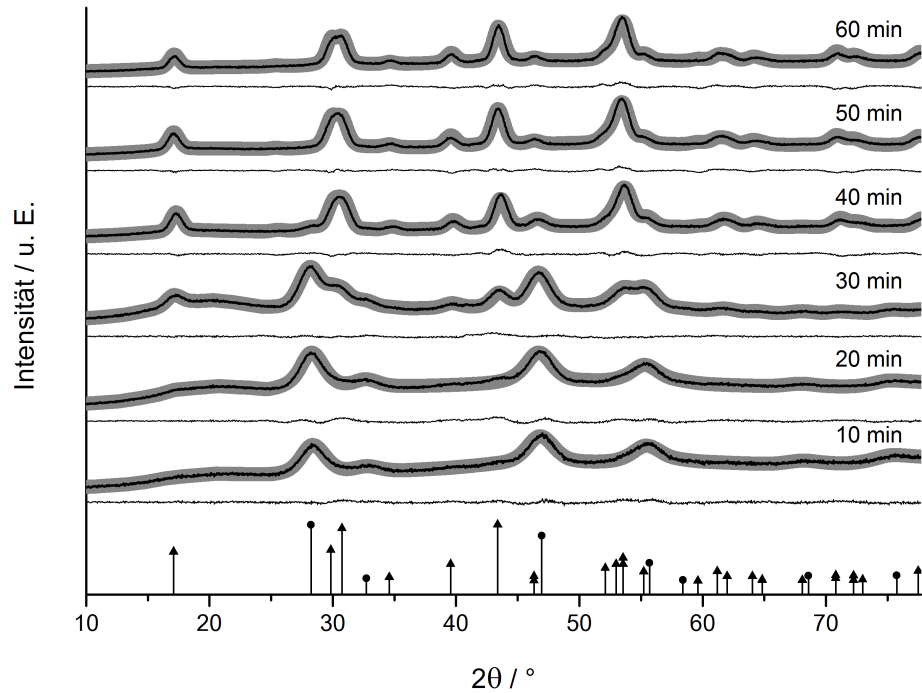


Abbildung A.13.: XRD mit Rietveld-Anpassungen der in Abb. 3.10 dargestellten α - NaYF_4 :Yb,Er-Nanopartikel, hergestellt mit einem Na-Oleat : SE-Oleat : NH_4F Verhältnis von 4 : 1 : 7. Jedes Diffraktogramm stellt einen Datenpunkt in Abb. 3.10 dar. Der Zeitpunkt zu dem die Probe entnommen wurde, ist an dem jeweiligem Diffraktogramm angegeben und bezieht sich auf die Dauer nach Erreichen von 300°C . Die Rietveld-Anpassung ist als Punkte (grau), das Diffraktogramm als schwarze Kurve dargestellt. Die Linie unter der Kurve ist das Residuum. Die vertikalen Linien bilden die Reflexlagen und -intensitäten der Referenzkarte von NaYF_4 ab (▲: hexagonale β -Phase, ICSD: 51916; ●: kubische α -Phase, ICSD: 77099).

Tabelle A.6.: Übersicht über die Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von Abb. A.13

Probenname	TR- 217_2a	TR- 217_2b	TR- 217_2c	TR- 217_2d_neu	TR- 217_2e	TR-217_2f
Material			NaYF ₄ :Yb,Er			
Reaktionszeit in min	10	20	30	40	50	60
Phasenanteil in %	α	100	46	11		
	β		54	89	100	100
Raumgruppe	α	FM-3M	FM-3M	FM-3M	P-6	P-6
Ø Kristallitgröße in nm (010)x(001)	α	2,9	4,3	4,1		
	β		5,2	7,2	6,9	7,5
a in Å	α	5,51(39)	5,52(64)	5,50(71)	5,53(96)	
	β			5,97(04)	5,96(43)	5,98(14)
c in Å	α	5,51(39)	5,52(64)	5,50(71)	5,53(96)	
	β			3,49(38)	3,49(90)	3,51(09)
V in Å ³	α	167,64	168,78	167,02	170,00	
	β			107,85	107,79	108,78
Anzahl an Reflexen	11	10	36	35	27	27
Global r.p.	16	15	15	12	12	10
Profile r.p.	7	3	2	3	8	8
Int. affect. r.p.	0	0	2	0	1	1
R _p	18,8	16,6	9,79	13,4	12,5	15,2
R _{up}	15,6	14,9	9,46	12,1	11,3	13,5
R _{exp}	10,24	6,24	4,48	5,56	4,44	5,75
X ²	2,31	5,69	4,47	4,78	6,42	5,48
R _f	2,80	1,77	1,22	9,43		
Bragg R Faktor	β		4,56	3,26	3,81	5,00
	α	4,15	2,34	1,98	13,3	
	β		8,16	5,48	4,82	6,19

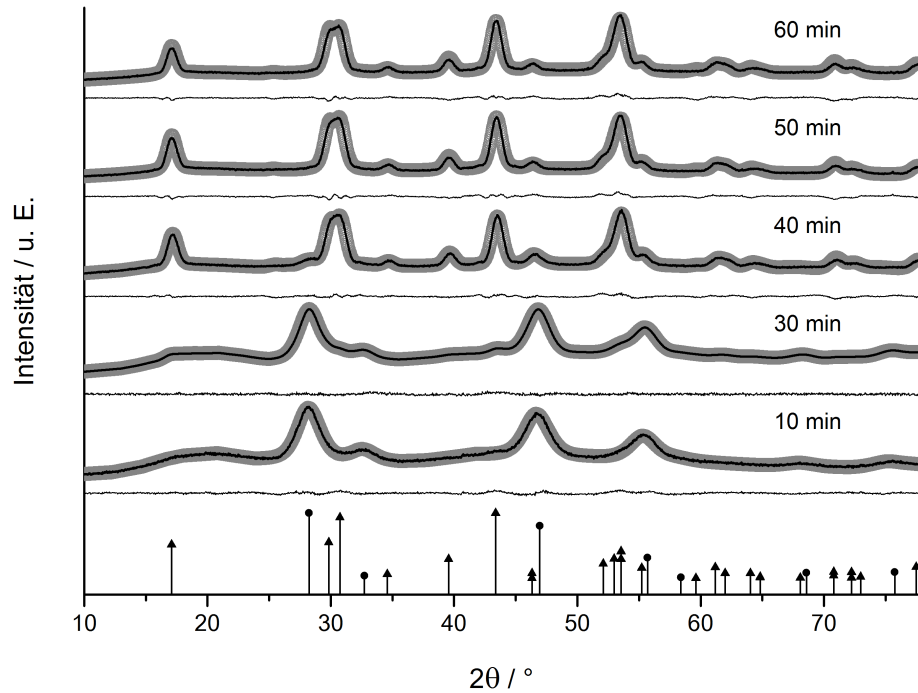


Abbildung A.14.: XRD mit Rietveld-Anpassungen der in Abb. 3.10 dargestellten α - NaYF_4 :Yb,Er-Nanopartikel, hergestellt mit einem Na-Oleat : SE-Oleat : NH_4F Verhältnis von 3 : 1 : 6. Jedes Diffraktogramm stellt einen Datenpunkt in Abb. 3.10 dar. Der Zeitpunkt zu dem die Probe entnommen wurde, ist an dem jeweiligem Diffraktogramm angegeben und bezieht sich auf die Dauer nach Erreichen von 300 °C. Die Rietveld-Anpassung ist als Punkte (grau), das Diffraktogramm als schwarze Kurve dargestellt. Die Linie unter der Kurve ist das Residuum. Die vertikalen Linien bilden die Reflexlagen und -intensitäten der Referenzkarte von NaYF_4 ab (\blacktriangle : hexagonale β -Phase, ICSD: 51916; \bullet : kubische α -Phase, ICSD: 77099).

Tabelle A.7.: Übersicht über die Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von Abb. A.14

Probenname	TR- 221_3a	TR- 221_3b	TR- 221_3c	TR- 221_3d	TR- 221_3e
Material			NaYF ₄ :Yb,Er		
Reaktionszeit in min	10	30	60	70	75
Phasenanteil in %					
	α	81	10		
	β	19	90	100	100
Raumgruppe	α	FM-3M	FM-3M		
	β	P-6	P-6	P-6	P-6
Ø Kristallitgröße in nm (010)x(001)	α	3,2	3,5		
	β	5,1	8,6	8,1	8,3
a in Å	α	5,51(51)	5,49(55)	5,58(01)	
	β		5,97(60)	5,97(27)	5,98(09)
c in Å	α	5,51(51)	5,49(55)	5,58(01)	
	β		3,49(59)	3,50(56)	3,51(13)
V in Å ³	α	167,75	165,97	173,75	
	β		108,12	108,30	108,78
Anzahl an Reflexen		36	33	27	27
Global r.p.		17	13	13	13
Profile r.p.		7	8	9	8
Int. affect. r.p.		1	0	1	1
R _p		10,9	9,77	9,85	11,7
R _{wp}		9,21	8,40	9,02	10,4
R _{exp}		5,36	6,36	3,68	3,74
X ²		2,95	1,74	5,99	7,76
R _f	α	1,42	1,07	4,99	
	β		2,54	3,38	4,09
Bragg R Faktor	α	1,73	1,17	7,44	
	β		4,98	3,79	4,61

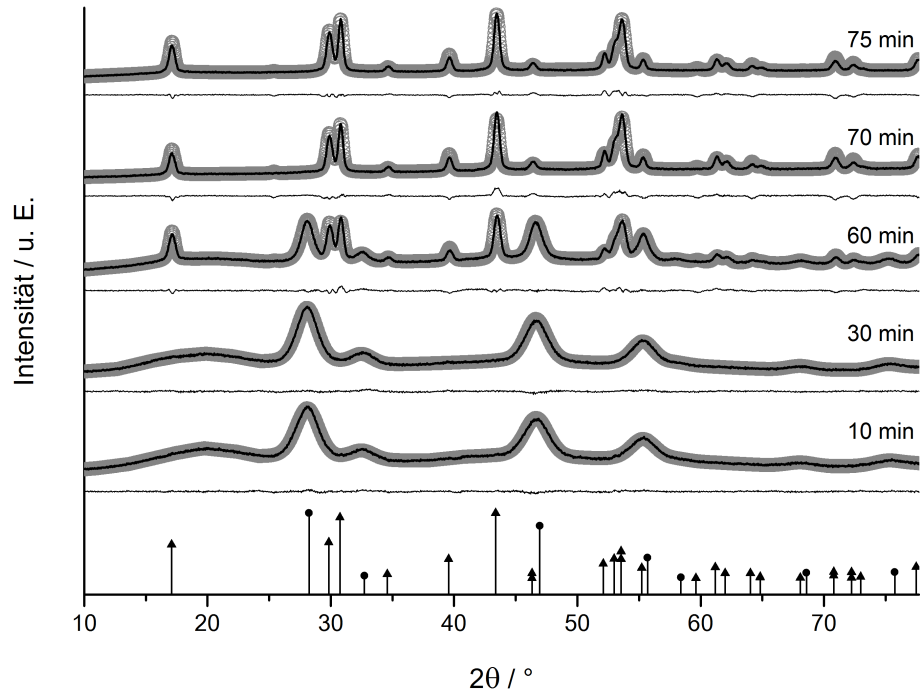


Abbildung A.15.: XRD mit Rietveld-Anpassungen der in Abb. 3.10 dargestellten α - NaYF_4 :Yb,Er-Nanopartikel, hergestellt mit einem Na-Oleat : SE-Oleat : NH_4F Verhältnis von 2 : 1 : 5. Jedes Diffraktogramm stellt einen Datenpunkt in Abb. 3.10 dar. Der Zeitpunkt zu dem die Probe entnommen wurde, ist an dem jeweiligem Diffraktogramm angegeben und bezieht sich auf die Dauer nach Erreichen von 300°C . Die Rietveld-Anpassung ist als Punkte (grau), das Diffraktogramm als schwarze Kurve dargestellt. Die Linie unter der Kurve ist das Residuum. Die vertikalen Linien bilden die Reflexlagen und -intensitäten der Referenzkarte von NaYF_4 ab (\blacktriangle : hexagonale β -Phase, ICSD: 51916; \bullet : kubische α -Phase, ICSD: 77099).

Tabelle A.8.: Übersicht über die Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von Abb. A.15

Probenname	TR- 220_2a	TR- 220_2b	TR- 220_2c	TR- 220_2d	TR- 220_2e
Material	NaYF ₄ :Yb,Er				
Reaktionszeit in min	10	30	60	70	75
Phasenanteil in %					
	α	100	54		
	β		46	100	100
Raumgruppe	α	FM-3M	FM-3M		
	β		P-6	P-6	P-6
Ø Kristallitgröße in nm (010)x(001)	α	3,6	3,8	6,5	
	β		14,5	14,7x23,3	15,6x21,7
a in Å	α	5,50(75)	5,50(84)	5,50(75)	
	β		5,97(50)	5,97(79)	5,97(85)
c in Å	α	5,50(75)	5,50(84)	5,50(75)	
	β		3,50(29)	3,50(47)	3,50(44)
V in Å ³	α	167,05	167,14	167,05	
	β		108,30	108,46	108,47
Anzahl an Reflexen		9	9	35	27
Global r.p.		20	17	14	13
Profile r.p.		7	7	8	9
Int. affect. r.p.		0	0	0	1
R _p		9,04	8,87	9,53	18,4
R _{wp}		7,12	7,24	8,98	15,8
R _{exp}		5,19	4,80	3,88	5,21
X ²		1,88	2,27	5,36	9,25
R _f	α	1,32	1,74	1,44	
	β			3,58	6,13
Bragg R Faktor	α	1,50	1,93	2,08	
	β			4,78	8,65
					6,25

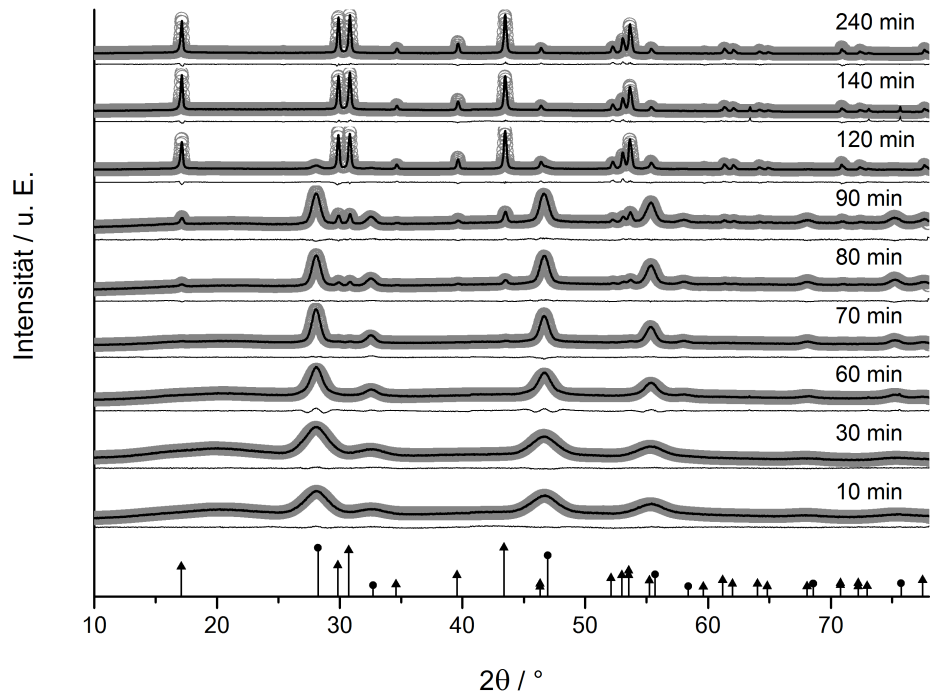


Abbildung A.16.: XRD mit Rietveld-Anpassungen der in Abb. 3.10 dargestellten α - NaYF_4 :Yb,Er-Nanopartikel, hergestellt mit einem Na-Oleat : SE-Oleat : NH_4F Verhältnis von 1,5 : 1 : 4,5. Jedes Diffraktogramm stellt einen Datenpunkt in Abb. 3.10 dar. Der Zeitpunkt zu dem die Probe entnommen wurde, ist an dem jeweiligem Diffraktogramm angegeben und bezieht sich auf die Dauer nach Erreichen von 300°C . Die Rietveld-Anpassung ist als Punkte (grau), das Diffraktogramm als schwarze Kurve dargestellt. Die Linie unter der Kurve ist das Residuum. Die vertikalen Linien bilden die Reflexlagen und -intensitäten der Referenzkarte von NaYF_4 ab (\blacktriangle : hexagonale β -Phase, ICSD: 51916; \bullet : kubische α -Phase, ICSD: 77099).

Tabelle A.9.: Übersicht über die Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von Abb. A.16

Probenname	TR-227_2a	TR-227_2b	TR-227_2c	TR-227_2d	TR-227_2e	TR-227_2f	TR-227_2g	TR-227_2h	TR-227_2i
Material	10	30	60	70	80	90	120	240	140
Reaktionszeit in min					NaYF ₄ :Yb,Er				
Phasenanteil in %	α	100	100	96	88	77	10	240	140
	β			4	12	23	90	100	100
Raumgruppe	α	FM-3M	FM-3M	FM-3M	FM-3M	FM-3M	FM-3M		
	β			P-6	P-6	P-6	P-6	P-6	P-6
\varnothing Kristallitgröße	α	3,7	6,2	10,3	10,6	11,0	13,1		
in nm (010)x(001)	β			21,9	25,5	36,4	88,7x85,3	113,7x98,3	102,5x84,5
a in Å	α	5,50(82)	5,50(74)	5,50(68)	5,50(67)	5,50(74)	5,51(13)		
	β			5,96(66)	5,97(19)	5,97(47)	5,97(72)	5,97(62)	5,97(69)
c in Å	α	5,50(82)	5,50(74)	5,50(68)	5,50(67)	5,50(74)	5,51(13)		
	β			3,50(01)	3,49(86)	3,50(08)	3,50(12)	3,50(09)	3,50(09)
V in Å ³	α	167,12	167,05	166,99	166,99	167,05	167,40		
	β			107,91	108,05	108,23	108,33	108,28	108,31
Anzahl an Reflexen		9	8	35	35	35	35	27	27
Global r.p.		15	14	17	12	12	10	12	11
Profile r.p.		3	6	7	7	8	3	9	9
Int. affect. r.p.		0	0	0	1	1	0	1	1
R _p		14,5	10,9	11,6	11,7	13,0	13,9	11,6	17,2
R _{wp}		12,0	8,15	8,50	9,05	9,86	13,1	11,3	18,3
R _{exp}		5,01	4,64	3,94	4,91	5,14	2,82	2,47	3,02
X ²		5,75	3,09	4,66	3,39	3,69	21,6	21,1	36,7
R _f	α	3,65	4,74	1,96	2,14	2,52	5,32		
	β			19,3	9,36	7,77	8,29	6,24	11,4
Bragg R Faktor	α	5,41	3,41	3,31	3,08	4,24	8,84		
	β			24,8	12,6	8,80	7,92	6,21	10,2

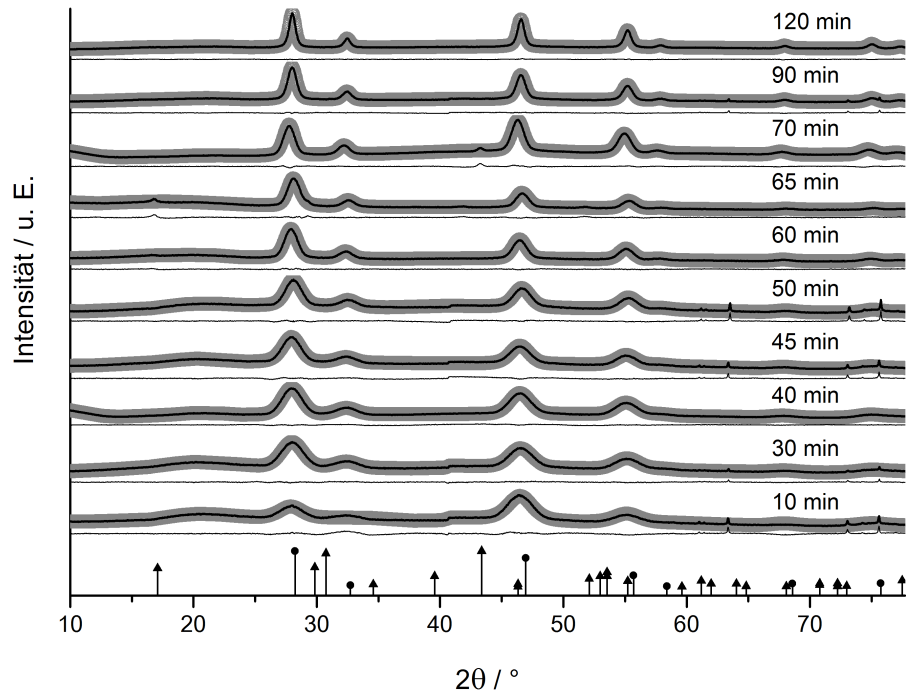


Abbildung A.17.: XRD mit Rietveld-Anpassungen der in Abb. 3.10 dargestellten α - NaYF_4 :Yb,Er-Nanopartikel, hergestellt mit einem Na-Oleat : SE-Oleat : NH_4F Verhältnis von 5 : 9 : 32. Jedes Diffraktogramm stellt einen Datenpunkt in Abb. 3.10 dar. Der Zeitpunkt zu dem die Probe entnommen wurde, ist an dem jeweiligem Diffraktogramm angegeben und bezieht sich auf die Dauer nach Erreichen von 300°C . Die Rietveld-Anpassung ist als Punkte (grau), das Diffraktogramm als schwarze Kurve dargestellt. Die Linie unter der Kurve ist das Residuum. Die vertikalen Linien bilden die Reflexlagen und -intensitäten der Referenzkarte von NaYF_4 ab (•: kubische α -Phase, ICSD: 77099).

Tabelle A.10.: Übersicht über die Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von Abb. A.17

Probenname	TR-202_2a	TR-202_2b	TR-202_2c	TR-202_2d	TR-202_2e	TR-202_2f	TR-202_2g	TR-202_2h	TR-202_2i	TR-202_2j
Material	NaYF ₄ :Yb,Er									
Phase	α									
Reaktionszeit in min	10	30	40	45	50	60	65	70	90	120
Raumgruppe	FM-3M									
\varnothing Kristallitgröße in nm (010)x(001)	3,2	4,1	4,5	4,4	4,9	6,6	6,8	7,0	9,3	13,0
a in Å	5,51(69)	5,52(03)	5,52(77)	5,52(53)	5,51(36)	5,52(48)	5,51(23)	5,50(88)	5,51(80)	5,51(90)
c in Å	5,51(69)	5,52(03)	5,52(77)	5,52(53)	5,51(36)	5,52(48)	5,51(23)	5,50(88)	5,51(80)	5,51(90)
V in Å ³	167,91	168,22	168,90	168,68	167,61	168,64	167,49	167,17	168,02	168,10
Anzahl an Reflexen	11	9	8	8	8	8	8	8	8	8
Global r.p.	23	17	20	13	16	14	17	15	13	18
Profile r.p.	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
Int. affect. r.p.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
R _p	30,2	9,91	10,2	18,1	16,4	10,8	17,2	17,3	12,8	10,9
R _{wp}	30,2	8,56	8,54	17,4	17,8	7,93	13,8	18,3	11,2	9,52
R _{exp}	4,33	4,09	2,57	3,95	4,62	4,73	5,19	4,33	3,20	2,60
X ²	48,5	4,37	11,0	19,4	14,9	2,81	7,12	17,9	12,2	13,4
R _f	6,45	3,09	2,21	5,05	4,60	2,79	3,13	5,07	4,31	3,02
Bragg R Faktor	13,7	3,44	4,00	7,33	5,37	2,02	3,26	6,24	5,16	3,05

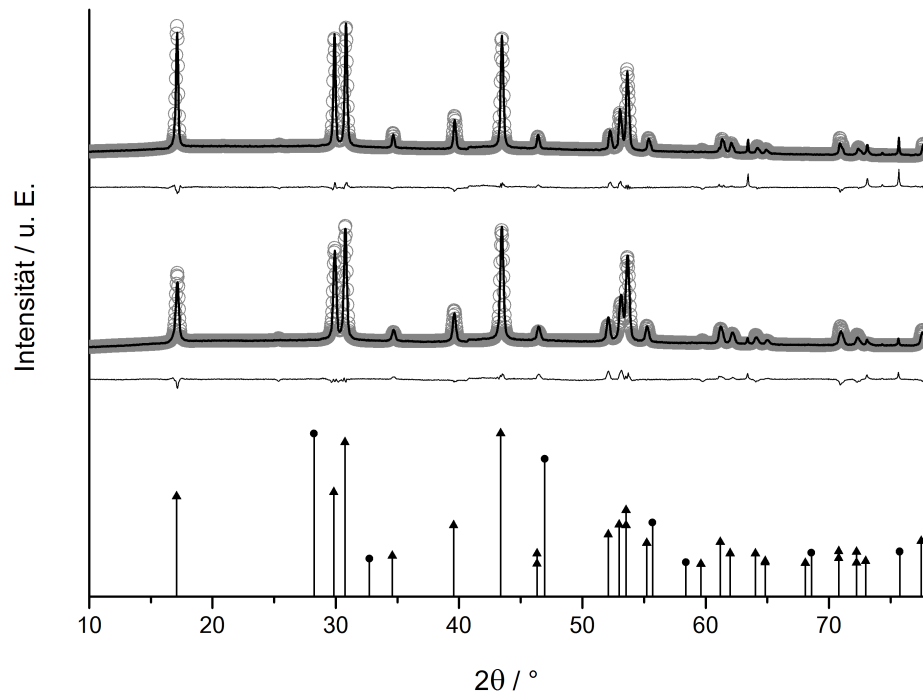


Abbildung A.18.: XRD mit Rietveld-Anpassungen der in Abb. 3.15 dargestellten Proben von β -NaYF₄:Yb,Er-Nanopartikeln, die mit (oben) und ohne (unten) Zugabe von weiterem Na-Oleat und NH₄F bei der Ostwald-Reifung der α -Vorläuferpartikel bei 300 °C in Ölsäure/1-Octadecen entstanden sind. Das Verhältnis in der Synthese der α -Partikel war 1,5 : 1 : 4,5 (Na-OA : SE-OA : NH₄F). Die Rietveld-Anpassung ist als Punkte (grau), das Diffraktogramm als schwarze Kurve dargestellt. Die vertikalen Linien bilden die Reflexlagen und -intensitäten der Referenzkarte von NaYF₄ ab (▲: hexagonale β -Phase, ICSD: 51916).

Tabelle A.11.: Übersicht über die Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von Abb. A.18

Probenname	TR-227_2i	TR-227_3l
Material	NaYF ₄ :Yb,Er	
Phase	β	
Raumgruppe	P-6	
\varnothing Kristallitgröße	102,5x84,5	42,2x52,8
in nm bzgl. (010)x(001)		
a in Å	5,97(69)	5,97(14)
c in Å	3,50(09)	3,51(10)
V in Å ³	108,31	108,42
Anzahl an Reflexen	27	27
Global r.p.	11	11
Profile r.p.	9	9
Int. affect. r.p.	1	1
R_p	17,2	17,0
R_{wp}	18,3	15,4
R_{exp}	3,02	2,98
χ^2	36,7	26,8
R_f	11,4	8,03
Bragg R Faktor	10,2	8,65

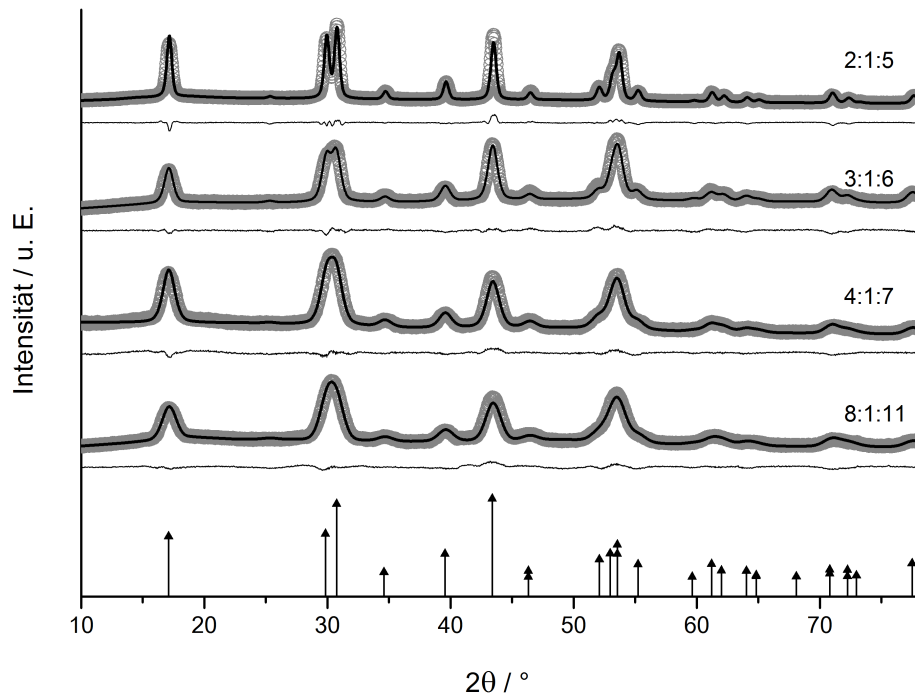


Abbildung A.19.: XRD mit Rietveld-Anpassungen der in Abb. A.1 dargestellten Proben von β -NaYF₄:Yb,Er-Nanopartikeln. Das Na-Oleat : SE-Oleat : NH₄F Verhältnis ist in der Abbildung angegeben. Zusätzlich wurde vor dem Erhitzen der α -Vorläuferpartikel bei 300 °C Na-OA und NH₄F zugegeben. Die Rietveld-Anpassung ist als Punkte (grau), das Diffraktogramm als schwarze Kurve dargestellt. Die Linie unter der Kurve ist das Residuum. Die vertikalen Linien bilden die Reflexlagen und -intensitäten der Referenzkarte von NaYF₄ ab (\blacktriangle : hexagonale β -Phase, ICSD: 51916).

A.3. Rietveld-Anpassungen

Tabelle A.12.: Übersicht über die Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von Abb. A.19

Probenname	TR-228_1c	TR-228_2c	TR-228_3c_neu	TR-228_4c_neu
Material	NaYF ₄ :Yb,Er			
Phase	β			
Raumgruppe	P-6			
\varnothing Kristallitgröße	6,5	6,7	9,2	18,5
in nm bzgl. (010)x(001)				
a in Å	5,96(96)	5,96(80)	5,97(16)	5,96(65)
c in Å	3,51(34)	3,51(76)	3,51(75)	3,51(18)
V in Å ³	108,43	108,50	108,63	108,27
Anzahl an Reflexen	27	27	27	27
Global r.p.	12	9	10	13
Profile r.p.	7	8	8	8
Int. affect. r.p.	1	1	1	1
R _p	13,8	11,5	12,0	11,3
R _{wp}	11,9	10,3	10,5	10,7
R _{exp}	3,48	3,86	4,19	2,70
X ²	11,7	7,16	6,33	15,8
R _f	4,80	3,15	4,45	4,04
Bragg R Faktor	5,63	4,39	4,60	5,45

A. Anhang

Tabelle A.13.: Übersicht über die Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von Abb. 3.18

Probenname	TR-197_2e	TR-201_2f	TR-205_2d
Material	Na ₅ Y ₉ F ₃₂	Na ₅ Yb ₉ F ₃₂	Na ₅ Er ₉ F ₃₂
Phase	α		
Raumgruppe	FM-3M		
Ø Kristallitgröße	8,8	10,8	7,0
in nm bzgl. (010)x(001)			
a in Å	5,52(16)	5,47(72)	5,51(72)
c in Å	5,52(16)	5,47(72)	5,51(72)
V in Å ³	168,34	164,31	167,94
Anzahl an Reflexen	8	8	8
Global r.p.	12	20	14
Profile r.p.	6	1	7
Int. affect. r.p.	0	0	0
R _p	21,1	9,36	11,7
R _{wp}	13,7	7,16	8,60
R _{exp}	7,36	2,62	6,26
X ²	3,47	7,50	1,88
R _f	3,61	1,77	1,62
Bragg R Faktor	5,47	1,69	2,07

Tabelle A.14.: Übersicht über die Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von Abb. 3.21

Probenname	TR-206_2g	TR-207_2i	TR-204_2d
Material	NaYF ₄	NaYbF ₄	NaErF ₄
Phase		β	
Raumgruppe		P-6	
\varnothing Kristallitgröße	15,9x23,9	28,7x33,5	11,4x13
in nm bzgl. (010)x(001)			
a in Å	5,98(85)	5,94(84)	5,96(53)
c in Å	3,51(49)	3,46(23)	3,49(77)
V in Å ³	109,16	106,10	107,79
Anzahl an Reflexen	27	26	27
Global r.p.	10	11	12
Profile r.p.	9	1	9
Int. affect. r.p.	1	2	1
R _p	22,9	11,4	12,2
R _{wp}	18,7	10,9	10,4
R _{exp}	5,57	3,19	4,71
X ²	11,3	11,7	4,88
R _f	8,33	5,10	3,73
Bragg R Faktor	10,7	5,78	3,74

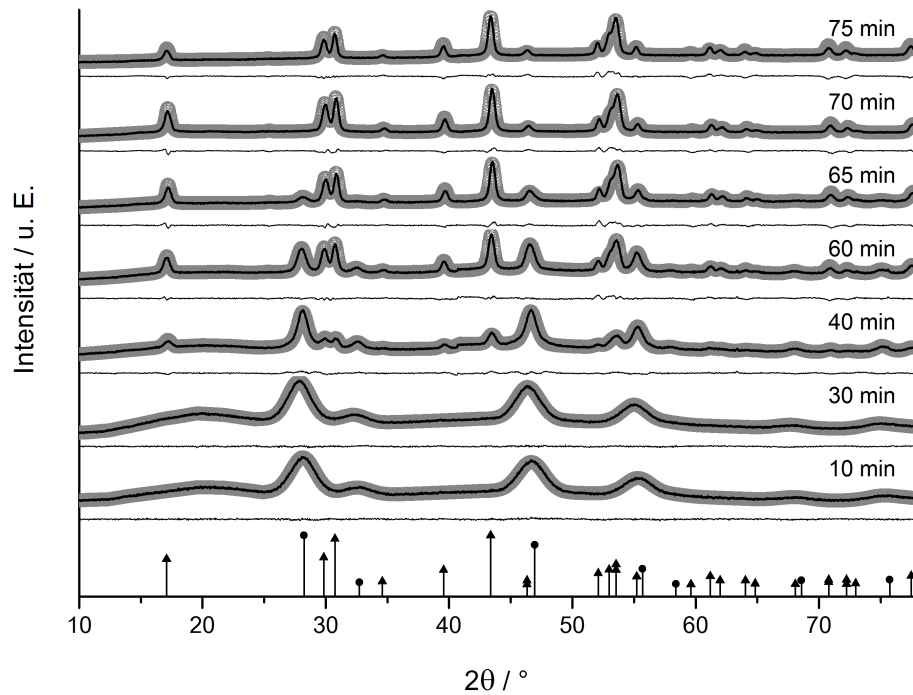


Abbildung A.20.: Rietveld-Anpassungen von undotierten α - NaYF_4 -Nanopartikeln während der Ostwald-Reifung in Ölsäure/1-Octadecen bei 300 °C. Jedes Diffraktogramm stellt einen Datenpunkt in Abb. 3.22 dar. Der Zeitpunkt zu dem die Probe entnommen wurde, ist an dem jeweiligen Diffraktogramm angegeben und bezieht sich auf die Dauer nach Erreichen von 300 °C. Die kubischen α -Vorläuferpartikel wurden mit einem 2,5 : 1 : 4 (Na-OA : SE-OA : NH_4F) Verhältnis hergestellt. Die Rietveld-Anpassung ist als Punkte (grau), das Diffraktogramm als schwarze Kurve dargestellt. Die Linie unter der Kurve ist das Residuum. Die vertikalen Linien bilden die Reflexlagen und -intensitäten der Referenzkarte von NaYF_4 ab (\blacktriangle : hexagonale β -Phase, ICSD: 51916; \bullet : kubische α -Phase, ICSD: 77099).

Tabelle A.15.: Übersicht über die Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von Abb. A.20

Probenname	TR- 206_2a	TR- 206_2b	TR- 206_2c	TR- 206_2d	TR- 206_2e	TR-206_2f	TR- 206_2g
Material	10	30	40	60	65	70	75
Reaktionszeit in min				NaYF ₄			
Phasenanteil in %	α	100	73	31	13		
	β		27	69	87	100	100
Raumgruppe	α	FM-3M	FM-3M	FM-3M	FM-3M		
	β		P-6	P-6	P-6	P-6	P-6
\emptyset Kristallitgröße	α	3,6	6,9	10,9	8,9	9,2	
in nm (010)x(001)	β		13	14,3x17	15,1x17,9	15,4x20,1	15,9x23,9
a in Å	α	5,51(01)	5,52(95)	5,51(40)	5,51(91)		
	β		5,97(45)	5,98(03)	5,97(59)	5,97(67)	5,98(85)
c in Å	α	5,51(01)	5,52(95)	5,51(40)	5,51(91)		
	β		3,51(03)	3,51(12)	3,50(67)	3,50(73)	3,51(49)
V in Å ³	α	167,29	169,07	167,65	168,11		
	β		108,51	108,75	108,45	108,50	109,16
Anzahl an Reflexen		11	10	35	35	27	27
Global r.p.		16	18	15	14	12	10
Profile r.p.		6	7	7	10	9	9
Int. affect. r.p.		0	0	1	1	1	1
R _p		10,8	8,37	12,8	13,8	16,1	22,9
R _{wp}		8,25	6,50	10,6	12,1	13,5	18,7
R _{exp}		6,19	4,69	5,08	5,19	4,59	5,57
X ²		1,78	1,92	4,35	5,45	8,64	11,3
R _f	α	1,13	1,57	1,45	2,92	4,65	
	β			4,33	5,48	5,17	8,33
Bragg R Faktor	α	1,62	1,38	2,63	3,49	6,28	
	β		6,19	7,00	6,35	5,74	10,7

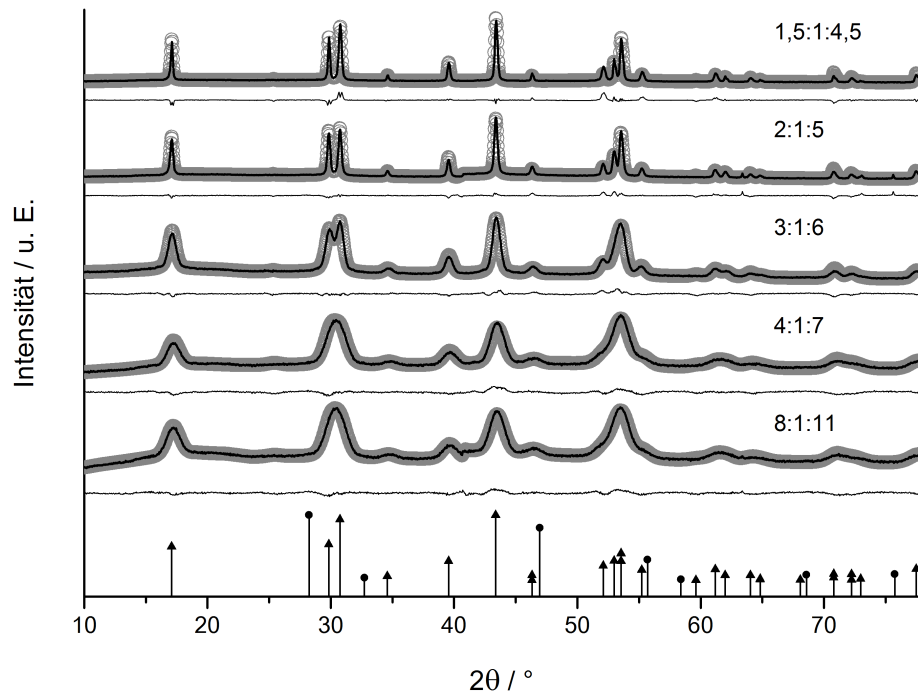


Abbildung A.21.: XRD mit Rietveld-Anpassungen der in Abb. 3.23 und 3.24 dargestellten Proben von β -NaYF₄-Nanopartikeln. Das Na-Oleat : SE-Oleat : NH₄F Verhältnis ist in dem jeweiligen Diffraktogramm angegeben. Die Rietveld-Anpassung ist als Punkte (grau), das Diffraktogramm als schwarze Kurve dargestellt. Die Linie unter der Kurve ist das Residuum. Die vertikalen Linien bilden die Reflexlagen und -intensitäten der Referenzkarte von NaYF₄ ab (\blacktriangle : hexagonale β -Phase, ICSD: 51916).

Tabelle A.16.: Übersicht über die Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von Abb. A.21

Probenname	TR-231_2a	TR-232_2b_neu_nh	TR-233_2a	TR-214_2d	TR-212_2c
Material	NaYF ₄				
Phase	β				
Raumgruppe	P-6				
\emptyset Kristallitgröße	98,6x85,4	45,5	10,5x12,7	6,5	6,4
in nm bzgl. (010)x(001)					
a in Å	5,98(36)	5,98(57)	5,98(08)	5,97(15)	5,97(07)
c in Å	3,50(91)	3,51(12)	3,51(37)	3,51(21)	3,51(09)
V in Å ³	108,81	108,95	108,85	108,46	108,39
Anzahl an Reflexen	27	27	27	27	27
Global r.p.	14	14	15	13	14
Profile r.p.	9	8	9	8	8
Int. affect. r.p.	1	1	1	1	1
R_p	19,9	15,6	11,3	13,4	12,6
R_{wp}	21,0	14,8	10,5	11,9	10,9
R_{exp}	2,68	3,38	3,53	4,33	4,60
χ^2	61,2	19,3	8,92	7,56	5,60
R_f	10,0	7,17	4,09	3,08	2,49
Bragg R Faktor	11,0	6,69	4,37	5,09	3,26

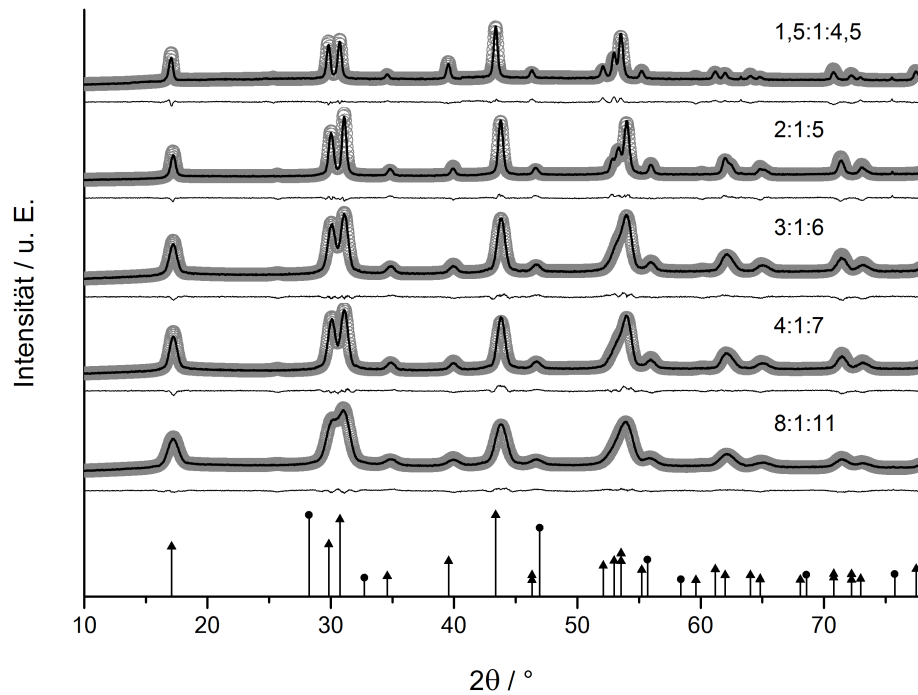


Abbildung A.22.: XRD mit Rietveld-Anpassungen der in Abb. 3.25 und 3.26 dargestellten Proben von β -NaYbF₄-Nanopartikeln. Das Na-Oleat : SE-Oleat : NH₄F Verhältnis ist in dem jeweiligen Diffraktogramm angegeben. Die Rietveld-Anpassung ist als Punkte (grau), das Diffraktogramm als schwarze Kurve dargestellt. Die Linie unter der Kurve ist das Residuum. Die vertikalen Linien bilden die Reflexlagen und -intensitäten der Referenzkarte von NaYF₄ ab (\blacktriangle : hexagonale β -Phase, ICSD: 51916).

Tabelle A.17.: Übersicht über die Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von Abb. A.22

Probenname	KR-310_b1	KR-311_b2	KR-312_b1	KR-317_b1	KR-320_b1
Material	NaYbF ₄				
Phase	β				
Raumgruppe	P-6				
\emptyset Kristallitgröße	7,6	11,9	11,6	20,2x25,8	31,1
in nm bzgl. (010)x(001)					
a in Å	5,94(44)	5,94(41)	5,94(58)	5,95(07)	5,98(71)
c in Å	3,46(72)	3,46(67)	3,46(50)	3,46(62)	3,51(12)
V in Å ³	106,10	106,08	106,09	106,30	109,00
Anzahl an Reflexen	26	26	26	26	27
Global r.p.	11	11	11	12	12
Profile r.p.	8	8	8	9	8
Int. affect. r.p.	1	1	1	1	1
R _p	8,60	10,9	10,6	14,4	20,8
R _{wp}	7,89	10,0	9,75	12,9	16,2
R _{exp}	2,99	3,79	4,27	4,80	5,49
X ²	6,98	7,00	5,22	7,27	8,71
R _f	2,97	3,46	3,98	6,30	7,38
Bragg R Faktor	3,21	4,75	4,16	7,00	7,81

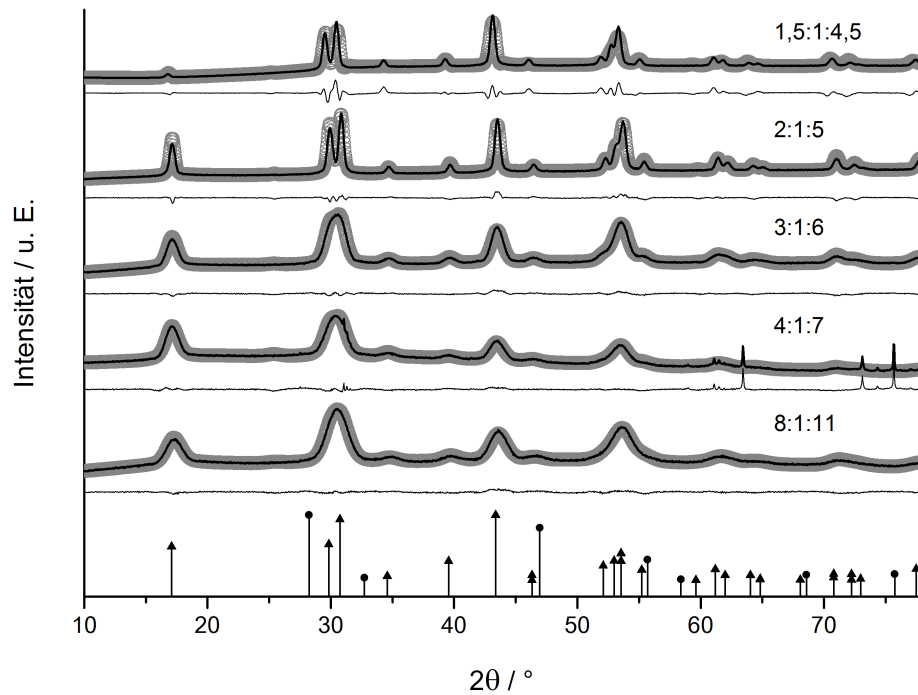


Abbildung A.23.: XRD mit Rietveld-Anpassungen der in Abb. 3.27 und 3.28 dargestellten Proben von β -NaErF₄-Nanopartikeln. Das Na-Oleat : SE-Oleat : NH₄F Verhältnis ist in dem jeweiligen Diffraktogramm angegeben. Die Rietveld-Anpassung ist als Punkte (grau), das Diffraktogramm als schwarze Kurve dargestellt. Die Linie unter der Kurve ist das Residuum. Die vertikalen Linien bilden die Reflexlagen und -intensitäten der Referenzkarte von NaYF₄ ab (▲: hexagonale β -Phase, ICSD: 51916).

Tabelle A.18.: Übersicht über die Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von Abb. A.23

Probenname	TR-235_2b_neu	TR-236_2a	TR-237_2a	TR-238_2b	TR-239_2b
Material	NaErF ₄				
Phase	β				
Raumgruppe	P-6				
\emptyset Kristallitgröße	5,1	6,2	7,6	19,3	10,6x11
in nm bzgl. (010)x(001)					
a in Å	5,96(04)	5,97(50)	5,96(98)	5,97(06)	5,99(69)
c in Å	3,50(29)	3,50(52)	3,50(62)	3,49(99)	3,51(32)
V in Å ³	107,77	108,37	108,22	108,05	109,42
Anzahl an Reflexen	27	27	27	27	27
Global r.p.	12	13	12	12	13
Profile r.p.	8	8	8	8	1
Int. affect. r.p.	1	1	1	1	0
R _p	9,93	16,0	9,68	13,1	34,0
R _{wp}	8,97	22,6	8,35	11,2	29,5
R _{exp}	4,71	4,89	3,52	3,83	3,60
X ²	3,63	21,5	5,62	8,61	67,5
R _f	2,22	8,01	2,58	4,67	13,1
Bragg R Faktor	2,90	6,42	3,21	6,03	13,3

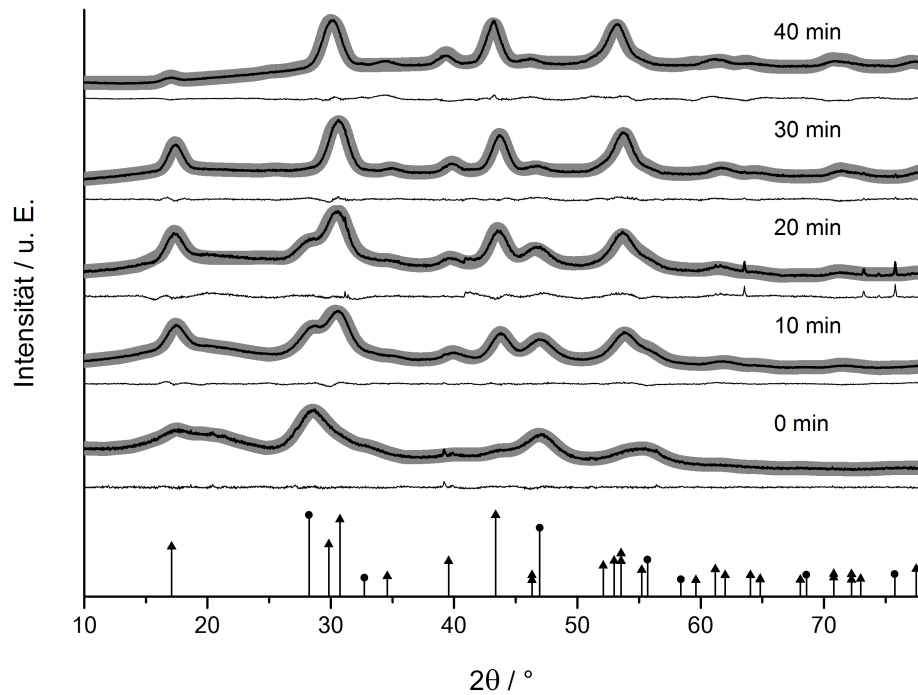


Abbildung A.24.: XRD mit Rietveld-Anpassungen der in Abb. 3.17 und 4.1 dargestellten Proben von β - NaYF_4 :Yb,Er-Nanopartikeln. Das Na-Oleat : SE-Oleat : NH_4F Verhältnis ist 8 : 1 : 11. Die Partikel wurden durch das direkte Aufheizen der Edukte auf 300°C erhalten. Jedes Diffraktogramm stellt in Abb. 3.16 einen Datenpunkt dar. Die Rietveld-Anpassung ist als Punkte (grau), das Diffraktogramm als schwarze Kurve dargestellt. Die Linie unter der Kurve ist das Residuum. Die vertikalen Linien bilden die Reflexlagen und -intensitäten der Referenzkarte von NaYF_4 ab (\blacktriangle : hexagonale β -Phase, ICSD: 51916; \bullet : kubische α -Phase, ICSD: 77099).

Tabelle A.19.: Übersicht über die Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von Abb. A.24

Probenname	TR- 244_1a	TR- 244_1b	TR- 244_1c	TR- 244_1d	TR- 244_1e
Material			NaYF ₄ :Yb,Er		
Reaktionszeit in min	0	10	20	30	40
Phasenanteil in %					
	α	34	20		
	β	66	80	100	100
Raumgruppe	α	FM-3M	FM-3M		
	β	P-6	P-6	P-6	P-6
Ø Kristallitgröße	α	3,0	3,7		
in nm (010)x(001)	β	4,1	4,5	5,4	5,8
a in Å	α	5,52(08)	5,47(59)	5,53(58)	
	β	5,97(82)	5,95(21)	5,96(97)	5,99(94)
c in Å	α	5,52(08)	5,47(59)	5,53(58)	
	β	3,50(38)	3,49(13)	3,51(37)	3,53(24)
V in Å ³	α	168,27	164,20	169,64	
	β	108,45	107,12	108,44	110,11
Anzahl an Reflexen		38	36	37	27
Global r.p.		16	16	14	12
Profile r.p.		1	6	8	9
Int. affect. r.p.		2	0	1	1
R _p		10,1	5,67	14,3	18,0
R _{wp}		9,05	5,97	14,5	17,3
R _{exp}		6,37	2,67	4,60	4,29
X ²		2,02	5,02	9,99	16,2
R _f	α	0,79	1,57	4,43	
	β	1,18	1,56	4,55	6,17
Bragg R Faktor	α	0,73	1,66	6,34	
	β	1,84	1,80	4,64	6,89

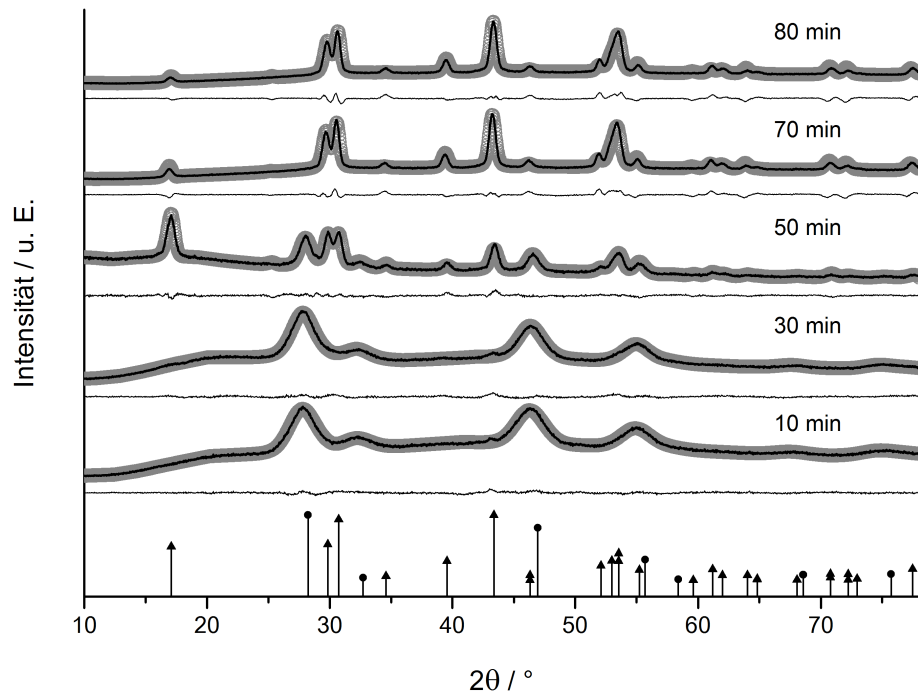


Abbildung A.25.: XRD mit Rietveld-Anpassungen der in Abb. 3.17 dargestellten Proben von β - NaYF_4 :Yb,Er-Nanopartikeln. Das Na-Oleat : SE-Oleat : NH_4F Verhältnis ist 2 : 1 : 5. Die Partikel wurden durch das direkte Aufheizen der Edukte auf 300°C erhalten. Jedes Diffraktogramm stellt in Abb. 3.16 einen Datenpunkt dar. Die Rietveld-Anpassung ist als Punkte (grau), das Diffraktogramm als schwarze Kurve dargestellt. Die Linie unter der Kurve ist das Residuum. Die vertikalen Linien bilden die Reflexlagen und -intensitäten der Referenzkarte von NaYF_4 ab (\blacktriangle : hexagonale β -Phase, ICSD: 51916; \bullet : kubische α -Phase, ICSD: 77099).

Tabelle A.20.: Übersicht über die Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von Abb. A.25

Probenname	TR- 250_1a	TR- 250_1b	TR- 250_1c	TR- 250_1d	TR- 250_1e
Material			NaYF ₄ :Yb,Er		
Reaktionszeit in min	10	30	50	70	80
Phasenanteil in %					
	α	100	29		
	β		71	100	100
Raumgruppe	α	FM-3M	FM-3M		
	β		P-6	P-6	P-6
Ø Kristallitgröße	α	3,2	7,5		
in nm (010)x(001)	β		11,1	10,6x16,1	11,7x17,7
a in Å	α	5,53(77)	5,53(42)	5,50(87)	
	β		5,97(72)	5,98(81)	5,99(04)
c in Å	α	5,53(77)	5,53(42)	5,50(87)	
	β		3,51(13)	3,52(14)	3,51(99)
V in Å ³	α	169,82	169,49	167,16	
	β		108,64	109,35	109,39
Anzahl an Reflexen		10	10	35	27
Global r.p.		15	14	17	14
Profile r.p.		6	6	8	7
Int. affect. r.p.		0	0	1	1
R _p		12,3	11,0	17,1	23,2
R _{wp}		10,4	9,87	14,7	21,1
R _{exp}		6,46	5,62	8,28	4,36
X ²		2,57	3,09	3,14	23,5
R _f	α	1,47	2,48	6,87	
	β			4,88	10,6
Bragg R Faktor	α	2,72	2,47	8,13	
	β			5,89	10,5

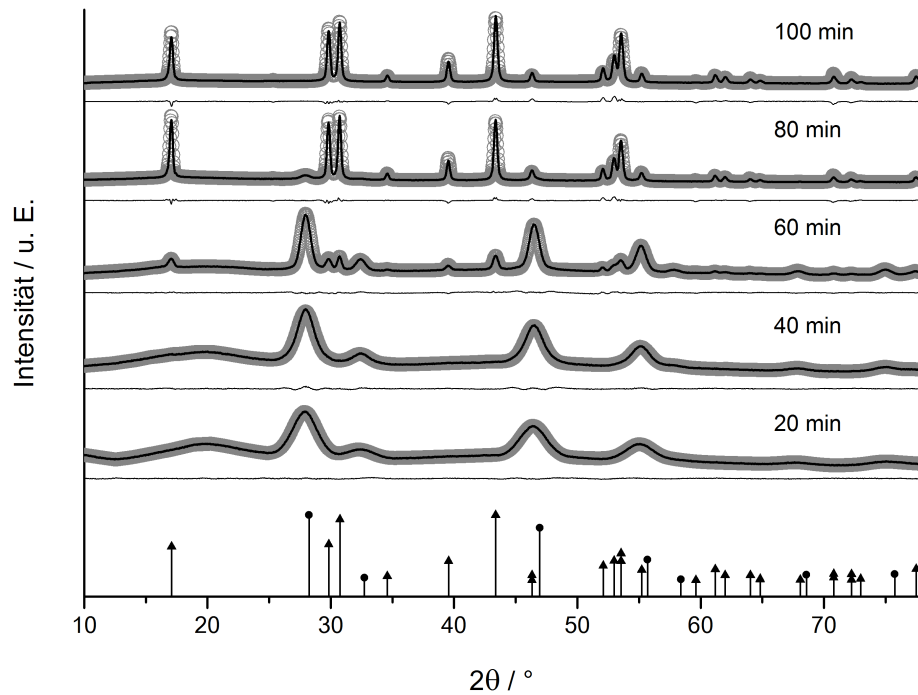


Abbildung A.26.: XRD mit Rietveld-Anpassungen der β - NaYF_4 -Nanopartikel, hergestellt mit einem Na-Oleat : SE-Oleat : NH_4F Verhältnis von 2 : 1 : 5 in Ölsäure/1-Octadecen bei 300 °C. Jedes Diffraktogramm stellt einen Datenpunkt in Abb. 4.1 dar. Der Zeitpunkt zu dem die Probe entnommen wurde, ist an dem jeweiligem Diffraktogramm angegeben und bezieht sich auf die Dauer nach Erreichen von 300 °C. Die Rietveld-Anpassung ist als Punkte (grau), das Diffraktogramm als schwarze Kurve dargestellt. Die Linie unter der Kurve ist das Residuum. Die vertikalen Linien bilden die Reflexlagen und -intensitäten der Referenzkarte von NaYF_4 ab (\blacktriangle : hexagonale β -Phase, ICSD: 51916; \bullet : kubische α -Phase, ICSD: 77099).

Tabelle A.21.: Übersicht über die Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von Abb. A.26

Probenname	TR- 275_2a	TR- 275_2b	TR- 275_2c	TR- 275_2d	TR- 275_2e
Material	NaYF ₄ :Yb,Er				
Reaktionszeit in min	20	40	60	80	100
Phasenanteil in %	α	100	98	76	6
	β		2	24	94
Raumgruppe	α	FM-3M	FM-3M	FM-3M	FM-3M
	β		P-6	P-6	P-6
Ø Kristallitgröße in nm (010)x(001)	α	3,7	4,7	9,2	8,0
	β		11,9	15,1x24,9	40x45,4
a in Å	α	5,52(71)	5,52(41)	5,52(26)	5,52(63)
	β		5,97(02)	5,98(48)	5,98(70)
c in Å	α	5,52(71)	5,52(41)	5,52(26)	5,52(63)
	β		3,51(26)	3,51(32)	3,51(21)
V in Å ³	α	168,85	168,57	168,43	168,77
	β		108,42	108,98	109,02
Anzahl an Reflexen	10	35	35	35	27
Global r.p.	21	20	16	13	12
Profile r.p.	6	6	10	10	9
Int. affect. r.p.	0	0	1	1	1
R _p	6,24	7,45	9,19	9,40	11,4
R _{wp}	4,81	6,07	8,71	10,3	12,3
R _{exp}	2,45	2,72	2,24	2,05	1,72
X ²	3,84	4,99	15,1	25,0	50,7
R _f	α	1,62	1,31	1,60	6,46
	β		9,58	7,16	5,14
Bragg R Faktor	α	1,09	1,04	2,48	3,83
	β		13,1	8,56	5,23

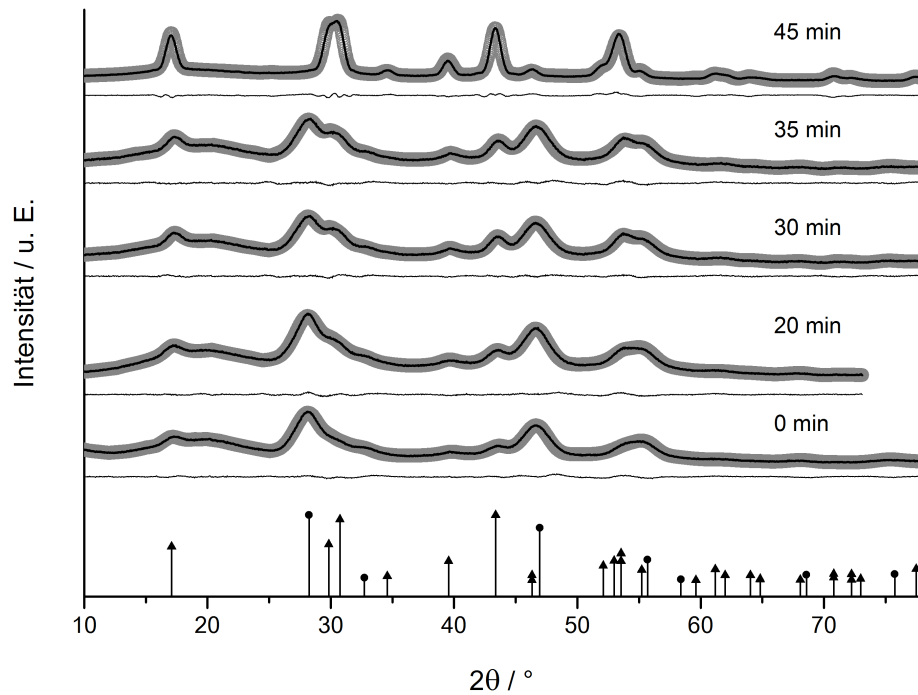


Abbildung A.27.: XRD mit Rietveld-Anpassungen der β - NaYF_4 :Yb,Er-Kern/Schale-Nanopartikel. Die Partikel wurden durch das Erhitzen von α - NaYF_4 -Material in Anwesenheit von etwa 5 nm großen β - NaYF_4 :Yb,Er-Kernpartikel in Ölsäure/1-Octadecen bei 300 °C erhalten. Jedes Diffraktogramm stellt einen Datenpunkt in Abb. 4.1 dar. Der Zeitpunkt zu dem die Probe entnommen wurde, ist an dem jeweiligem Diffraktogramm angegeben und bezieht sich auf die Dauer nach Erreichen von 300 °C. Die Rietveld-Anpassung ist als Punkte (grau), das Diffraktogramm als schwarze Kurve dargestellt. Die Linie unter der Kurve ist das Residuum. Die vertikalen Linien bilden die Reflexlagen und -intensitäten der Referenzkarte von NaYF_4 ab (\blacktriangle : hexagonale β -Phase, ICSD: 51916; \bullet : kubische α -Phase, ICSD: 77099).

Tabelle A.22.: Übersicht über die Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von Abb. A.27

Probenname	TR-	TR-	TR-	TR-	TR-
	275_4a_neu	275_4b_neu	275_4c_neu	275_4d_neu	275_4e_neu
Material	NaYF ₄ :Yb,Er				
Reaktionszeit in min	0	20	30	35	45
Phasenanteil in %	α	53	56	54	47
	β	47	44	46	53
Raumgruppe	α	FM-3M	FM-3M	FM-3M	FM-3M
	β	P-6	P-6	P-6	P-6
Ø Kristallitgröße in nm (010)x(001)	α	3,6	3,4	3,1	3,3
	β	3,2	3,1	4,3	5,5
a in Å	α	5,50(35)	5,50(91)	5,50(82)	5,50(31)
	β	5,96(83)	5,95(23)	5,97(61)	5,97(68)
c in Å	α	5,50(35)	5,50(91)	5,50(82)	5,50(31)
	β	3,51(48)	3,53(03)	3,51(68)	3,51(51)
V in Å ³	α	166,69	167,20	167,12	166,66
	β	108,43	108,32	108,77	108,74
Anzahl an Reflexen	36	38	36	36	27
Global r.p.	17	19	19	20	14
Profile r.p.	6	7	2	9	9
Int. affect. r.p.	0	1	0	1	1
R _p	5,72	6,98	6,34	6,54	9,28
R _{wp}	5,87	6,84	6,57	6,72	9,37
R _{exp}	2,53	2,97	2,89	2,75	1,87
X ²	5,39	5,30	5,15	5,97	25,2
R _f	α	1,14	1,74	1,01	1,14
	β	1,28	1,73	1,29	2,04
Bragg R Faktor	α	1,85	2,03	1,36	1,42
	β	1,39	1,73	1,64	2,28

A.4. Fluoreszenzmessungen

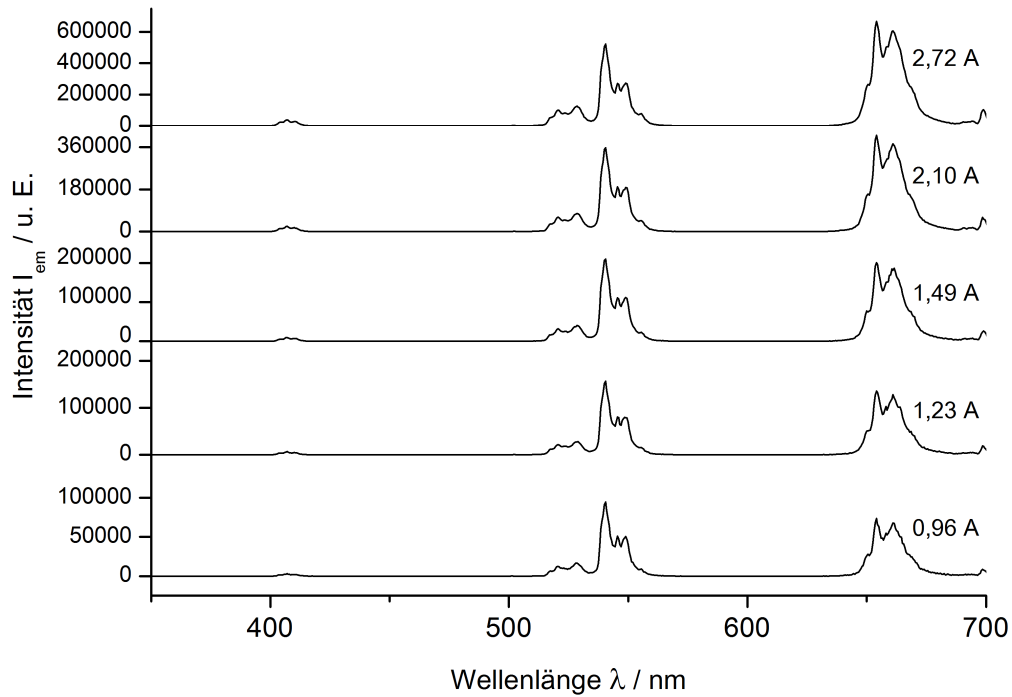


Abbildung A.28.: Fluoreszenzspektren des makrokristallinen β -NaYF₄:Yb,Er-Referenzmaterials. Gemessen wurden die Emissionsspektren des makrokristallinen Materials bei unterschiedlichen Anregungsintensitäten, die über die Stromstärke des anregenden Lasers ($\lambda_{Anr} = 978$ nm) eingestellt wurden. Die gezeigten Spektren dienen nur als Beispiel, weil für jede Messung einer Probe das Referenzmaterial erneut gemessen wurde. Es wurden Filter mit einer optischen Dichte von 3 benutzt.

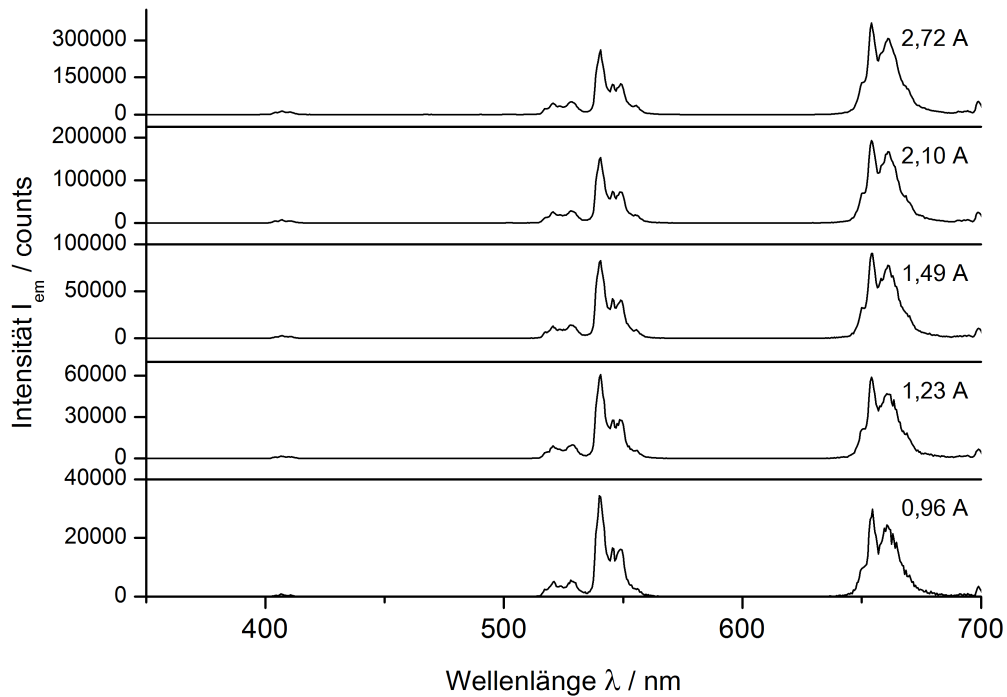


Abbildung A.29.: Fluoreszenzspektren des makrokristallinen β -NaYF₄:Yb,Er-Referenzmaterials (Abb. 4.3 und 4.4), verdünnt mit der 3,5-fachen Menge an undotiertem NaYF₄. Gemessen wurden die Emissionsspektren bei unterschiedlichen Anregungsintensitäten, die über die Stromstärke des anregenden Lasers ($\lambda_{Anr} = 978$ nm) eingestellt wurden. Es wurden Filter mit einer optischen Dichte von 3 benutzt.

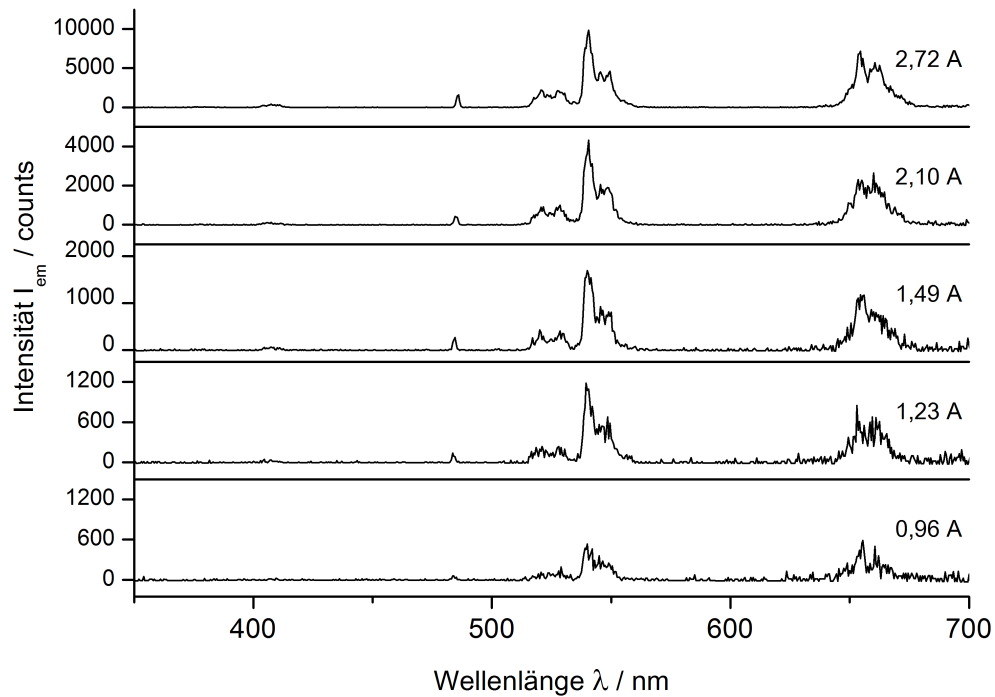


Abbildung A.30.: Fluoreszenzspektren von β -NaYF₄:Yb,Er-Nanopartikel, welche direkt aus den Edukten mit einem molaren Verhältnis von 8 : 1 : 11 (Na-Oleat : SE-Oleat : NH₄F) in Ölsäure/1-Octadecen bei 300 °C erhitzt wurden (Abb. 3.17, links). Die Partikel dienen als etwa 5 nm große Keime für die Herstellung der Kern/Schale-Nanopartikel. Die Fluoreszenzspektren spiegeln die Ergebnisse für die Partikel in Abb. 4.3 und 4.4 wider. Gemessen wurden die Emissionsspektren bei unterschiedlichen Anregungsintensitäten, die über die Stromstärke des anregenden Lasers ($\lambda_{Anr} = 978$ nm) eingestellt wurden.

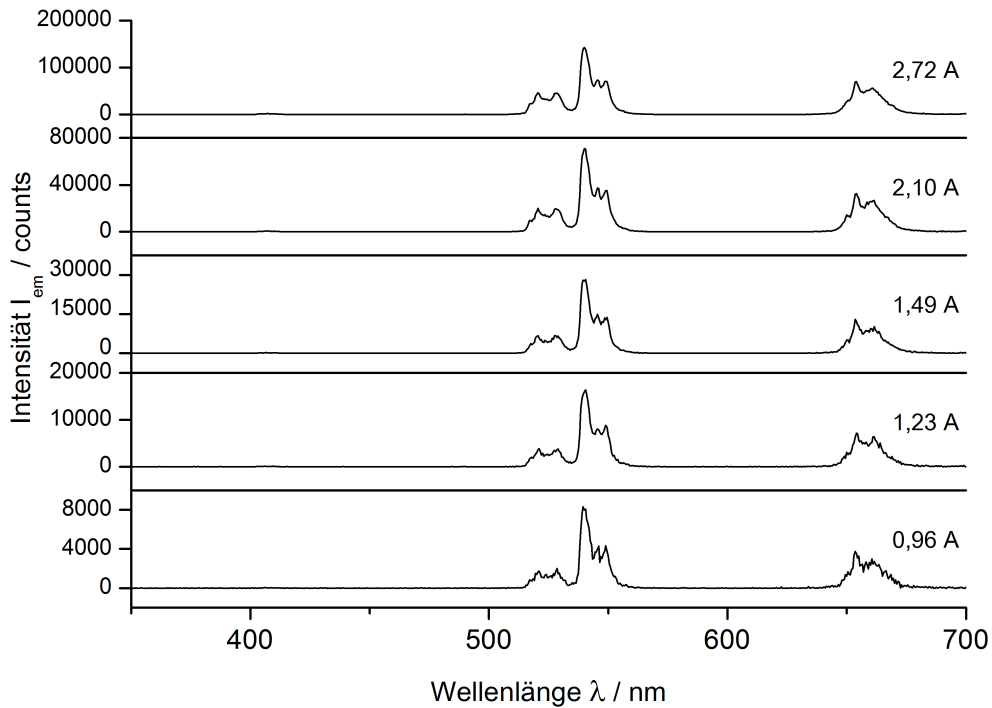


Abbildung A.31.: Fluoreszenzspektren von β -NaYF₄:Yb,Er-Nanopartikel, welche direkt aus den Edukten mit einem molaren Verhältnis von 2 : 1 : 5 (Na-Oleat : SE-Oleat : NH₄F) in Ölsäure/1-Octadecen bei 300 °C erhitzt wurden (Abb. 3.17, rechts). Die Fluoreszenzspektren spiegeln die Daten für die Partikel in Abb. 4.4 wider. Gemessen wurden die Emissionsspektren bei unterschiedlichen Anregungsintensitäten, die über die Stromstärke des anregenden Lasers ($\lambda_{Anr} = 978$ nm) eingestellt wurden. Es wurde ein Filter mit einer optischen Dichte von 1 benutzt.

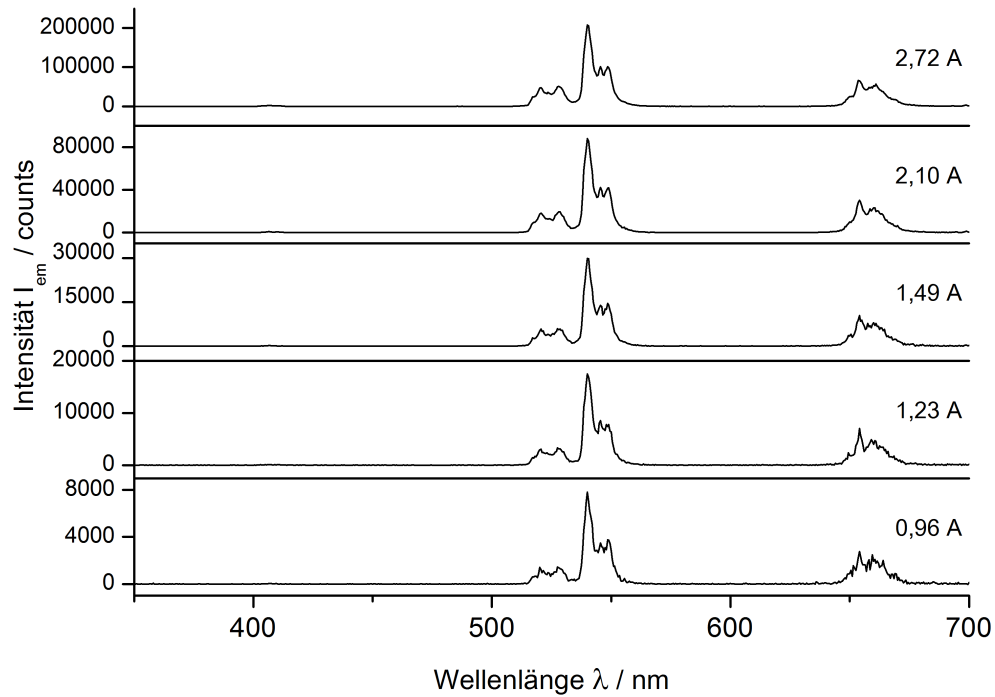


Abbildung A.32.: Fluoreszenzspektren der etwa 10 nm großen β - $\text{NaYF}_4\text{:Yb,Er}/\text{NaYF}_4$ -Kern/Schale-Nanopartikel (Abb. 4.2), welche aus α -Vorläuferpartikel, hergestellt mit einem molaren Verhältnis von 2 : 1 : 5 (Na-Oleat : SE-Oleat : NH_4F), in Anwesenheit der etwa 5 nm großen Kernpartikel in Ölsäure/1-Octadecen bei 300 °C erhalten wurden. Die Fluoreszenzspektren spiegeln die Daten für die Partikel in Abb. 4.3 und 4.4 wider. Gemessen wurden die Emissionsspektren bei unterschiedlichen Anregungsintensitäten, die über die Stromstärke des anregenden Lasers ($\lambda_{Anr} = 978 \text{ nm}$) eingestellt wurden. Es wurde ein Filter mit einer optischen Dichte von 1 benutzt.

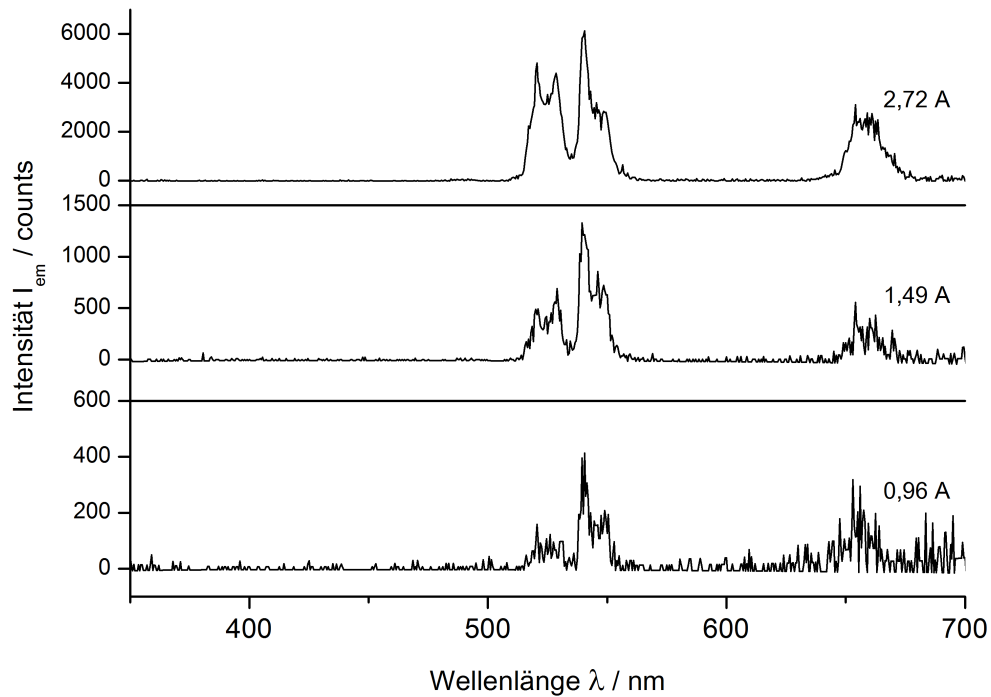


Abbildung A.33.: Fluoreszenzspektren von β - $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ -Nanopartikel, welche durch die Ostwald-Reifung von α -Vorläuferpartikeln, hergestellt mit einem molaren Verhältnis von 8 : 1 : 11 (Na-Oleat : SE-Oleat : NH_4F), in Ölsäure/1-Octadecen bei 300 °C erhalten wurden (Abb. 3.11). Die Fluoreszenzspektren spiegeln die Daten für die Partikel in Abb. 4.4 wider. Gemessen wurden die Emissionsspektren bei unterschiedlichen Anregungsintensitäten, die über die Stromstärke des anregenden Lasers ($\lambda_{Anr} = 978$ nm) eingestellt wurden.

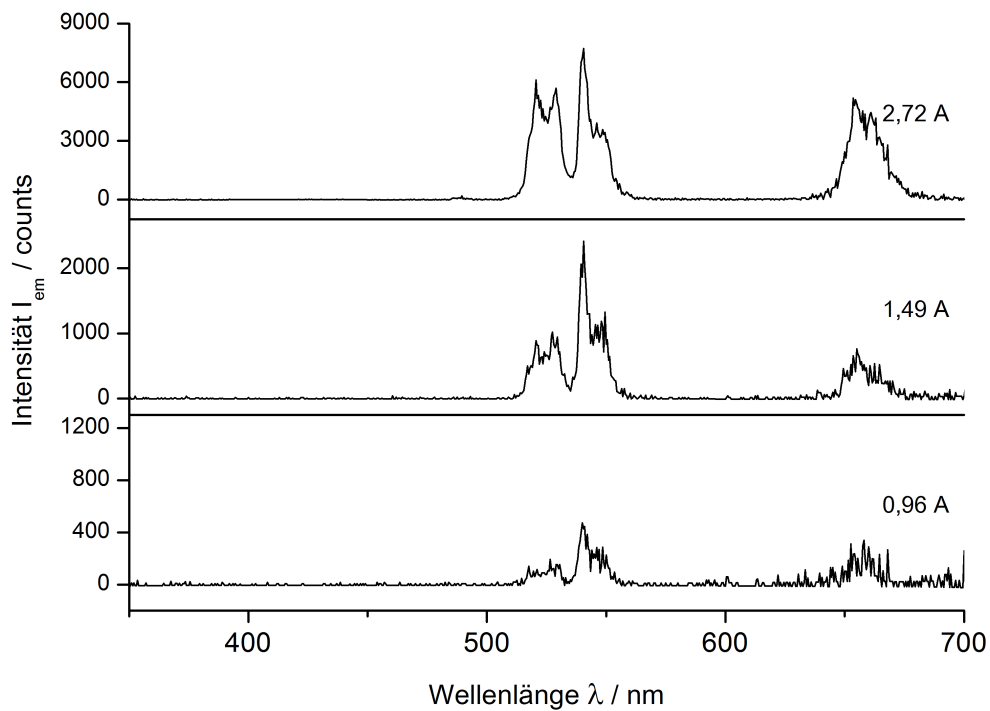


Abbildung A.34.: Fluoreszenzspektren von β -NaYF₄:Yb,Er-Nanopartikel, welche durch die Ostwald-Reifung von α -Vorläuferpartikeln, hergestellt mit einem molaren Verhältnis von 4 : 1 : 7 (Na-Oleat : SE-Oleat : NH₄F), in Ölsäure/1-Octadecen bei 300 °C erhalten wurden (Abb. 3.11). Die Fluoreszenzspektren spiegeln die Daten für die Partikel in Abb. 4.4 wider. Gemessen wurden die Emissionsspektren bei unterschiedlichen Anregungsintensitäten, die über die Stromstärke des anregenden Lasers ($\lambda_{Anr} = 978$ nm) eingestellt wurden.

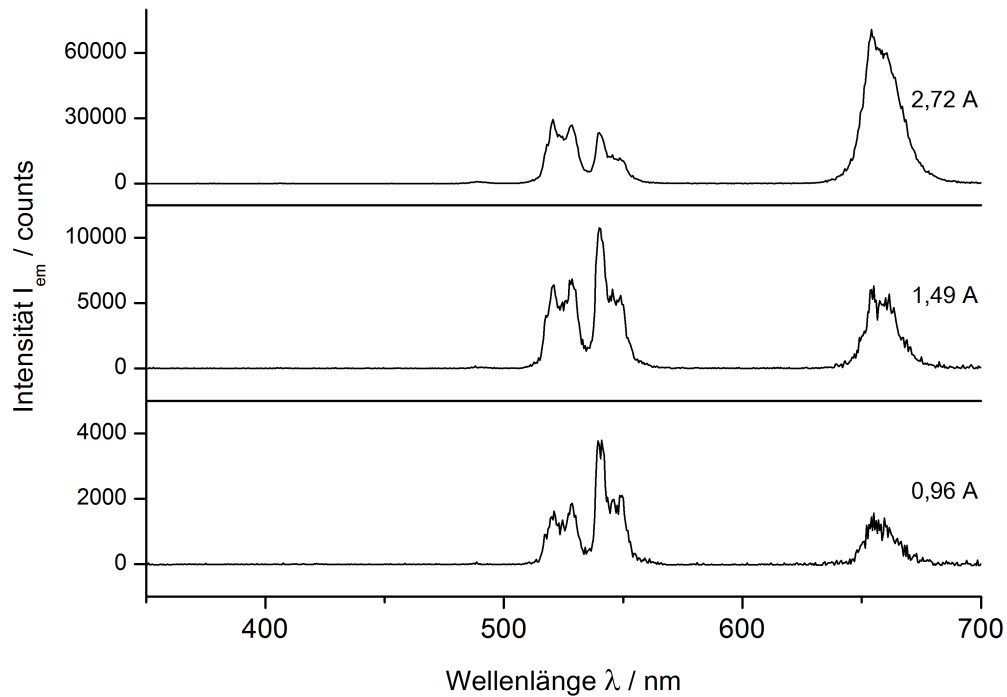


Abbildung A.35.: Fluoreszenzspektren von β - NaYF_4 :Yb,Er-Nanopartikel, welche durch die Ostwald-Reifung von α -Vorläuferpartikeln, hergestellt mit einem molaren Verhältnis von 3 : 1 : 6 (Na-Oleat : SE-Oleat : NH_4F), in Ölsäure/1-Octadecen bei 300°C erhalten wurden (Abb. 3.11). Die Fluoreszenzspektren spiegeln die Daten für die Partikel in Abb. 4.4 wider. Gemessen wurden die Emissionsspektren bei unterschiedlichen Anregungsintensitäten, die über die Stromstärke des anregenden Lasers ($\lambda_{Anr} = 978 \text{ nm}$) eingestellt wurden.

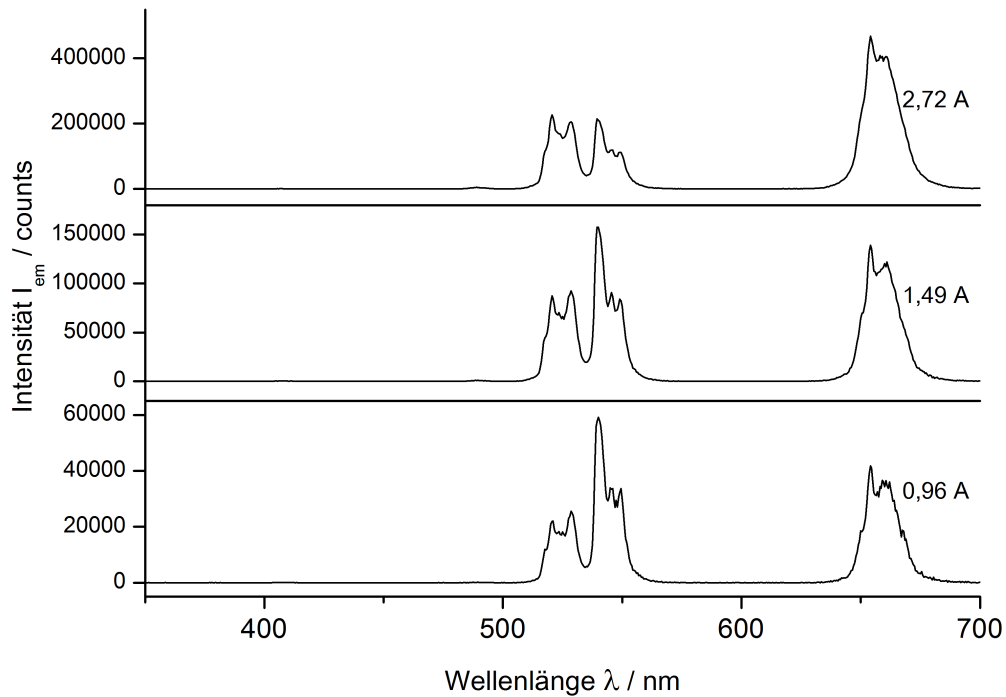


Abbildung A.36.: Fluoreszenzspektren von β - NaYF_4 :Yb,Er-Nanopartikel, welche durch die Ostwald-Reifung von α -Vorläuferpartikeln, hergestellt mit einem molaren Verhältnis von 2 : 1 : 5 (Na-Oleat : SE-Oleat : NH_4F), in Ölsäure/1-Octadecen bei 300 °C erhalten wurden (Abb. 3.11). Die Fluoreszenzspektren spiegeln die Daten für die Partikel in Abb. 4.4 wider. Gemessen wurden die Emissionsspektren bei unterschiedlichen Anregungsintensitäten, die über die Stromstärke des anregenden Lasers ($\lambda_{Anr} = 978 \text{ nm}$) eingestellt wurden.

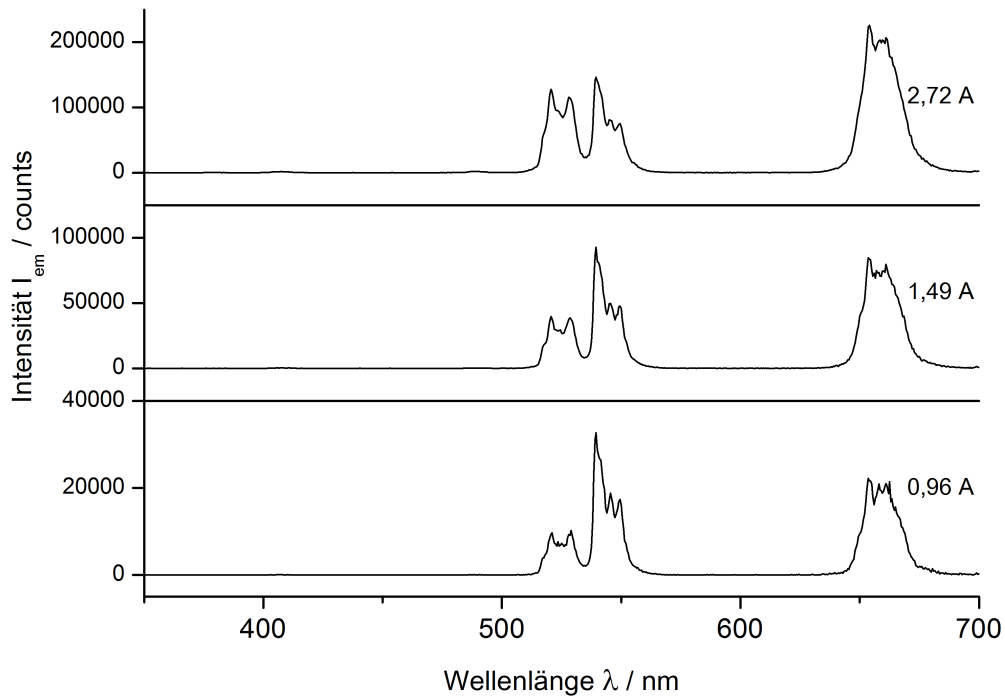


Abbildung A.37.: Fluoreszenzspektren von β -NaYF₄:Yb,Er-Nanopartikel, welche durch die Ostwald-Reifung von α -Vorläuferpartikeln, hergestellt mit einem molaren Verhältnis von 1,5 : 1 : 4,5 (Na-Oleat : SE-Oleat : NH₄F), in Ölsäure/1-Octadecen bei 300 °C erhalten wurden (Abb. 3.11). Die Fluoreszenzspektren spiegeln die Daten für die Partikel in Abb. 4.4 wider. Gemessen wurden die Emissionsspektren bei unterschiedlichen Anregungsintensitäten, die über die Stromstärke des anregenden Lasers ($\lambda_{Anr} = 978$ nm) eingestellt wurden. Es wurde ein Filter mit einer optischen Dichte von 1 benutzt.

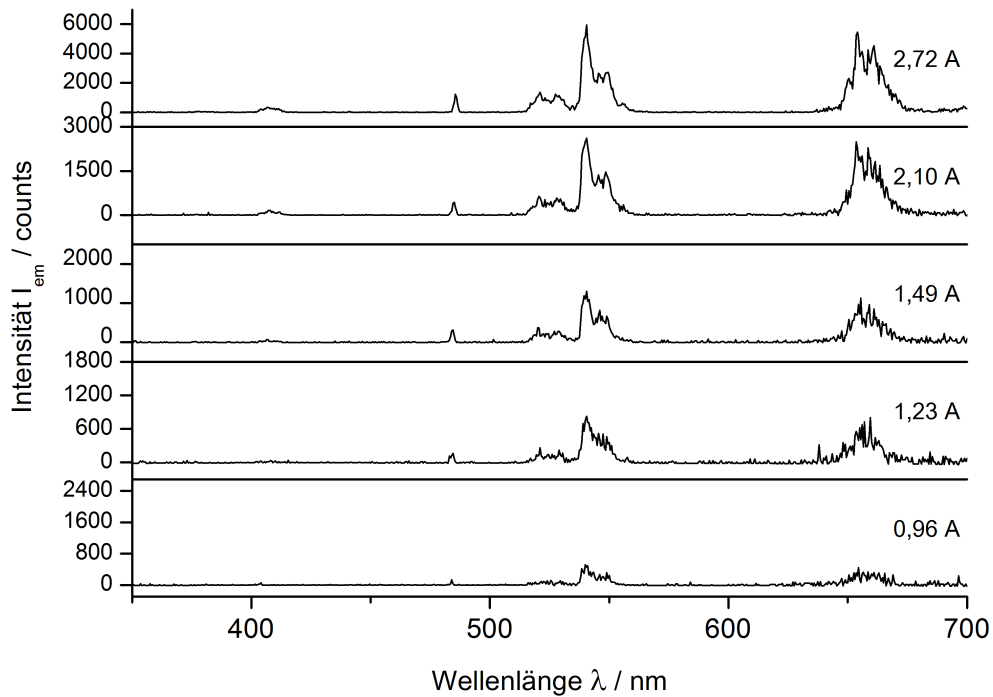


Abbildung A.38.: Fluoreszenzspektren von β - $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ -Nanopartikel, welche durch die Ostwald-Reifung von α -Vorläuferpartikeln, hergestellt mit einem molaren Verhältnis von 8 : 1 : 11 (Na-Oleat : SE-Oleat : NH_4F), in Ölsäure/1-Octadecen bei 300 °C erhalten wurden (Abb. A.1). Es wurden in der Synthese zusätzliche Mengen an Natriumoleat und Ammoniumfluorid eingesetzt. Die Fluoreszenzspektren spiegeln die Daten für die Partikel in Abb. 4.4 wider. Gemessen wurden die Emissionsspektren bei unterschiedlichen Anregungsintensitäten, die über die Stromstärke des anregenden Lasers ($\lambda_{\text{Anr}} = 978 \text{ nm}$) eingestellt wurden.

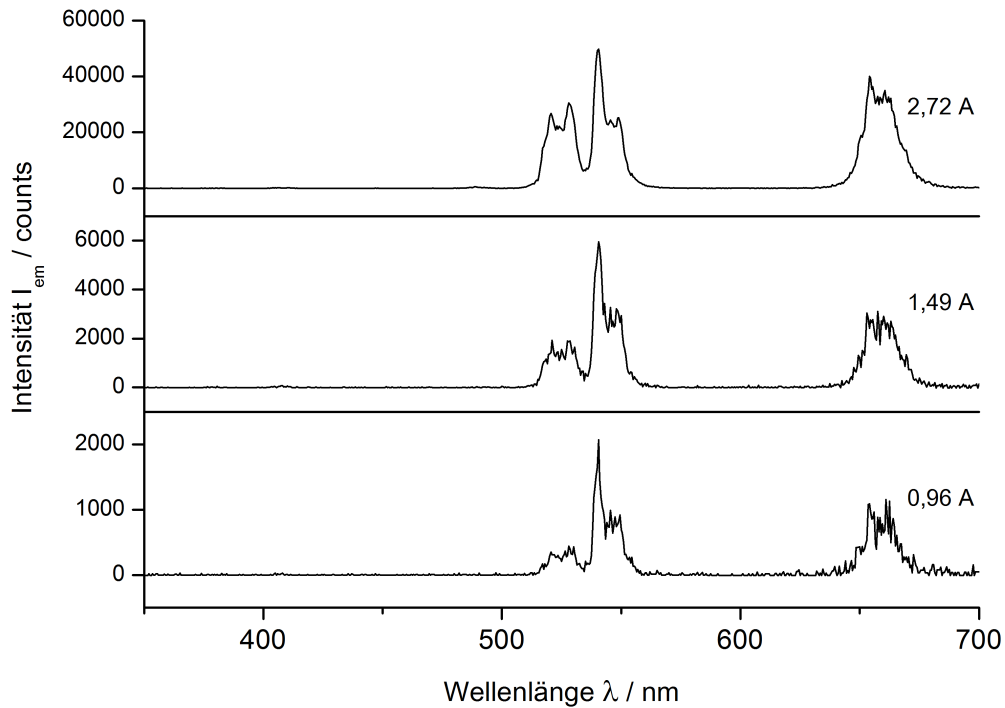


Abbildung A.39.: Fluoreszenzspektren von β - NaYF_4 :Yb,Er-Nanopartikel, welche durch die Ostwald-Reifung von α -Vorläuferpartikeln, hergestellt mit einem molaren Verhältnis von 3 : 1 : 6 (Na-Oleat : SE-Oleat : NH_4F), in Ölsäure/1-Octadecen bei 300 °C erhalten wurden (Abb. A.1). Es wurden in der Synthese zusätzliche Mengen an Natriumoleat und Ammoniumfluorid eingesetzt. Die Fluoreszenzspektren spiegeln die Daten für die Partikel in Abb. 4.4 wider. Gemessen wurden die Emissionsspektren bei unterschiedlichen Anregungsintensitäten, die über die Stromstärke des anregenden Lasers ($\lambda_{Anr} = 978 \text{ nm}$) eingestellt wurden.

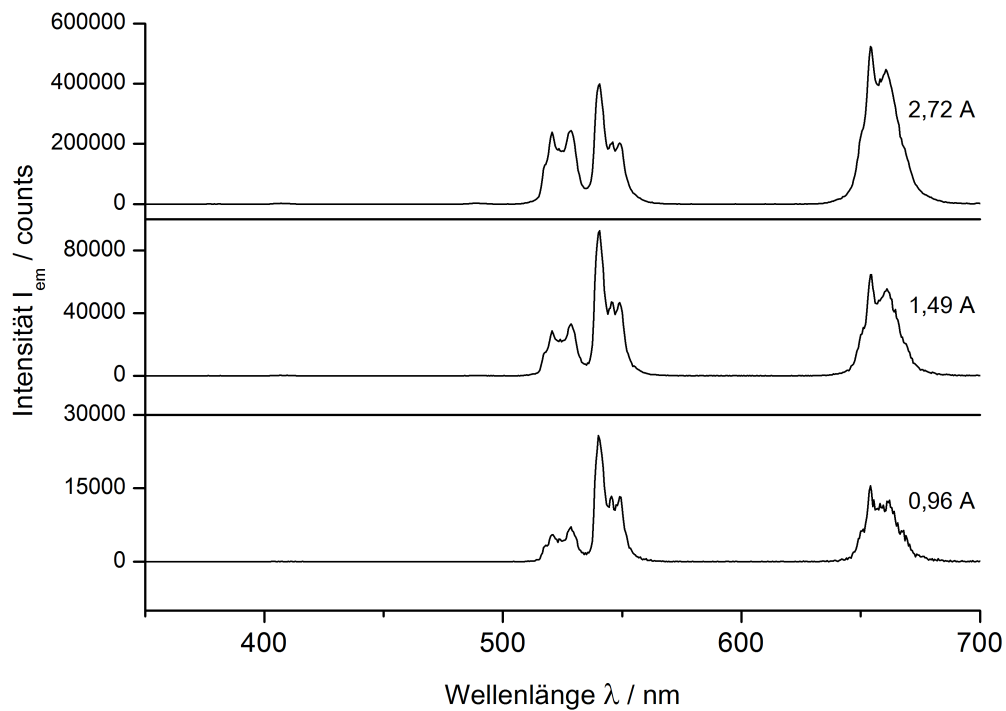


Abbildung A.40.: Fluoreszenzspektren von β - $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ -Nanopartikel, welche durch die Ostwald-Reifung von α -Vorläuferpartikeln, hergestellt mit einem molaren Verhältnis von 2 : 1 : 5 (Na-Oleat : SE-Oleat : NH_4F), in Ölsäure/1-Octadecen bei 300 °C erhalten wurden (Abb. A.1). Es wurden in der Synthese zusätzliche Mengen an Natriumoleat und Ammoniumfluorid eingesetzt. Die Fluoreszenzspektren spiegeln die Daten für die Partikel in Abb. 4.4 wider. Gemessen wurden die Emissionsspektren bei unterschiedlichen Anregungsintensitäten, die über die Stromstärke des anregenden Lasers ($\lambda_{\text{Anr}} = 978 \text{ nm}$) eingestellt wurden.

A.5. Übersicht über die durchgeführten Synthesen

Tabelle A.23.: Übersicht über die Synthesen der aufwärtskonvertierenden β -NaYF₄:Yb,Er-Nanopartikel direkt aus den Edukten

Probenname	Na-OA / mmol	SE-OA / mmol	Y:Yb,Er-OA	NH ₄ F / mmol	OA/OD / ml	T / °C	Abgebildet in
TR-244_1a-1e	13,33	1,67	Y:Yb,Er-OA	18,33	20/20	300	3.16, 3.17, 4.1, A.24
TR-247_1	13,33	1,67	Y:Yb,Er-OA	18,33	20/20	300	A.30
TR-250_1a-1e	3,34	1,67	Y:Yb,Er-OA	8,35	20/20	300	3.16, 3.17, A.25, A.31
TR-273_1	13,33	1,67	Y:Yb,Er-OA	18,33	20/20	300	–

Tabelle A.24.: Übersicht über die Synthesen der Nanopartikel aus Vorläuferpartikeln

Probenname	Edukte / mmol	OA/OD / ml	T / °C	Abgebildet in	
TR-197_2e	12,5	TR-197_1	25/25	300	3.18, 3.19
TR-201_2f	12,5	TR-201_1	25/25	300	3.18, 3.19
TR-202_2a-2j	12,5	TR-202_1	25/25	300	3.3, 3.4, 3.10, A.17
TR-204_2d	12,5	TR-204_1	25/25	300	3.20, 3.21
TR-205_2d	12,5	TR-205_1	25/25	300	3.18, 3.19
TR-206_2a-2g	5	TR-206_1	10/10	300	3.20, 3.21, 3.22, A.20
TR-207_2i	5	TR-207_1	10/10	300	3.20, 3.21
TR-212_2c	12,5	TR-212_1	25/25	300	3.23, 3.24, A.21
TR-213_2a-2h	12,5	TR-213_1	25/25	300	3.3, 3.4, 3.6, 3.7, A.10
TR-214_2d	12,5	TR-214_1	25/25	300	3.23, 3.24, A.21
TR-215_2a-2e	12,5	TR-215_1	25/25	300	3.1, 3.2, 3.10, A.12, A.33
TR-215_3	2	TR-215_2d	5/5	300	3.3, 3.4
TR-217_2a-2f	12,5	TR-217_1	25/25	300	3.10, A.13, A.34
TR-220_2a-2e	12,5	TR-220_1	25/25	300	3.10, A.15, A.36
TR-221_3a-3e	12,5	TR-221_1	25/25	300	3.10, A.14, A.35
TR-227_2a-2i	12,5	TR-227_1	25/25	300	3.10, 3.15, A.16, A.18, A.37
TR-227_3l	12,5	TR-227_1	25/25	300	3.15, A.18
	7,5	Na-OA			
	7,5	NH ₄ F			
TR-228_1c	12,5	TR-215_1	25/25	300	A.1, A.38
	7,5	Na-OA			
	7,5	NH ₄ F			
TR-228_2c	12,5	TR-217_1	25/25	300	A.1
	7,5	Na-OA			
	7,5	NH ₄ F			
TR-228_3c_neu	12,5	TR-221_1	25/25	300	A.1, A.39
	7,5	Na-OA			
	7,5	NH ₄ F			
TR-228_4c_neu	12,5	TR-220_1	25/25	300	A.1, A.40
	7,5	Na-OA			
	7,5	NH ₄ F			
TR-231_2a	5	TR-231_1	10/10	300	3.23, 3.24, A.21
TR-232_2b_neu_nh	5	TR-232_1	10/10	300	3.23, 3.24, A.21
TR-233_2a	5	TR-233_1	10/10	300	3.23, 3.24, A.21
TR-235_2b_neu	5	TR-235_1	10/10	300	3.27, 3.28, A.23
TR-236_2a	5	TR-236_1	10/10	300	3.27, 3.28, A.23
TR-237_2a	5	TR-237_1	10/10	300	3.27, 3.28, A.23
TR-238_2b	5	TR-238_1	10/10	300	3.27, 3.28, A.23
TR-239_2b	5	TR-239_1	10/10	300	3.27, 3.28, A.23
TR-275_2a-2e	5,83	TR-275_1	20/20	300	4.1, A.26
TR-275_4a_neu-4e_neu	1,67	TR-273_1	20/20	300	4.1, A.27, A.32
	5,83	TR-275_1			
KR-310_b1	5	KR-310_a	10/10	300	3.25, 3.26, A.22
KR-311_b2	5	KR-311_a	10/10	300	3.25, 3.26, A.22
KR-312_b1	5	KR-312_a	10/10	300	3.25, 3.26, A.22
KR-317_b1	5	KR-317_a	10/10	300	3.25, 3.26, A.22
KR-320_b1	5	KR-320_a	10/10	300	3.25, 3.26, A.22

Tabelle A.25.: Übersicht über die Synthesen der eingesetzten kubischen α -Vorläuferpartikel

Probenname	Na-OA / mmol	SE-OA / mmol	NH ₄ F / mmol	OA/OD / ml	T / °C	t / min	Eingesetzt für	
TR-197_1	6,95	12,5	Y-OA	44,45	125/125	200	60	TR-197_2e
TR-201_1	6,95	12,5	Yb-OA	44,45	125/125	200	60	TR-201_2f
TR-202_1	6,95	12,5	Y:Yb,Er-OA	44,45	125/125	200	60	TR-202_2a-2j
TR-204_1	31,25	12,5	Er-OA	50	125/125	200	60	TR-204_2d
TR-205_1	6,95	12,5	Er-OA	44,45	125/125	200	60	TR-205_2d
TR-206_1	12,5	5	Y-OA	20	50/50	200	60	TR-206_2a-2g
TR-207_1	12,5	5	Yb-OA	20	50/50	200	60	TR-207_2i
TR-212_1	100	12,5	Y-OA	137,5	125/125	200	60	TR-212_2c
TR-213_1	31,25	12,5	Y:Yb,Er-OA	50	125/125	200	60	TR-213_2a-2h
TR-214_1	50	12,5	Y-OA	87,5	125/125	200	60	TR-214_2d
TR-215_1	100	12,5	Y:Yb,Er-OA	137,5	125/125	200	60	TR-215_2a-2e, TR-2281c
TR-217_1	50	12,5	Y:Yb,Er-OA	87,5	125/125	200	60	TR-217_2a-2f, TR-2282c
TR-219_1	25	25	Y:Yb,Er-OA	100	250/250	200	60	
TR-220_1	50	25	Y:Yb,Er-OA	125	250/250	200	60	TR-220_2a-2e, TR-2284c_neu
TR-221_1	37,5	12,5	Y:Yb,Er-OA	75	125/125	200	60	TR-221_3a-3e, TR-2283c_neu
TR-222_1	10	12,5	Y:Yb,Er-OA	47,5	125/125	200	60	
TR-227_1	37,5	25	Y:Yb,Er-OA	112,5	250/250	200	60	TR-227_2a-2i, TR-227_3l
TR-231_1	7,5	5	Y-OA	22,5	50/50	200	60	TR-231_2a
TR-232_1	10	5	Y-OA	25	50/50	200	60	TR-232_2b_neu_nh, TR-275_4a-4e
TR-233_1	15	5	Y-OA	30	50/50	200	60	TR-233_2a
TR-235_1	40	5	Er-OA	55	50/50	200	60	TR-235_2b_neu
TR-236_1	20	5	Er-OA	35	50/50	200	60	TR-236_2a
TR-237_1	15	5	Er-OA	30	50/50	200	60	TR-237_2a
TR-238_1	10	5	Er-OA	25	50/50	200	60	TR-238_2b
TR-239_1	7,5	5	Er-OA	22,5	50/50	200	60	TR-239_2b
TR-275_1	23,32	11,66	Y-OA	58,3	116,5/116,5	200	60	TR-275_2a-2e, TR-275_4a_neu-4e_neu
KR-310_a	56	7	Yb-OA	77	70/70	200	60	KR-310_b1
KR-311_a	28	7	Yb-OA	49	70/70	200	60	KR-311_b2
KR-312_a	21	7	Yb-OA	42	70/70	200	60	KR-312_b1
KR-317_a	14	7	Yb-OA	35	70/70	200	60	KR-317_b1
KR-320_a	10,5	7	Yb-OA	31,5	70/70	200	60	KR-320_b1

A. Anhang

A.6. Tabelle zu den Ergebnissen der Röntgenfluoreszenz

A.6. Tabelle zu den Ergebnissen der Röntgenfluoreszenz

Tabelle A.26.: Übersicht über die Ergebnisse aus der Röntgenfluoreszenz für die α -NaYF₄:Yb,Er-Vorläuferpartikel

Probenname	Na-OA : SE- OA : NH ₄ F Verhältnis in der Synthese	Gemessene Konz. / %	Er-Konz. / %	Na-Konz. / %	Y-Konz. / %	Yb-Konz. / %	Na/SE- Verhältnis
TR-215_1	8 : 1 : 11	41,86	1,16	8,49	21,79	10,42	1,22
TR-217_1	4 : 1 : 7	42,32	1,16	8,06	21,98	11,13	1,10
TR-221_1	3 : 1 : 6	42,43	1,16	8,21	22,81	10,26	1,11
TR-220_1	2 : 1 : 5	44,48	1,20	8,14	24,41	10,72	1,03
TR-227_1	1,5 : 1 : 4,5	50,79	1,37	8,83	27,96	12,64	0,97
TR-219_1	1 : 1 : 4	15,49	0,46	2,32	8,79	3,92	0,81
TR-222_1	0,8 : 1 : 3,8	41,80	1,21	5,24	24,17	11,18	0,66
TR-202_1	5 : 9 : 32	34,20	1,01	4,01	19,85	9,33	0,62

Tabelle A.27.: Übersicht über die Ergebnisse aus der Röntgenfluoreszenz für die α -NaYF₄:Yb,Er-Vorläuferpartikel nach einem zweiten Wachsgang

Probenname	Na-OA : SE- OA : NH ₄ F Verhältnis in der Synthese	Gemessene Konz. / %	Er-Konz. / %	Na-Konz. / %	Y-Konz. / %	Yb-Konz. / %	Na/SE- Verhältnis
TR-215_1_g	8 : 1 : 11	46,14	1,29	8,79	24,48	11,58	1,09
TR-217_1_g	4 : 1 : 7	50,43	1,43	8,84	26,64	11,35	1,00
TR-221_1_g	3 : 1 : 6	46,38	1,29	8,71	25,05	11,33	1,07
TR-220_1_g	2 : 1 : 5	47,89	1,31	8,11	26,65	11,82	0,94
TR-227_1_g	1,5 : 1 : 4,5	49,72	1,38	8,16	27,65	12,53	0,91
TR-219_1_g	1 : 1 : 4	51,61	1,47	7,32	30,09	12,73	0,76
TR-222_1_g	0,8 : 1 : 3,8	50,40	1,51	5,88	29,27	13,74	0,61
TR-202_1_g	5 : 9 : 32	48,44	1,44	5,47	28,41	13,13	0,59

A.7. Chemikalienverzeichnis

Tabelle A.28.: Stoffinformationen über die in der Arbeit verwendeten Lösungsmittel

	Ölsäure	1-Octadecen	n-Hexan	Ethanol (MEK)
CAS-Nummer	112-80-1	112-88-9	110-54-3	64-17-5
Summenformel	$C_{18}H_{34}O_2$	$C_{18}H_{36}$	C_6H_{14}	C_2H_6O
Signalwort	Achtung	Gefahr	Gefahr	Gefahr
H-Sätze	H315 H319	H304	H225 H361f H304 H373 H315 H336 H411	H225
P-Sätze	P305+351+338	P301+310 P331	P210 P261 P273 P280 P301+310 P331	P210
Molare Masse	282,47 g/mol	252,48 g/mol	86,18 g/mol	46,07 g/mol
Schmelzpunkt	13,4 °C	17,6 °C	-95,3 °C	-114,5 °C
Siedepunkt	360 °C	315 °C	68,8 °C	78,325 °C
Dichte	0,895 g/cm ³ (25 °C)	0,789 g/cm ³ (25 °C)	0,6603 g/cm ³ (20 °C)	0,78939 g/cm ³ (20 °C)

A. Anhang

Tabelle A.29.: Stoffinformationen der verwendeten Chloride der Seltenen Erden

	Yttriumchlorid- hexahydrat	Ytterbiumchlorid- hexahydrat	Erbiumchlorid- hexahydrat
CAS-Nummer	10025-94-2	10035-01-5	10025-75-9
Summenformel	$\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Signalwort	Achtung	Achtung	Achtung
H-Sätze	H315 H319 H335	H315 H319 H335	H315 H319 H335
P-Sätze	P261 P305+351+338	P261 P305+351+338	P261 P305+351+338
Molare Masse	303,36 g/mol	387,49 g/mol	381,71 g/mol
Schmelzpunkt	100 °C (Zersetzung)	180 °C (Zersetzung)	–
Siedepunkt	–	–	–
Dichte	2,18 g/cm ³ (25 °C)	2,58 g/cm ³ (25 °C)	–

Tabelle A.30.: Stoffinformationen von Natriumoleat und Ammoniumfluorid

	Natriumoleat	Ammoniumfluorid
CAS-Nummer	143-19-1	12125-01-8
Summenformel	$C_{18}H_{33}NaO_2$	NH_4F
Signalwort	Achtung	Gefahr
H-Sätze	H319	H301 H311 H331
P-Sätze	P305+351+338	P261 P280 P301+310 P311
Molare Masse	304,45 g/mol	37,04 g/mol
Schmelzpunkt	232-235 °C	100 °C (Zersetzung)
Siedepunkt	–	–
Dichte	–	1,009 g/cm ³ (25 °C)

Danksagung

Im Laufe der Zeit die für diese Arbeit benötigt wurde, gibt es einige Personen denen ich für ihre Hilfe danken möchte:

Herrn Prof. Dr. Markus Haase für die tolle und hilfreiche Betreuung der Doktorarbeit.

Dem Zweitgutachter Herrn Prof. Dr. Lorenz Walder, der die Zeit und das Interesse zum Lesen dieser Arbeit aufgebracht hat.

Den ehemaligen Kollegen Dr. Jörg Nordmann, Dr. Benjamin Voß und Dr. Rajesh Kombar, die mich in das Thema eingearbeitet haben und mit Rat und Tat zur Seite standen. Simon Dühren und Athira N. Raj möchte ich für die anregenden Diskussionen danken, die einem immer neue Perspektiven aufzeigten. Anna Hodge, Traute Strunk und Monika Dubiel danke ich für ihre Hilfsbereitschaft bei den unzähligen bürokratischen Angelegenheiten. Henning Eickmeier und Dr. Karsten Kömpe danke ich für die Erstellung der vielen TEM-Aufnahmen. Marianne Gather für die Durchführung der XRF-Messungen und Kerstin Rücker für die TG-Messungen. Abschließend danke ich meiner Familie und meiner Freundin für die Unterstützung während meiner Studienjahren und Promotion.

Lebenslauf

Thorben Rinkel

geboren am 19.12.1985 in Bremen

Schulausbildung

1992–1996	Grundschule Brinkum
1996–2005	Kooperative Gesamtschule Stuhr-Brinkum Abschluss: Allgemeine Hochschulreife (bilingual)

Zivildienst

2005–2006	Katholische St. Paulus Gemeinde, Stuhr-Moordeich
-----------	--

Akademische Ausbildung

2006–2009	2-Fächer-Bachelor, Universität Osnabrück <ul style="list-style-type: none">• Schwerpunkt Chemie• Nebenfach Physik
-----------	---

Titel der Abschlussarbeit:

„Der Einfluss verschiedener Komplexbildner auf die Synthese nanokristalliner Calciumphosphat-Partikel“

Lebenslauf

- 2009–2011 Master Materialwissenschaften,
Universität Osnabrück
- Schwerpunkt Chemie
 - Nebenfach Physik
- Titel der Abschlussarbeit:
“Untersuchung zur Selbstanordnung von Hydroxylapatit-Nanopartikeln“
- seit 2011 Promotion, Anorganische Chemie
Universität Osnabrück
Institut für Chemie neuer Materialien
AG „Funktionale Nanomaterialien“ (Prof. Dr. M. Haase)

Universitätsinterne Tätigkeiten

- 08/2011 und 09/2011 Wissenschaftliche Hilfskraft – Institut für Chemie neuer
Materialien
Universität Osnabrück
- seit 09/2011 Wissenschaftlicher Mitarbeiter – Institut für Chemie
neuer Materialien
Universität Osnabrück

Konferenzbeiträge (Poster)

- 2010 Bunsentagung, Bielefeld: **Thorben Rinkel**, Anne Malewski, Alexander Frosinn, Tobias Schemme, Karsten Kömpe, „Der Einfluss von Liganden auf das Wachstum nanokristalliner Erdalkaliphosphate“
- 2013 Bunsentagung, Karlsruhe: Athira Naduviledathu Raj, Verena Jendrock, **Thorben Rinkel**, Markus Haase, „Synthesis of rare-earth trifluoride nanoparticles based on small sacrificial particles“
- 2014 Bunsentagung, Hamburg: **Thorben Rinkel**, Jörg Nordmann, Markus Haase, „Origin of the narrow size distribution of β -NaYF₄:Yb, Er nanocrystals prepared via Ostwald ripening of small particles“

- 2015 Bunsentagung, Duisburg: **Thorben Rinkel**, Markus Haase, „One-pot synthesis of 10 nm core-shell β -NaYF₄:Yb, Er upconversion nanocrystals“
Bunsentagung, Duisburg: Athira Naduviledathu Raj, **Thorben Rinkel**, Markus Haase, „Investigation of LiYF₄ nanocrystals as host material for Yb/Er-based upconversion luminescence“

Publikationen

- 2014 **Thorben Rinkel**, Jörg Nordmann, Athira Naduviledathu Raj, Markus Haase, „Ostwald-ripening and particle size focussing of sub-10 nm NaYF₄ upconversion nanocrystals“, *Nanoscale* **2014**, **6**, 14523–14530.
- Athira Naduviledathu Raj, **Thorben Rinkel**, Markus Haase, „Ostwald Ripening, Particle Size Focusing, and Decomposition of Sub- 10 nm NaREF₄ (RE = La, Ce, Pr, Nd) Nanocrystals“, *Chem. Mater.* **2014**, **26**, 5689–5694.
- 2015 Jörg Nordmann, Benjamin Voß, Rajesh Komban, Karsten Kömpe, Athira Naduviledathu Raj, **Thorben Rinkel**, Simon Dühnen, Markus Haase, „Synthesis of β -Phase NaYF₄:Yb,Er Upconversion Nanocrystals and Nanorods by Hot-Injection of Small Particles of the α -Phase“, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **2015**, **229**, 247–262.
- Simon Dühnen, **Thorben Rinkel**, Markus Haase, „Size Control of Nearly Monodisperse β -NaGdF₄ Particles Prepared from Small α -NaGdF₄ Nanocrystals“, *Chem. Mater.* **2015**, **27**, 4033–4039.

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Weitere Personen waren an der inhaltlichen materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder andere Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Osnabrück, 16. Dezember 2015

Thorben Rinkel