

UNIVERSITÄT OSNABRÜCK

DISSERTATION ZUR ERLANGUNG DES TITELS
DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFT

**Einfluss von NaF auf die
Nukleation von
 β -NaSEF₄-Nanokristallen der
Seltenen Erden SE=Sm-Lu, Y**

Jacqueline Czerny

*Erstprüfer: Prof. Dr. Markus Haase
Zweitprüfer: Prof. Dr. Uwe Beginn*

*Fachbereich 5 Biologie/Chemie
Institut für Chemie neuer Materialien*

09.10.2020

Zusammenfassung

Lumineszierende Nanopartikel auf Basis von β -NaSEF₄-Verbindungen (SE=Seltene Erden), die das Phänomen der Aufwärtskonversion zeigen, werden weltweit intensiv untersucht, da unter anderem Anwendungen in den Bereichen Fluoreszenzmarkierung in der Biologie, Sicherheitstinte und Photovoltaik möglich sind. Obwohl viele Syntheseverfahren für nahezu monodisperse Partikel beschrieben wurden, sind die Syntheseparameter, die die Keimbildung und damit die Größe der Partikel bestimmen, weitgehend unklar. In dieser Arbeit wird auf Basis eines drastisch vereinfachten Syntheseverfahrens für β -NaSEF₄-Partikel gezeigt, dass der erste Parameter die Gesamtoberfläche des in der Synthese zugesetzten (oder intermediär gebildeten) NaF-Feststoffs ist. Der zweite Parameter ist die Wahl des Seltenerdions selbst, wobei die Zahl der gebildeten Keime an β -NaSEF₄-Partikeln von Gd nach Lu stark und von Gd nach Sm schwach abnimmt. Diese Abhängigkeit vom Seltenerdion erklärt auch den Einfluss einer Dotierung mit anderen Seltenerdionen auf eine Partikelgröße. Werden die in dieser Arbeit bestimmten Syntheseparameter so gewählt, dass möglichst geringe Keimbildung auftritt, kann das Verfahren nicht nur zur Synthese sehr großer β -NaSEF₄-Partikel verwendet werden, sondern auch vorteilhaft zur Umhüllung von β -NaSEF₄-Partikeln mit einer aus zum Beispiel β -NaYF₄, die die Fluoreszenzeigenschaften des β -NaSEF₄-Kerns deutlich verbessern.

Abstract

Luminescent nanoparticles based on β -NaREF₄ structures (RE=Rare Earth) which show the phenomenon of upconversion are examined worldwide, since they are applicable in the field of biological fluorescence labeling, safetyinks, photovoltaics and many more. Although many synthesis procedures for almost monodisperse particles are described in the literature, the parameters which affect the nucleation and therefore the particle size are yet uncertain. In this work, a radically simplified method is used to reveal the first parameter, which is the surface area of the added (or as an intermediate formed) NaF powder. The second parameter is the RE-ion itself. The number of formed β -NaREF₄ seeds decreases extremely for Gd to Lu and slightly for Gd to Sm. This relation also explains why doping of other RE-ions has such an impact on the particle size. By adjusting the parameters to decreasing seed nucleation, this synthesis can be used to synthesize large particles and also to coat β -NaREF₄ with a shell of β -NaYF₄, to enhance the upconversion fluorescence of the β -NaREF₄ core.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Nanomaterialien	1
1.2	NaSEF ₄ und Aufwärtskonversion	1
1.3	Ziel der Arbeit	5
2	Theoretische Grundlagen	7
2.1	Theorie der Synthese von eng verteilten Nanopartikel	7
2.1.1	Phasen der Synthese von Nanopartikeln in Lösung	7
2.1.2	Monomerfreisetzung und Nukleation	8
2.1.3	Wachstum und Fokussierung	9
2.1.4	Ostwald-Reifung	11
2.2	Lumineszenz von Partikeln mit Aufwärtskonversion	13
3	Synthese- und Analysemethoden	16
3.1	Analysemethoden	16
3.1.1	Röntgendiffraktometrie	16
3.1.2	Transmissionselektronenmikroskopie	18
3.1.3	Fluoreszenzspektroskopie	18
3.2	Synthesemethoden	20
3.2.1	Synthese der wasserfreien Acetate	20
3.2.2	Synthese von kleinen NaSEF ₄ -Partikeln aus den SE-Acetaten und NaF	21
3.2.3	Phasenumwandlung von kubischen NaSEF ₄ -Partikeln	22
3.2.4	Synthese von kleinen NaGdF ₄ - und NaYF ₄ -Partikeln als Scha- lenmaterial	22
3.2.5	Synthese von Kern-Schale-Partikeln	22
4	Ergebnisse und Diskussion	24
4.1	Nukleation von NaSEF ₄ -Partikeln	24
4.1.1	Größenkontrollierte Synthese von NaSEF ₄ -Nanopartikeln	36
4.1.2	Nukleation von β -NaSEF ₄ -Partikeln der Gruppe II und Grup- pe III im Vergleich	45
4.1.3	Vergleich der Synthesemethoden	64

4.2	Ytterbium und Erbium dotierte NaGdF ₄ -Kern-Schale-Nanopartikel .	67
4.2.1	Synthese einer Schale um Ytterbium und Erbium dotierte NaGdF ₄ -Nanopartikel	67
4.2.2	Optische Eigenschaften von Ytterbium und Erbium dotierten NaGdF ₄ -Nanopartikeln mit NaYF ₄ -Schale	77
5	Zusammenfassung und Ausblick	82
	Literatur	94
	Tabellenverzeichnis	100
	Abbildungsverzeichnis	101

1 Einleitung

1.1 Nanomaterialien

Der Begriff "nano" wird vom griechischen Wort nanos abgeleitet, was Zwerg bedeutet. Unter Nanomaterialien versteht man entsprechend Materialien, deren Abmessungen im Bereich zwischen 0,1 und 100 Nanometer (nm) liegen. 1 nm entspricht dabei 10^{-9} Meter bzw. ein Milliardstel Meter. In diesem Größenbereich befinden sich beispielsweise komplexe Moleküle und Viren. Bei Letzteren liegen die Abmessungen in allen drei Raumrichtungen im Nanometerbereich. Ist dies bei anorganischen oder organischen Feststoffen der Fall, so spricht man von Nanopartikeln oder - falls es sich um kristalline Substanzen handelt - von Nanokristallen. Sie bilden eine wichtige Unterklasse der Nanomaterialien. Nanokristalle einer bestimmten Stoffklasse sind Thema dieser Dissertation. Besonders relevant in diesem kleinen Größenbereich ist das große Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis von Nanopartikeln, das zum Beispiel im Bereich der Katalyse die Wirkung an der Oberfläche erhöht. Werden Nanokristalle in biologischen Anwendungen, zum Beispiel zur Fluoreszenzmarkierung oder zum Transport von Wirkstoffen, eingesetzt, so ist es häufig wichtig, dass die Nanokristalle eine einheitliche und genau definierte Größe aufweisen. Um zum Beispiel Nanopartikel in Zellen einzuschleusen, dürfen diese nicht zu groß sein, müssen hinreichende Mobilität innerhalb der Zelle aufweisen und müssen gewisse Barrieren, wie etwa die Zellmembran durchdringen können.¹ Bei Halbleitermaterialien ändert sich mit der Größe der Nanopartikel außerdem die Größe der Bandlücke. Dieser "Größenquantisierungseffekt" entsteht dadurch, dass das durch Lichtabsorption erzeugte Elektron-Loch-Paar in seiner Bewegung auf den kleinen Raumbereich des Nanokristalls beschränkt ist. Bei der Rekombination des Elektronen-Loch-Paares wird Licht entsprechend der Bandlückenenergie abgegeben. Bei CdSe Nanopartikeln ändert sich die Wellenlänge der emittierenden Photonen mit der Größe so stark, dass das komplette sichtbare Spektrum abgedeckt wird.²

1.2 NaSEF₄ und Aufwärtskonversion

Thema der Dissertation sind die Synthese und die Eigenschaften von Nanokristallen der Natriumseltenerdfluoride NaSEF₄ (SE = La-Lu, Y, Sc), wobei der Fokus auf NaYF₄- und NaGdF₄-Partikeln liegt, die zum Teil mit weiteren Seltenerdionen

dotiert wurden. Die Natriumseltenerdfluoride können sowohl als makrokristallines Material als auch in Form von Nanokristallen hergestellt werden. Mit Ausnahme von NaScF_4 kristallisieren alle diese Materialien dimorph in einer kubischen Hochtemperaturphase (α -Phase) und einer hexagonalen Niedertemperaturphase (β -Phase), die bei Raumtemperatur die thermodynamisch stabilere Phase ist. Die kubische Phase ist bei Temperaturen weit unter 500 °C die thermodynamisch stabilere, kann aber durch schnelles Abkühlen auch bei Raumtemperatur als metastabile Phase erhalten werden. Nanokristalle der kubischen Phase werden häufig bei Synthesetemperaturen <250 °C als kinetisches Produkt erhalten.³

Nahezu monodisperse NaSEF_4 -Nanokristalle der hexagonalen β -Phase wurden erstmals 2006 von Mai et al. dargestellt. Entsprechend dem leicht unterschiedlichen Reaktionsverlauf im Lösungsmittel Ölsäure/Octadecen teilten die Autoren die Seltenen Erden in drei Gruppen ein. So wurden Praseodym und Neodym der Gruppe I zugeordnet. Zur Gruppe II zählen Samarium, Europium, Gadolinium und Terbium. Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium und Lutetium wurden zusammen mit Yttrium der Gruppe III zugeordnet.⁴ Aus dieser Arbeit wurde jedoch nicht die Ursachen ersichtlich, die die unterschiedlichen Reaktionsverläufe hervorrufen.

Generell ist für die Synthese von nanoskaligem NaSEF_4 neben einer Ausgangsverbindung der dreiwertigen SE-Ionen eine Quelle für Natrium- und Fluorid-Ionen nötig. Als Ausgangsverbindungen für die Seltenen Erden werden häufig die Chloride,⁵⁻¹⁰ die Trifluoracetate,^{5,11-14} die Oleate^{12,15-17} oder die Acetate¹⁸⁻²³ verwendet. Um die Verwendung von Wasser in der Synthese zu vermeiden, die zur Fluoreszenzlöschung bei lumineszierenden Partikeln führen kann, sind Oleate und wasserfreie Acetate geeignete Ausgangsverbindungen. Beliebte Verbindungen als Natriumquelle sind NaOH ,^{5-9,11,19-23} Na-Oleat ^{12,15-18} Na-Acetat oder Na-Trifluoracetat .^{10,11,13,14} Als Fluoridquelle werden NH_4F ,^{5-9,11,16-23} NaHF_2 ,²⁴ Tetramethylammoniumfluorid,^{12,15} NaF ¹⁹ oder eben auch die Trifluoracetate eingesetzt.^{5,11-14} NaF ist eine Quelle für Na- und F-Ionen und entsteht meist als Zwischenprodukt bei Zugabe anderer Na- und F-Quellen. Generell kann man NaSEF_4 -Nanopartikel entweder in einem Syntheseschritt herstellen oder man trennt die Synthese in zwei Schritte. Im letzteren Fall werden zunächst bei einer tieferen Temperatur (typischerweise 200 °C) kleine NaSEF_4 -Partikel der kubischen Phase hergestellt, welche dann in einem zweiten

Schritt bei höherer Temperatur (300-320 °C) als Ausgangssubstanz für die Herstellung von entsprechenden Nanokristallen der hexagonalen Phase dienen.

Ein wichtiger Aspekt bei der Synthese von Nanokristallen ist die Kontrolle der Partikelgröße. Einige Arbeiten haben sich bereits mit der Größenkontrolle von NaSEF₄-Nanopartikeln beschäftigt. Vor allem der Natriumgehalt in der Synthese hat sich als wichtiger Faktor in der Größenkontrolle herausgestellt. Rinkel et al. zeigten die Größenkontrolle von Gruppe III NaSEF₄-Nanopartikeln in einer zweistufigen Synthese durch Variation des Verhältnisses von Na-Oleat, SE-Oleat und Ammoniumfluorid.²⁵ Diese Methode funktioniert allerdings nicht für Gruppe II Elemente, da Voß et al. bereits gezeigt haben, dass hier durch den Einsatz von NH₄F schon im ersten Schritt hexagonales Material kleiner Größe entsteht.¹⁶ Für NaSEF₄-Nanopartikel der Gruppe II sind bislang nur komplizierte Verfahren zum Beispiel unter Einsatz von Oleylamhydrofluorid bekannt, welches intermediär aus Oleylamin und Tetramethylammoniumfluorid entsteht.¹⁵ Eine weitere Möglichkeit die Größe von NaSEF₄-Nanopartikeln zu kontrollieren ist das Dotieren mit Gruppe II Ionen, wie zum Beispiel Gadolinium.²⁶

Aufgrund gleicher Oxidationszahl und ähnlicher Ionenradien können die Seltenerd-Ionen in Verbindungen wie NaSEF₄ durch andere Seltenerdionen substituiert werden. Bei dieser "Dotierung" werden häufig lumineszierende oder stark paramagnetische Seltenerd-Ionen in das Wirtsgitter eingebaut, die meist optisch inaktiv sind, wie etwa NaYF₄ und NaLuF₄, oder auch NaGdF₄, welches keine optischen Übergänge im sichtbaren Bereich aufweist. Die Seltenen Erden sind vor allem hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften interessant. Durch die Abschirmung der 4f-Elektronen von der chemischen Umgebung, werden bei optischen Übergängen kaum Gitterschwingungen angeregt und die Spektrallinien sind besonders schmal.¹ Bei einigen Seltenerdionen, zum Beispiel Er³⁺ oder Tm³⁺ treten mehrere Energieniveaus mit ähnlichen Energieabständen zueinander auf. In diesen Fällen können mehrere Photonen der gleichen Energie nacheinander absorbiert werden, wobei das Seltenerdion in einen hohen angeregten Zustand gelangt. Relaxiert das Ion in den Grundzustand, gibt es Licht höherer Energie als das Anregungslicht ab. Diese Art von Multiphotonenabsorption wird Aufwärtskonversion (engl. upconversion) genannt. Zur Anregung wird meistens nahinfrarotes Licht um 980 nm verwendet, das emittierte (aufwärtskonver-

tierte) Licht liegt im sichtbaren Bereich.²⁷

"Upconversion"-Nanokristalle sind seit einigen Jahren im Fokus der Wissenschaft. Allein in den letzten fünf Jahren sind zahlreiche Review-Artikel zu Synthese und Anwendungsgebieten der Partikel erschienen, die die immense Breite der wissenschaftlichen Arbeit darstellen.²⁸⁻⁵⁹ Aufwärtskonversion bietet in der Anwendung einige Vorteile gegenüber klassischer Fluoreszenz. Besonders beliebt sind dotierte aufwärtskonvertierende NaSEF₄-Nanopartikel als Biomarker. Im Gegensatz zu klassischer Fluoreszenz tritt bei der Anregung von Nanopartikeln mit Aufwärtskonversion keine Autofluoreszenz im sichtbaren Bereich auf, da die Anregung im NIR erfolgt. Zusätzlich ist die Überschneidung mit anderen Fluoreszenzmarkern durch die sehr schmalen Absorptionsbanden minimal, sodass gleichzeitig mit verschiedenen Markern gearbeitet werden kann. Zudem hat die Anregungswellenlänge der NIR-Strahlung eine höhere Eindringtiefe in biologisches Gewebe im Vergleich zu kürzerwelliger Strahlung. Außerdem können Partikel mit Aufwärtskonversion über Energietransfer zusätzliche organische Fluoreszenzfarbstoffe anregen. Damit lassen sich zum Beispiel Interaktionen von verschiedenen Proteinen in Zellen untersuchen.⁶⁰ NaSEF₄-Nanopartikel sind außerdem an der Oberfläche leicht zu modifizieren und zu funktionalisieren, um sie zum Beispiel wasserlöslich zu machen oder um Rezeptoren hinzuzufügen, die spezifische Bindungen ermöglichen.⁶¹

Da Aufwärtskonversion ein Mehrphotonenprozess ist, ist die Quantenausbeute im Vergleich zu klassischen Fluoreszenzfarbstoffen niedriger. Selbst makrokristallines Material erreicht nur etwa 10% Quantenausbeute. Nanokristalle hingegen unterliegen zusätzlichen Löschungsprozessen. Besonders Oberflächenlöschung ist ein Problem, da nanoskalige Materialien im Verhältnis zu makrokristallinen Materialien eine viel größere Oberfläche haben. Die optisch aktiven Dotierungsionen können an der Oberfläche der Partikel die Energie zum Beispiel auf Liganden oder Hydroxidionen übertragen, welche die Energie strahlungslos durch Schwingungen abgeben.⁶ Von Laserkristallen ist ein ähnlicher Löscheffekt durch Hydroxid-Gruppen auf F⁻-Plätzen des Wirtsgitters bekannt, deshalb sollte der Einsatz von Wasser in der Synthese weitestgehend vermieden werden. Zusätzlich dazu kann bei höheren Dotierungskonzentrationen auch Kreuzrelaxation auftreten, wenn die Dotierungsionen im Kristallgitter direkt benachbart sind. Dabei gibt ein angeregtes Ion einen Teil der

Energie an ein benachbartes, nicht angeregtes Ion ab, sodass beide Ionen in angeregte Energiezustände mit niedrigerer Energie gelangen. Bei der Relaxation werden dann Wärme oder NIR Licht, aber keine sichtbaren Photonen abgegeben. Aus diesem Grund wird die Dotierungskonzentration meist eher niedrig gehalten. In frühen Arbeiten wurden für die emittierenden Ionen Konzentrationen von 2% Erbium bzw. 0,3% Thulium empfohlen.⁶² Neuere Arbeiten zeigen aber auch, dass bei Anregung mit hohen Anregungsdichten hoch dotierte Partikel geringere Sättigung zeigen und deshalb auch Partikel mit hoher Dotierungskonzentration sinnvoll nutzbar sind.^{63,64}

Um die Oberflächenlöschung zu vermeiden und die Quantenausbeute zu erhöhen, können die Nanopartikel mit einer Schale umhüllt werden. Generell kann entweder eine inerte oder eine aktive Schale gewählt werden. Die inerte Schale verhindert den Transport der Energie an die Oberfläche, da die Schale aus einem NaSEF₄-Material besteht, über dessen SE-Ionen kein Energietransport möglich ist, wie zum Beispiel Yttrium oder Lutetium. Andere Arbeiten zeigen aber auch, dass auch aktive Schalen, die zum Beispiel Yb³⁺ enthalten, eine Berechtigung haben, da sie zwar nicht den Energietransport zur Oberfläche unterbinden, aber die Lichtabsorption der Partikel wesentlich erhöhen.¹³ Homann et al. konnten 2018 mit NaYF₄ dotiert mit Ytterbium und Erbium zeigen, dass durch eine Umhüllung mit einer NaYF₄-Schale und durch den Einsatz von wasserfreien SE-Acetat in der Synthese eine Quantenausbeute im Bereich des makrokristallinen Materials erreicht werden kann. In diesem Fall wurde die sogenannte α -Methode zur Synthese verwendet.^{65,66} In vorherigen Arbeiten wurde bereits festgestellt, dass bei dieser Methode die Durchmischung von Kernpartikel und Schalenmaterial vergleichsweise gering ist.¹²

1.3 Ziel der Arbeit

Die Synthese von NaSEF₄-Partikeln in Ölsäure und 1-Octadecen (im Folgenden nur Octadecen genannt) erlaubt die Herstellung von Nanokristallen mit sehr schmalen Größenverteilungen. Während das Wachstum der Partikel und die Ursache der schmalen Verteilungen mittlerweile recht gut verstanden sind,⁶⁷ ist die Nukleation der Partikel noch weitgehend unverstanden. Sie ist aber von enormer praktischer Bedeutung, da die Zahl der Partikelkeime, die bei der Nukleation entstehen die finale Partikelgröße bestimmt.

In dieser Arbeit wurde deshalb eine drastisch vereinfachte Synthese entwickelt, welche den Reaktionsablauf soweit vereinfacht, dass er es erlaubt anhand von NaGdF_4 - und NaYF_4 -Partikeln Aussagen über deren Nukleation, auch im Vergleich zwischen Gruppe II und Gruppe III Elementen zu treffen. Es zeigt sich darüber hinaus, dass es in dieser Synthesemethode durch einfache Modifikationen möglich ist, die Größe der Nanopartikel zu verändern. Die unterschiedlichen Ergebnisse mit verschiedenen NaSEF_4 -Partikeln bei identischen Syntheseparametern geben außerdem einen detaillierteren Einblick in das unterschiedliche Nukleationsverhalten der SE-Ionen.

Des Weiteren bietet auch diese Synthese die Möglichkeit, dotierte Nanopartikel für die Aufwärtskonversion zu synthetisieren. Nach der Wahl eines geeigneten Schalenmaterials ist es ferner auch bei diesem Syntheseverfahren möglich, die Fluoreszenz durch Aufwachsen einer Schale zu verbessern.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Theorie der Synthese von eng verteilten Nanopartikel

Die hier vorliegende Synthese von Nanopartikeln basiert auf dem Wachstum durch Anlagerung von Monomeren (also F^- , Na^+ , SE^{3+} als HF bzw. Oleate von Ölsäure/Octadecen) an die Partikeloberflächen. Um dabei Partikel mit einer möglichst schmalen Größenverteilung zu erhalten, müssen drei Bedingungen gegeben sein. Zunächst sollte die Nukleation und das Wachstum voneinander getrennt sein. Dann sollte das Wachstum durch die Anlagerung der Monomere idealerweise eine diffusionskontrollierte Reaktion darstellen und es muss außerdem eine moderate Übersättigung mit Monomeren während des Wachstums vorliegen. Das allgemeine Reaktionsschema hierzu wurde dabei 1950 von LaMer und Dinegar beschrieben.⁶⁸

2.1.1 Phasen der Synthese von Nanopartikeln in Lösung

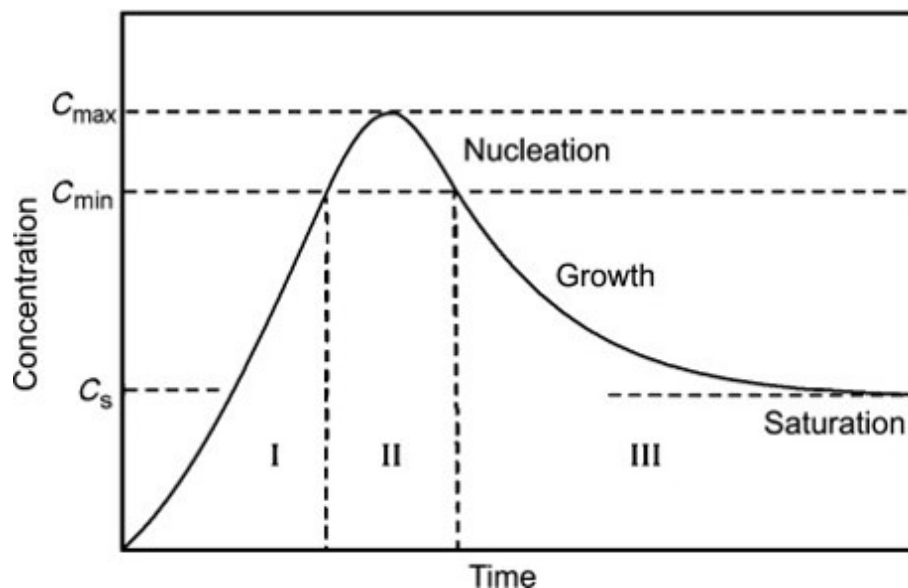


Abbildung 1: Reaktionsschema nach LaMer und Dinegar. Entnommen aus [69]

In der ersten Phase der Reaktion steigt die Konzentration der Monomere durch Zersetzung der Ausgangsverbindungen. Die Konzentration steigt in dieser Phase linear, zum Beispiel linear mit der Zeit. Phase I endet an dem Punkt c_{min} , wobei Phase II beginnt.⁷⁰

In Phase II beginnt die Nukleation. Es entstehen erste Partikelkeime sobald die Konzentration den Wert c_{min} erreicht. Da für die Bildung von Partikelkeimen Monomere verbraucht werden, steigt die Monomerkonzentration in dieser Phase langsamer als vorher. Ab dem Punkt c_{max} werden so viele Keime in so kurzer Zeit gebildet, dass die Monomerkonzentration sinkt, obwohl noch weitere Monomere aus der Ausgangsverbindung freigesetzt werden. Zusätzlich beginnt das Wachstum, indem sich bereits einige Monomere an bereits entstandene Partikelkeime anlagern. Durch beide Prozesse sinkt die Monomerkonzentration wieder bis zum Punkt c_{min} , an dem die dritte Phase beginnt. Nukleation und Wachstum sind "gut getrennt", wenn in Phase II nur wenig Monomer an bereits gebildete Keime angelagert wird. Nur in diesem Fall nämlich unterscheidet sich die Größe der am Ende von Phase II nukleierenden Keime nicht merklich von den am Anfang von Phase II gebildeten und dann bis zum Ende von Phase II gewachsenen Keimen, so dass die Größenverteilung zu Beginn von Phase II schmal ist.⁷⁰

Die dritte Phase beginnt, sobald der Punkt c_{min} erreicht ist. Unterhalb dieses Punktes werden keine neuen Nukleationskeime gebildet. Alle Monomere, die noch vorhanden sind oder noch gebildet werden, lagern sich ausschließlich an die vorhandenen Keime an. Die Monomerkonzentration sinkt asymptotisch bis zum Punkt c_s ab. An diesem Punkt steht der Feststoff mit den Monomeren in Lösung "im Gleichgewicht".⁷⁰

2.1.2 Monomerfreisetzung und Nukleation

Oft ist es für die Anwendung wichtig, welche Größe die Nanopartikel haben. Im hier vorgestellten Reaktionsschema ist der entscheidende Faktor für die Größe die Anzahl der Keime, die gebildet werden. Da in Phase III keine neuen Keime mehr gebildet werden, wird die Anzahl an Keimen in Phase II bestimmt. Je mehr Keime entstehen, desto kleiner wird die finale Partikelgröße. Die finale Anzahl an Keimen ist hauptsächlich abhängig von der Geschwindigkeit der Monomerbildung, wie zum Beispiel Sugimoto gezeigt hat.⁷¹

Im Fall der hier behandelten NaSEF_4 entsteht eine hohe Monomerkonzentration in

hochsiedenden Lösemitteln durch Erhitzen der Ausgangsverbindungen. Diese Ausgangsstoffe können molekulare Vorstufen oder auch kleine kristalline Nanopartikel sein. In dieser Arbeit werden beide Varianten verwendet. Zunächst werden molekulare Vorstufen zersetzt, um kleine Partikel in der kubischen Hochtemperaturphase von NaSEF_4 zu erhalten. Diese werden dann als Vorläuferpartikel, auch Ausgangspartikel genannt, bei 300 °C wieder aufgelöst, um Partikel der thermodynamisch stabileren hexagonalen Phase zu erhalten. Die molekularen Vorstufen werden bei 200 °C zersetzt. Bei dieser Temperatur ist die kubische Phase metastabil und zeigt nur geringe Ostwald-Reifung (siehe Kapitel 2.1.4). Bei 300 °C werden die hexagonalen Partikel erhalten.³

Es sei im Bezug auf diese Arbeit unbedingt erwähnt, dass nicht bekannt ist, ob die hexagonalen Keime bereits zusammen mit einer viel größeren Anzahl kubischer Partikel bei 200 °C gebildet werden oder erst im Zuge des Auflösens der α - NaSEF_4 -Partikel bei 300 °C.

2.1.3 Wachstum und Fokussierung

Lagern sich die Monomere an der Oberfläche der Partikel an, nimmt die Größe der Partikel zu und man spricht vom Wachstum. Die Wachstumsgeschwindigkeit $\frac{dr}{dt}$, also die Änderung des Radius mit der Zeit, ist dabei unter anderem abhängig von der Oberflächenenergie γ , dem Molvolumen V_M , dem Diffusionskoeffizienten der Monomere in Lösung D und der Reaktionskonstante der Anlagerung von Monomeren an das Partikel k und wird durch folgende Gleichung beschrieben:^{71,72}

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

c_0 ist die Monomerkonzentration in Lösung und r_{krit} der sogenannte kritische Radius. Ebenjene Wachstumsgeschwindigkeit kann in zwei Grenzfällen entweder rein diffusionskontrolliert oder kinetisch-kontrolliert sein. Im Fall einer diffusionskontrollierten Reaktion ist der Diffusionskoeffizient D sehr viel kleiner als das Produkt aus Geschwindigkeitskonstante k der Monomieranlagerung und dem Partikelradius r . Somit wird die Wachstumsgeschwindigkeit im Wesentlichen durch die Diffusion der Monomere in Lösung begrenzt und die Gleichung 1 lässt sich vereinfachen und

folgendermaßen ausdrücken:^{70,72}

$$(2) \quad \frac{dr}{dt} = \frac{K_D}{r} \left(\frac{1}{r_{krit}} - \frac{1}{r} \right)$$

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

In dem anderen Grenzfall ist der Diffusionskoeffizient D sehr viel größer als kr . Die Geschwindigkeit des Wachstums hängt hier hauptsächlich von der Geschwindigkeitskonstante k ab, also wie schnell die Monomere sich an das Partikel anlagern. Für diesen Fall lässt sich die Formel folgendermaßen vereinfachen:

$$(3) \quad \frac{dr}{dt} = K_R \left(\frac{1}{r_{krit}} - \frac{1}{r} \right)$$

K_R entspricht hierbei dem Term $\frac{2\gamma c_0 V_M^2 kr}{RT}$

Wird für beide Fälle die Wachstumsgeschwindigkeit bei konstanter hoher Monomerübersättigung in Abhängigkeit vom Radius aufgetragen, entstehen zwei verschiedene Verläufe, wie in Abbildung 2 zu sehen ist.

Im Fall vom diffusionskontrollierten Wachstum (Abbildung 2 links) ist die Wachstumsgeschwindigkeit zunächst negativ bis zum kritischen Partikelradius r_{krit} . Kleine Partikel mit Radien kleiner als r_{krit} lösen sich also bei der gegebenen Monomerkonzentration auf. Oberhalb von r_{krit} ist die Wachstumsgeschwindigkeit stets positiv, d.h. die Größe der Partikel nimmt zu. Die Wachstumskurve zeigt dabei zwei Bereiche: einen mit positiver Steigung und bei größeren Radien einen mit negativer Steigung. Im Bereich positiver Steigung haben größere Partikel in der Verteilung eine höhere Wachstumsgeschwindigkeit als kleine, so dass sich die Verteilung mit dem Partikelwachstum verbreitert. Im Bereich negativer Steigung verhält es sich umgekehrt, sodass die Größenverteilung schmaler wird. Die Standardabweichung der Partikelradien vom Mittelwert nimmt also ab, man spricht von absoluter Fokussierung der Partikelgrößenverteilung.⁷⁰

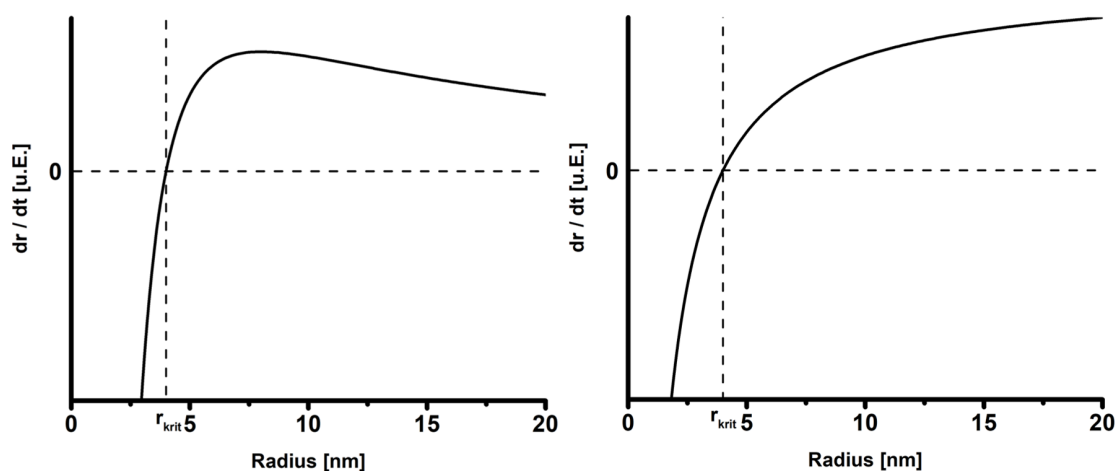


Abbildung 2: Wachstumsgeschwindigkeit sphärischer Partikel in Abhängigkeit vom Partikelradius bei konstanter hoher Monomerübersättigung. Links für diffusionskontrolliertes Wachstum und rechts für kinetisch kontrolliertes Wachstum.

Im Fall vom kinetisch-kontrolliertem Wachstum ist die Wachstumsgeschwindigkeit für Partikelradien $r < r_{krit}$ ebenfalls negativ, d.h. unterhalb des kritischen Radius lösen sich die Partikel auf. Oberhalb des kritischen Radius zeigen die Partikel wieder stets positive Wachstumsgeschwindigkeiten. Im Unterschied zum diffusionskontrollierten Wachstum gibt es allerdings keine dritte Phase in der die Wachstumsgeschwindigkeit eine negative Steigung zeigt. Folglich wachsen für sämtliche Partikelradien die größeren Partikel der Verteilung schneller als die kleinen, so dass sich die Partikelgrößenverteilung stets verbreitert und die Standardabweichung zunimmt. Allerdings verläuft die Wachstumskurve bei großen Partikelradien sehr flach (kleine positive Steigung), gleichzeitig ist dort die Wachstumsgeschwindigkeit $\frac{dr}{dt}$ hoch. Liegt die Partikelgrößenverteilung in diesem Größenbereich, nimmt folglich die mittlere Partikelgröße schneller zu, als die Verbreiterung. Die prozentuale Standardabweichung vom Mittelwert, gegeben durch $\frac{\sigma}{r} = 100\%$ nimmt folglich ab. Man spricht in diesem Fall von relativer Fokussierung.

2.1.4 Ostwald-Reifung

Die in Abbildung 2 gezeigten Wachstumskurven gelten jeweils für eine vorgegebene konstante Monomerkonzentration c in Lösung, bzw. für eine konstante Monomer-

übersättigung S , welche durch

$$(4) \quad S = \frac{c}{c_0^\infty}$$

definiert ist. Dabei ist die Konstante c_0^∞ die Monomerkonzentration, mit der der makrokristalline Feststoff ($r \rightarrow \infty$) im Gleichgewicht steht, d. h. seine Löslichkeit. Kleine Feststoffpartikel haben nach der Gibbs-Thompson-Gleichung

$$(5) \quad c_r = c_\infty \exp\left(\frac{2\gamma V_m}{rRT}\right)$$

eine höhere Löslichkeit als der Makrokristall. Liegt nun am Anfang der Wachstumsreaktion eine hohe Monomerkonzentration c bzw. eine hohe Monomerübersättigung S vor, so ist der kritische Radius

$$(6) \quad r_{krit} = \frac{2\gamma V_m}{RT \ln(S)}$$

klein und die Wachstumskurven in Abbildung 2 sind auf der x-Achse weit nach links verschoben. Dadurch haben sämtliche Partikelgrößen der Verteilung positive Wachstumsgeschwindigkeiten und nehmen unter Größenzunahme Monomer aus der Lösung auf. Folglich sinkt die Monomerkonzentration c und die Übersättigung S , während r_{krit} schnell zunimmt. Mit r_{krit} verschieben sich die Wachstumskurven in Abbildung 2 nach rechts und flachen ab. Da r_{krit} schneller zunimmt als die mittlere Größe der Verteilung, erreicht r_{krit} nach kurzer Zeit den Wert von r und liegt damit unterhalb der Partikelgrößenverteilung des Feststoffs in Lösung.

Ab diesem Zeitpunkt wird das weitere Wachstum als Ostwald-Reifung (im engeren Sinne) bezeichnet: Die Partikel der Verteilung mit Radius $r < r_{krit}$ lösen sich entsprechend Abbildung 2 auf, während die Partikel mit $r > r_{krit}$ entsprechend ihrer positiven Wachstumsgeschwindigkeit in ihrer Größe weiter zunehmen. Ostwald-Reifung führt also zu einer starken Verbreiterung der Partikelgrößenverteilung mit einem Ausläufer nach $r = 0$. Gleichzeitig nimmt r immer weiter zu.

Die Ostwald-Reifung kann gehemmt werden, indem hinreichend niedrige Synthesetemperaturen verwendet werden. Da bei niedrigen Temperaturen die Geschwindigkeitskonstanten vom Lösen und Aufnehmen von Monomeren entsprechend der Arrhenius-Gleichung kleiner werden, kann die Ostwald-Reifung dadurch verlangsamt werden.

2.2 Lumineszenz von Partikeln mit Aufwärtskonversion

Klassische Fluoreszenz zeichnet sich dadurch aus, dass ein fluoreszierendes Material mit kürzerwelligem Licht (z.B. UV-Licht) angeregt wird und dieses Material dann Photonen mit längerer Wellenlänge emittiert (z.B. sichtbares Licht). Es existieren jedoch auch eine Reihe von Prozessen, bei denen längerwellige in kürzerwellige Strahlung umgewandelt wird. Neben dem Prozess der Frequenzverdopplung, bei dem zwei Photonen simultan absorbiert und ein Photon der doppelten Frequenz abgegeben wird, existieren eine Reihe von Prozessen, bei denen die anregenden Photonen nacheinander absorbiert werden und dadurch ein sehr hoher Energiezustand erreicht wird. Alle diese Prozesse erfordern naturgemäß langlebige Energiezustände zwischen dem Grundzustand und dem besagten hoch liegenden Endzustand, eine Voraussetzung, die zum Beispiel viele dreiwertige Lanthanoidionen erfüllen.

Ein erster solcher Prozess ist der im Englischen als excited-state absorption bezeichnete Prozess, bei dem die Substanz mit einem ersten Photon in einen ersten angeregten Energiezustand gebracht und mit einem zweiten Photon anschließend in einen noch höheren. Da die Energiedifferenzen für den ersten und den zweiten Schritt verschieden sind, werden zwei verschiedene Anregungswellenlängen benötigt. Sind zufälligerweise die Energiedifferenzen für beide Schritte gleich genügt eine Anregungswellenlänge und man spricht von Aufwärtskonversion oder im Englischen von "Upconversion". Da fast alle aufwärtskonversionfähigen Materialien geringe Lichtabsorption zeigen, ist eine Variante der "Upconversion" wichtig, die sogenannte "energy-transfer upconversion" oder ETU. Bei diesem Prozess absorbiert ein stark absorbierender Sensibilisator das Anregungslicht. Zwei oder mehr angeregte Sensibilisatoren übertragen ihre Energie dann nacheinander auf den Emitter, der dadurch in einen hoch angeregten Energiezustand gelangt. Ein weiterer Prozess wird Photon Avalanche genannt. Hier führt Kreuzrelaxation dazu, dass ein hoher angeregter in

zwei mittlere angeregte Zustände relaxiert. Diese werden wiederum durch weitere Anregung wieder auf den hohen angeregten Zustand angehoben. Dieser Prozess ist allerdings von geringer Bedeutung für co-dotierte Partikel, wie die in dieser Arbeit untersuchten.

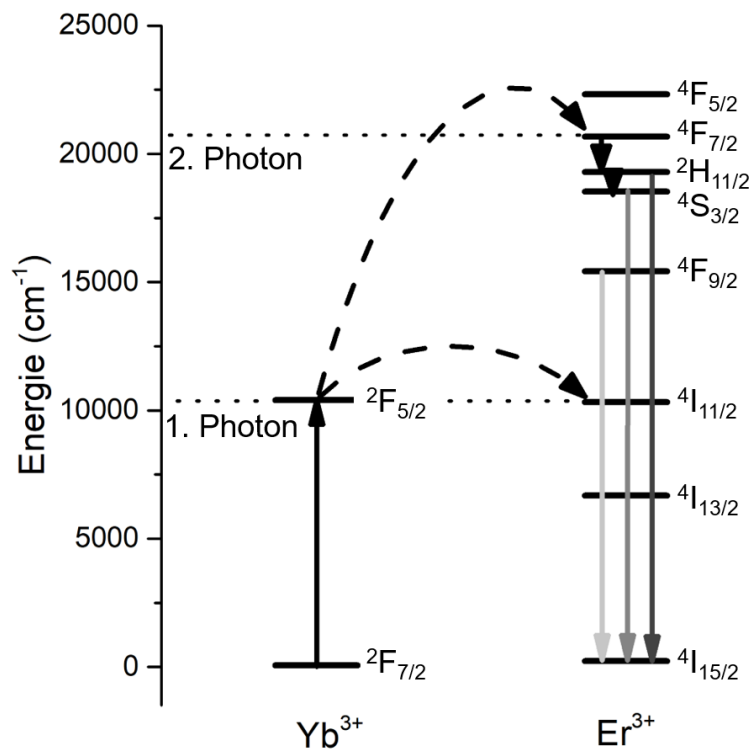


Abbildung 3: Optische Übergänge und Energieübertragung bei Ytterbium- und Erbium-dotierten Materialien nach Anregung mit 980 nm.

Eine bekannte Paarung von Sensibilisator und Aktivator, die den ETU-Prozess zeigt, ist Ytterbium und Erbium. Für diese Paarung gibt es im NaYF_4 -Wirtsgitter zahlreiche Synthesemethoden, auch für entsprechende Nanomaterialien. Außerdem wurde im Hinblick auf die Quantenausbeute bereits gezeigt, dass solche Nanopartikel Quantenausbeuten im Bereich des makrokristallinen Materials zeigen. Wird hier

der Sensibilisator Yb^{3+} mit Licht im nahinfraroten Bereich angeregt (etwa 980 nm), zeigen sich Emissionen von Er^{3+} im sichtbaren Bereich von blauem, grünem und rotem Licht.

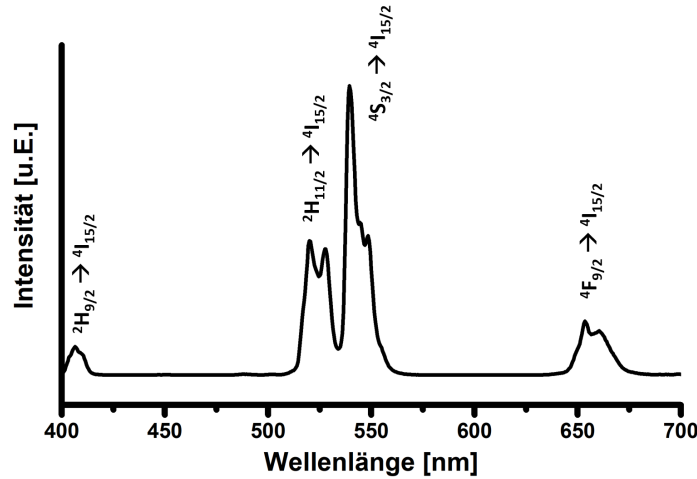


Abbildung 4: Emissionsspektrum von aufwärtskonvertierenden NaGdF_4 dotiert mit Ytterbium und Erbium. Die verschiedenen Emissionen sind den entsprechenden Übergängen des Erbiumions zugeordnet (siehe Abbildung 3).

Nach Anregung durch 980 nm NIR-Strahlung wird ein Elektron im Ytterbiumion vom ${}^2F_{7/2}$ Zustand in den ${}^2F_{5/2}$ angehoben. Deren Energie kann dann auf ein nahes Er^{3+} -Ion übertragen werden, welches dadurch in den ${}^4I_{11/2}$ -Zustand gelangt. Durch Übertragung der Energie eines weiteren angeregten Yb^{3+} -Ions gelangt das Er^{3+} -Ion in den hoch angeregten ${}^4F_{7/2}$ -Zustand. Von dort gelangt das Er^{3+} strahlungslos durch Multiphononenrelaxation in den ${}^2H_{11/2}$ -, ${}^4S_{3/2}$ - oder ${}^4F_{9/2}$ -Zustand (Abbildung 3). Im sichtbaren Bereich emittieren Photonen mit etwa 650 nm aus dem ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ Übergang und mit etwa 520 und 540 nm aus den ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ und ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ Übergänge. Mit geringer Wahrscheinlichkeit kann auch die Energie von drei angeregten Yb^{3+} -Ionen auf ein Er^{3+} -Ion übertragen werden. Dies führt zur Emission von blauem Licht durch den Übergang ${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (siehe Abbildung 4).

3 Synthese- und Analysemethoden

3.1 Analysemethoden

3.1.1 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie (kurz XRD, abgeleitet vom englischen X-ray diffraction) wird genutzt, um in dieser Arbeit die Kristallstruktur der hergestellten nanokristallinen Materialien zu identifizieren.

Die Messungen wurden an einem Empyrean 2 Röntgenpulverdiffraktometer der Firma Panalytical durchgeführt. Der größte Teil der Proben wurde mit 40 Minuten langen Messungen mit einer Schrittweite von $0,026^\circ 2\theta$ untersucht, wobei eine 4 mm Maske, ein $1/8^\circ$ Divergenzspalt, ein Anti-Streu-Spalt von $1/2^\circ$ am einfallenden Strahl und $1/4^\circ$ am gebeugten Strahl und jeweils ein $0,04$ rad Soller-Spalt auf beiden Seiten des Strahls verwendet wurden.

Bei der Untersuchung von verschiedenen NaSEF_4 mit unterschiedlichen SE-Ionen wird deutlich sichtbar, dass die Pulverdiffraktogramme der Materialien unterschiedliche Signalintensitäten aufweisen. So zeigt ein Röntgendiffraktogramm von NaYF_4 in der kubischen α -Phase viel höhere Intensitäten und damit auch ein höheres Signal-zu-Rausch-Verhältnis im Vergleich zu NaGdF_4 in der kubischen α -Phase. Dieser Effekt hängt von der eingesetzten Röntgenquelle ab. In unserem Fall enthielt die Röntgenquelle eine Kupferkathode und emittiert Röntgenstrahlung von etwa 8 keV. In diesem Bereich ist die Röntgenabsorption von Gadolinium sehr hoch im Vergleich zu Yttrium oder Ytterbium. Die Absorption der Probe reduziert die Intensität der gebeugten Röntgenstrahlung und damit die Intensität der Reflexe im Diffraktogramm. Um NaGdF_4 -Röntgendiffraktogramme besserer Qualität zu erhalten, wurden ausgewählte Messungen mit angepassten Einstellungen durchgeführt. Die Integrationszeit pro Messpunkt wurde erhöht, was die Messzeit auf etwa 4 Stunden erhöhte und der Spalt auf der Seite des gebeugten Strahls wurde von $1/4^\circ$ auf $1/2^\circ$ geöffnet. Die Messungen zeigen mit diesen Einstellungen ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis.

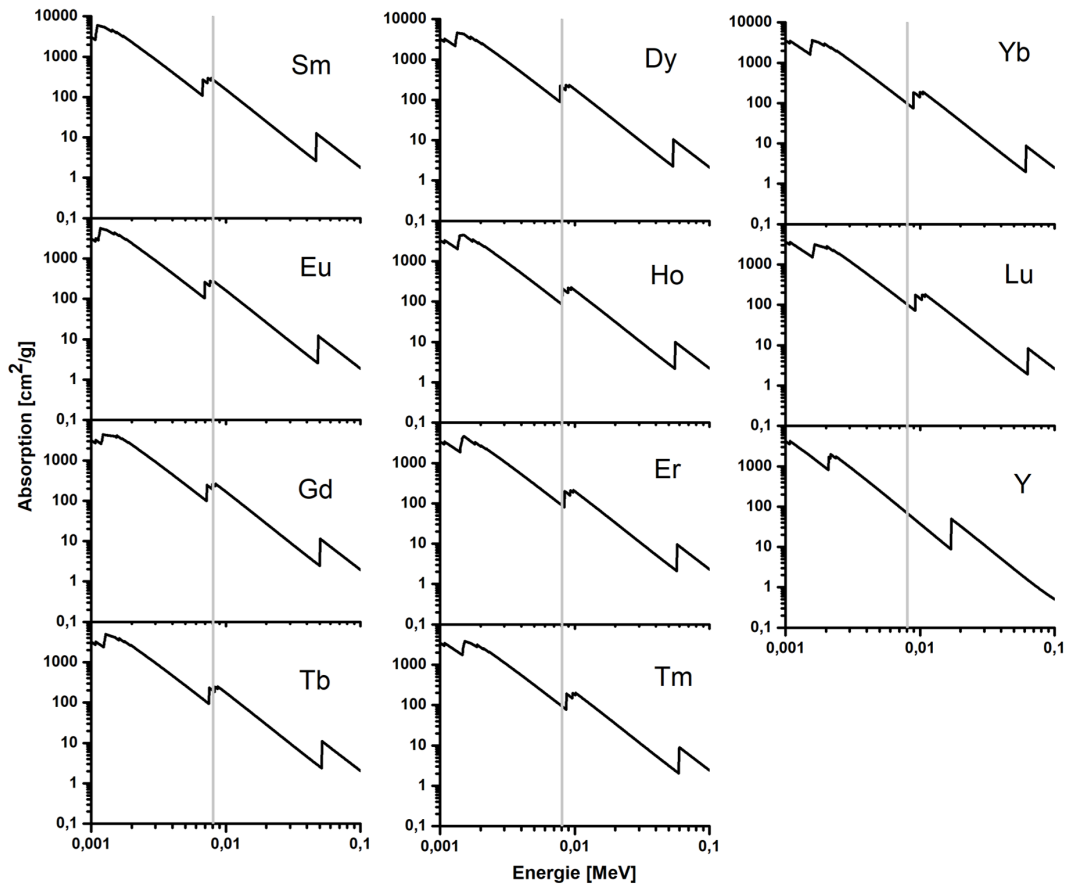


Abbildung 5: Röntgenabsorption von verschiedenen NaSEF₄-Materialien. Die graue Linie zeigt die Energie der für die Diffraktogramme verwendeten Cu K_α Strahlung.

Neben der schlechten Signalqualität erschwert die unterschiedliche Röntgenabsorption der seltenen Erden die Auswertung von Diffraktogrammen die mehrere Phasen mit unterschiedlichen Seltenen Erden enthalten. Insbesondere konnten in diesen Fällen die Phasenanteile nicht sicher bestimmt werden.

3.1.2 Transmissionselektronenmikroskopie

Ein Transmissionselektronenmikroskop (TEM) wird verwendet um hochauflösende Aufnahmen von Nanopartikeln zu machen. Um diese Aufnahmen anzufertigen wurden Hexanlösungen der Partikel mit einer Konzentration von etwa 0,5 Gew.% auf einem mit Kohlenstoff bedampften Kupfernetz (TEM-Grid) eingetrocknet.

TEM-Aufnahmen erlauben es, sowohl die Größe als auch die Morphologie der Partikel zu bestimmen. Neben sphärischen Partikeln (ohne bevorzugte Wachstumsrichtung) kommen auch Plättchen (bevorzugte Wachstumsrichtung in a- bzw. b-Achse) oder Stäbchen (bevorzugte Wachstumsrichtung in der c-Achse) vor. Die Größen sphärischer Partikel werden mit der Software Pebbles automatisch anhand des Kontrastes ausgezählt. Die Größe von Partikeln mit bevorzugter Wachstumsrichtung wurde mit der Software ImageJ händisch entlang der beiden Hauptachsen bestimmt.

Die Aufnahmen wurden an einem JEM-2100 bzw. an einem JEM-2100Plus von der Firma Jeol gemacht. Die Kathode besteht aus LnB_6 und die Bilder werden im Fall vom JEM-2100 mit einer CCD-Kamera bzw. im Fall vom JEM-2100Plus mit einer CMOS-Kamera und 200 kV Beschleunigungsspannung aufgenommen.

3.1.3 Fluoreszenzspektroskopie

Alle in dieser Arbeit gemessenen Spektren wurden mit einem Fluorolog 3-22 Fluoreszenzspektrometer der Firma Jobin Yvon (Horiba) in Verbindung mit einem Sekundärelektronenvervielfacher R13456P der Firma Hamamatsu und einem 968 nm Dauerstrich-Diodenlaser der Firma Changchun New Industries aufgenommen. Die Leistung des Lasers betrug je nach Messung 2 oder 4 W, welche auf einer bestrahlten Fläche von $1,7 \text{ cm}^2$ etwa $1,18$ bzw. $2,35 \text{ W/cm}^2$ entsprechen. Der Spalt vor dem Detektor wurde auf $0,1$ bzw. 1 nm geöffnet. Die Schrittweite der Messdaten betrug 1 bzw. $0,5 \text{ nm}$ und die Integrationszeit pro Schritt 1 bzw. $0,5$ Sekunden. Alle

Messungen wurden am Feststoff durchgeführt.

3.2 Synthesemethoden

3.2.1 Synthese der wasserfreien Acetate

Die Synthese der wasserfreien Acetate erfolgte nach der Vorschrift von Homann et al.⁶⁵ 75 mmol SE-Oxid (außer Tb_4O_7) werden in einen Dreihalskolben mit 300 ml Wasser und 300 ml Eisessig gegeben. Das Gemisch wird unter Rühren auf 105 °C erhitzt und je nach Element zwischen 4 und 16 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nachdem die Lösung mindestens eine halbe Stunde klar ist, wird die Lösung auf 50 °C abgekühlt und Rückstände werden mithilfe einer D4-Fritte und einer Saugflasche abgetrennt. Die Lösung wird in einen Einhalskolben überführt und das Lösungsmittel wird an einem Rotationsverdampfer bei 60 °C schrittweise bis 0 mbar abgezogen. Der Feststoff wird jedoch nicht getrocknet, sondern die Apparatur wird wieder belüftet, kurz bevor der letzte Rest der Flüssigkeit vollständig abgezogen wurde. Es werden weitere 200 ml Eisessig dazu gegeben und der Feststoff wird am Rotationsverdampfer mit Tropfenfänger bei 60 °C ohne Vakuum anzulegen suspendiert. Die Suspension wird in einen Dreihalskolben überführt. In einen Tropftrichter mit Druckausgleichsrohr werden 100 ml Essigsäureanhydrid gefüllt. Der Tropftrichter wird auf den Dreihalskolben montiert und mit einem Stopfen versehen, der nicht fixiert wird. Der Temperaturregler wird auf 120 °C eingestellt und die Suspension unter Stickstoffatmosphäre aufgeheizt. Die Temperatur der Suspension wird bei unter 118 °C verharren, da die Suspension unter Rückfluss kocht. Nachdem das Essigsäureanhydrid zur Suspension zügig zugetropft wurde, steigt die Temperatur über 120 °C. Falls dies nicht eintritt, wird noch mehr Essigsäureanhydrid verwendet. Danach verbleibt die Lösung zwei Stunden bei 120 °C. Nachdem die Suspension auf 40 °C abgekühlt wurde, wird sie in einen Einhalskolben überführt. Am Rotationsverdampfer mit Tropfenfänger wird das Vakuum bei 80 °C mit Tropfenfänger schrittweise auf 0 mbar abgesenkt und die Flüssigkeit abgezogen, bis ein trockener Feststoff entsteht. Bei einigen Acetaten ist es notwendig, das Produkt etwas zu zerkleinern und erneut zu trocknen. Das Produkt wird möglichst luftdicht aufbewahrt.

Da sich Tb_4O_7 nicht in einem Essigsäure-Wasser-Gemisch löst, muss im Fall von Terbium eine Syntheseroute über $TbCl_3 \cdot 6H_2O$ genommen werden. 100 mmol Chlorid werden zunächst in 100 ml destilliertem Wasser gelöst. Dann werden 43 ml Ammoniakwasser dazugegeben, um einen pH-Wert von 10 zu erreichen. Dadurch fällt

TbOH aus, welches dann dekantiert wird. Der Niederschlag wird viermal nacheinander mit 200 ml Wasser gewaschen und anschließend jeweils fünf Minuten bei 3260 g zentrifugiert. Der Niederschlag wird dann in 150 ml Wasser und 150 ml Essigsäure gelöst und es kann mit der oben beschriebenen Synthese fortgefahen werden.

3.2.2 Synthese von kleinen NaSEF₄-Partikeln aus den SE-Acetaten und NaF

In einem 100 ml Dreihalskolben werden insgesamt 5 mmol Seltenerdacetat in 25 ml Ölsäure und 25 ml Octadecen gelöst. Aus der Lösung wird bei 100 °C etwa eine Stunde lang das Gas entfernt, welches aus Essigsäure und Verunreinigungen des Lösungsmittels entsteht, bis die Gasentwicklung stoppt. Danach wird die Lösung unter Stickstoffatmosphäre kurz auf 300 °C aufgeheizt und wieder auf 100 °C abgekühlt. Die Lösung wird bei 100 °C weiter evakuiert, bis die Gasentwicklung erneut stoppt. Nun wird mit N₂ belüftet, eine definierte Menge Natriumfluorid dazu gegeben und drei Mal hintereinander im Wechsel kurz Vakuum und Stickstoff angelegt. Im Anschluss wird die Lösung unter Stickstoffatmosphäre auf 200 °C aufgeheizt. Nach einer Stunde bei 200 °C wird der Ansatz auf mindestens 80 °C abgekühlt, danach mit 50 ml Ethanol versetzt und eine Minute bei 3260 g zentrifugiert. Der Überstand wird verworfen, der Niederschlag in etwa 20 ml Hexan gelöst und erneut eine Minute lang zentrifugiert. Der Überstand wird in ein neues Gefäß überführt und mit 20 ml Ethanol gefällt. Die Suspension wird eine Minute lang bei 3260 g zentrifugiert. Der erhaltene Überstand wird verworfen und das Produkt über Nacht an Raumluft getrocknet.

In einigen Fällen kann es dazu kommen, dass das Produkt nach dem Waschen nicht als Feststoff vorliegt. In diesem Fall wird die obere Phase vorsichtig abdekantiert und die untere Phase wird mit etwa 5 ml Ethanol versetzt und erneut zentrifugiert.

Für Partikel deren Lumineszenz untersucht wurde, wurde das Lösemittel etwa 20 Minuten bei 100 °C evakuiert bis keine Gasentwicklung mehr zu sehen war, bevor die Acetate hinzugegeben wurden. Einige weitere Änderungen, die in der Synthese eingeführt wurden, um die Nukleation zu untersuchen, sind an den entsprechenden Stellen im Kapitel 4 angegeben.

3.2.3 Phasenumwandlung von kubischen NaSEF₄-Partikeln

In einem 25 ml Dreihalskolben werden 2,5 mmol der nach Kapitel 3.2.2 hergestellten kleinen Partikel (zzgl. des organischen Anteils von 40-50% abhängig vom Material) in 5 ml Ölsäure und 5 ml Octadecen gelöst und unter Vakuum auf 100 °C aufgeheizt. Nach etwa einer Stunde, nachdem die Gasentwicklung gestoppt hat und eine klare Lösung entstanden ist, wird die Lösung unter Stickstoffatmosphäre auf 300 °C aufgeheizt und dort für eine spezifische Zeit belassen. Nachdem die Lösung auf mindestens 80 °C abgekühlt ist, wird sie mit 10 ml Ethanol versetzt und für eine Minute bei 3260 g zentrifugiert. Der Überstand wird verworfen, der Niederschlag in etwa 15 ml Hexan gelöst und die Lösung wieder für eine Minute bei 3260 g zentrifugiert. Der erhaltene Überstand wird in ein neues Gefäß überführt, mit 15 ml Ethanol versetzt und erneut eine Minute lang bei 3260 g zentrifugiert. Der Überstand wird wieder verworfen. Soll der Feststoff aus Nanokristallen später wieder zum Beispiel in Hexan gelöst werden, darf es nicht vollständig getrocknet werden.

3.2.4 Synthese von kleinen NaGdF₄- und NaYF₄-Partikeln als Schalenmaterial

Für die Synthese von kleinen NaGdF₄- und NaYF₄-Partikeln als Ausgangsstoff für Schalenmaterial zur Umhüllung von Nanopartikeln werden zunächst 75 ml Ölsäure und 75 ml Octadecen in einem Dreihalskolben unter Vakuum auf 100 °C aufgeheizt. Nachdem die Gasentwicklung stoppt, werden 15 mmol Yttriumacetat bzw. Gadoliniumacetat dazugegeben. Die Lösung wird bei 100 °C etwa eine Stunde lang evakuiert bis die Gasentwicklung stoppt. Danach wird die Lösung unter Stickstoffatmosphäre kurz auf 300 °C aufgeheizt und wieder auf 100 °C abgekühlt. Die Lösung wird weiter evakuiert, bis die Gasentwicklung erneut stoppt. Nun werden 90 mmol Natriumfluorid dazu gegeben und drei Mal hintereinander im Wechsel kurz Vakuum und Stickstoff angelegt. Die weiteren Schritte erfolgen wie in Kapitel 3.2.2 beschrieben.

3.2.5 Synthese von Kern-Schale-Partikeln

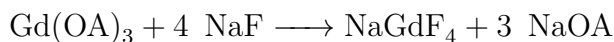
Zur Synthese von Kern-Schale-Partikeln werden 0,5 mmol der Kernpartikel (zzgl. des organischen Anteils von 10-20%) und 3,5 mmol des Schalenmaterials (zzgl. des organischen Anteils von 40-50%) in 8 ml Ölsäure und 8 ml Octadecen bei 100 °C unter Vakuum gelöst. Nachdem die Gasentwicklung gestoppt hat wird die Lösung

unter Stickstoffatmosphäre auf 300 °C aufgeheizt und verweilt dort für eine spezifische Zeit. Sobald die Lösung wieder auf mindestens 60 °C abgekühlt ist, werden 16 ml Ethanol dazugegeben und die Suspension eine Minute bei 3260 g zentrifugiert. Der Überstand wird verworfen, der Niederschlag wird in etwa 20 ml Hexan gelöst und erneut für eine Minute bei 3260 g zentrifugiert. Der Überstand wird in ein neues Gefäß überführt und dort mit 20 ml Ethanol versetzt. Nachdem die Suspension erneut bei 3260 g zentrifugiert wurde, wird der Überstand wieder verworfen. Der Feststoff aus Nanopartikeln sollte nicht getrocknet werden, wenn er zum Beispiel wieder in Hexan gelöst werden soll.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Nukleation von NaSEF₄-Partikeln

Um neue Erkenntnisse über die Nukleation von NaSEF₄-Nanopartikeln zu erhalten, muss die Synthese auf das simpelste Prinzip reduziert werden. Eine relativ simple Methode zur Herstellung von NaSEF₄ ist die Umsetzung von Seltenerd-Oleat (kurz: SE(OA)₃) und pulverförmigem Natriumfluorid in Ölsäure und Octadecen. Im Fall von SE = Gd findet also folgende Reaktion statt:



Es wird ein Überschuss von NaF verwendet, um die Bildung von NaGdF₄ gegenüber GdF₃ zu bevorzugen.¹⁵ Es ist bekannt, dass diese Reaktion nach einer Stunde bei 200 °C zu kubischem α-NaGdF₄ führt,¹⁶. Allerdings wurde in dieser Arbeit als Ausgangsmaterial statt Gadoliniumoleat wasserfreies Gadolinium-Acetat verwendet, welches zunächst in Ölsäure und Octadecen gelöst wird und sich so zu Gd(OA)₃ umwandelt. Auch in diesem Fall entstehen zunächst kleine α-Partikel, wie aus dem Röntgendiffraktogramm in Abbildung 6 zu entnehmen ist.

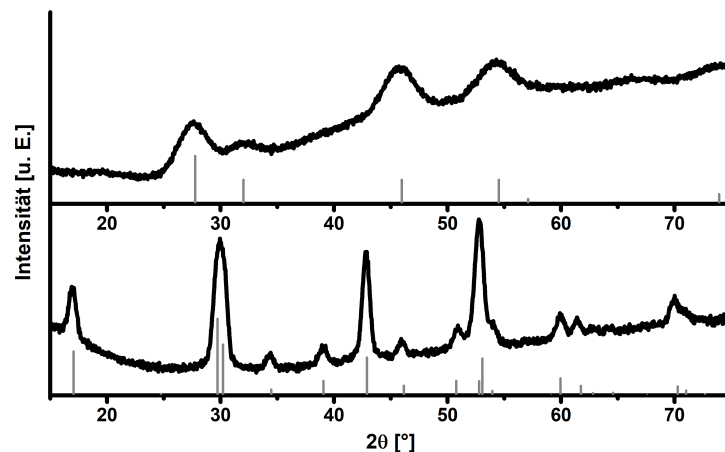


Abbildung 6: Röntgendiffraktogramme von NaGdF₄. Oben: NaGdF₄ hergestellt mit unbehandeltem NaF bei 200°C in Ölsäure und Octadecen. Die Ankerlinien zeigen die Referenzkarte für α-NaGdF₄ (ICSD-Nr: 027-0698). Unten: NaGdF₄ bei 300°C umgewandelt. Die Ankerlinien zeigen die Referenzkarte von β-NaGdF₄ (pdf-Nr: 98-042-4380).

Auf den TEM-Bildern in Abbildung 7 ist zu sehen, dass die Partikel etwa 3 nm

groß sind. Die gewaschenen und getrockneten Partikel können wieder in Ölsäure und Octadecen gelöst werden. Werden die Partikel nach dem Entgasen für 15 Minuten unter Stickstoffatmosphäre auf 300 °C aufgeheizt, so wird im Röntgendiffraktogramm deutlich, dass sich die Kristallstruktur der Partikel zur hexagonalen β -Phase geändert hat. Die deutlich schmalere Reflexe zeigen außerdem, dass die Partikel größer sind, als die vorherigen Partikel. Die TEM-Bilder in Abbildung 7 bestätigen das und zeigen einen mittleren Durchmesser von etwa 14 nm.

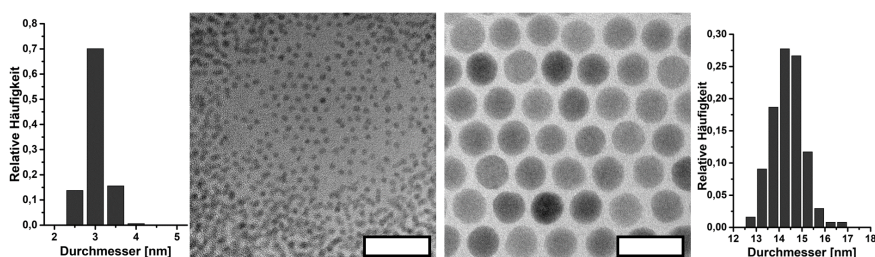


Abbildung 7: TEM-Bilder von NaGdF_4 . Links: α - NaGdF_4 hergestellt mit unbehandeltem NaF bei 200 °C in Ölsäure und Octadecen. Rechts: β - NaGdF_4 umgewandelt aus α - NaGdF_4 bei 300 °C. Die Skaleneinheiten entsprechen 20 nm.

Im nächsten Schritt wurde das handelsübliche NaF -Pulver durch gefriergetrocknetes NaF ersetzt. Dazu wird das handelsübliche NaF zunächst in Wasser gelöst. Leere Rundkolben werden in flüssigem Stickstoff abgekühlt und die wässrige Lösung wird mit Pipetten tropfenweise in die auf -197 °C gekühlten Kolben gegeben. Die Kolben werden dann zügig an einen Gefriertrockner angeschlossen und die gefrorenen Lösungen über Nacht unter Vakuum gefriergetrocknet. Nach dem Gefrieretrocknen liegt das NaF nach wie vor in der kubischen Phase vor, wie an dem Vergleich mit der Referenzkarte in Abbildung 8 zu erkennen ist. In der Detailmessung des Peaks bei $39^\circ 2\theta$ (Abbildung 9) ist zu sehen, dass die Röntgenreflexe nach dem Gefrieretrocknen deutlich breiter sind, als bei dem unbehandelten NaF . Daraus lässt sich schließen, dass die Kristalle des gefriergetrockneten NaF kleiner sind, als die des handelsüblichen. Die geringe Breite der XRD-Reflexe des letzteren zeigt, dass es sich um makrokristallines Material handelt.

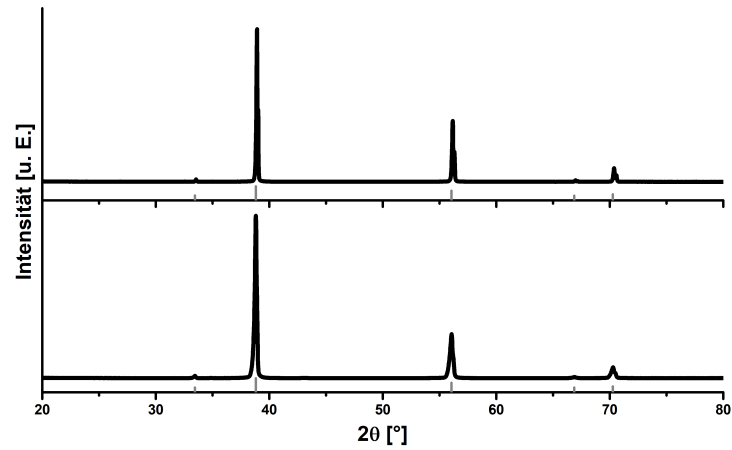


Abbildung 8: Röntgendiffraktogramme von handelsüblichem NaF (oben) und gefriergetrocknetem (unten). Die Ankerlinien zeigen die Referenzkarte von kubischem NaF (pdf-Nummer: 98-005-3821).

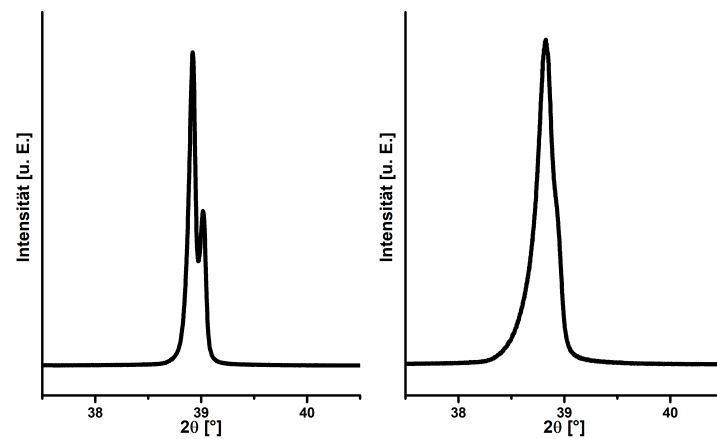


Abbildung 9: Detailaufnahme der Röntgendiffraktogramme von handelsüblichem NaF (links) und gefriergetrocknetem NaF (rechts).

Wird dieses gefriergetrocknete NaF nun statt des handelsüblichen, makrokristallinen NaF in der Synthese verwendet, zeigt sich im XRD in Abbildung 10, dass bereits bei 200 °C hexagonale β -Partikel entstehen. Die TEM-Bilder in Abbildung 11 zeigen, dass diese Partikel im Gegensatz zu den NaGdF_4 -Partikeln, die aus den α -Partikeln bei 300 °C entstanden sind, viel kleiner sind. Mit etwa 3 nm sind sie ähnlich groß, wie die kubischen α -Partikel, die mit makrokristallinem NaF bei dieser Reaktion entstehen.

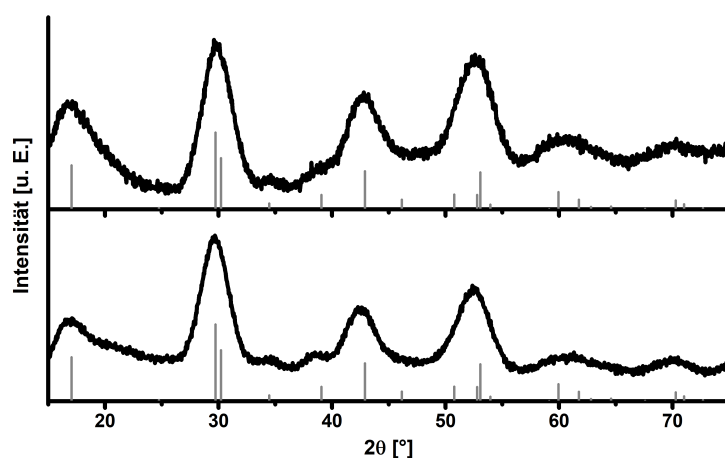


Abbildung 10: Röntgendiffraktogramme von NaGdF_4 hergestellt bei 200 °C mit gefriergetrocknetem NaF (oben) und mit einem großen Überschuss an handelsüblichem, makrokristallinem NaF (unten). Die Ankerlinien zeigen die Referenzkarte von β - NaGdF_4 (pdf-Nummer: 98-042-4380).

Gadolinium wurde von Mai et al. als Lanthanoid der Gruppe II eingeordnet. Um zu prüfen, welchen Einfluss NaF auf die Synthese von NaSEF_4 -Partikeln der Gruppe III Lanthanoide hat, wurden ebenjene Versuche mit Yttrium durchgeführt. Wird bei der Synthese bei 200 °C makrokristallines NaF verwendet, zeigt sich im Röntgendiffraktogramm in Abbildung 12, dass zunächst kubische α -Partikel entstehen, die man ebenfalls bei 300 °C in die hexagonale β -Phase umwandeln kann. Allerdings ist erst nach 5 Stunden Syntheszeit das α - NaYF_4 vollständig in die β -Phase umgewandelt worden. Im Vergleich zu NaGdF_4 zeigt sich in den TEM-Bildern in Abbildung 15, dass die β -Partikel mit Abmessungen von 466 x 311 nm um ein Vielfaches größer sind als die nahezu identisch hergestellten β - NaGdF_4 -Partikel. Wenn jetzt statt des

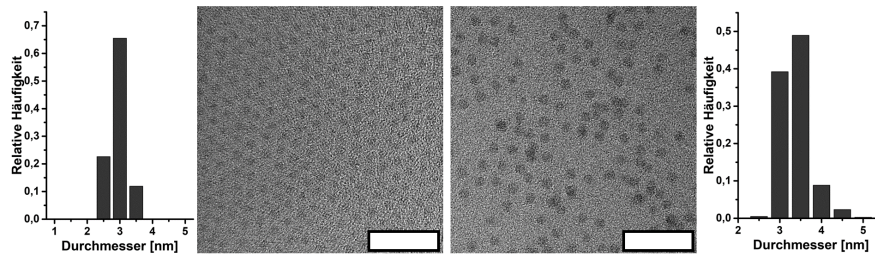


Abbildung 11: TEM-Bilder mit dazugehörigen Größenverteilungen von NaGdF₄ hergestellt bei 200 °C mit gefriergetrocknetem NaF (links) und mit einem großen Überschuss an NaF (rechts). Die Skalenbalken entsprechen 20 nm.

makrokristallinen NaF gefriergetrocknetes NaF eingesetzt wird, wird aus Abbildung 13 ersichtlich, dass hier, im Gegensatz zum NaGdF₄ bei 200 °C zuerst kubisches α -Material entsteht. Wird dieses α -Material bei 300 °C umgewandelt, entsteht wieder β -NaYF₄. Nun ist die Umwandlungszeit mit einer Stunde deutlich kürzer und die Partikel sind mit Abmessungen von etwa 36 x 50 nm deutlich kleiner als NaYF₄, dessen kubisches Vorläufermaterial mit makrokristallinem NaF hergestellt wurde (Abbildung 15).

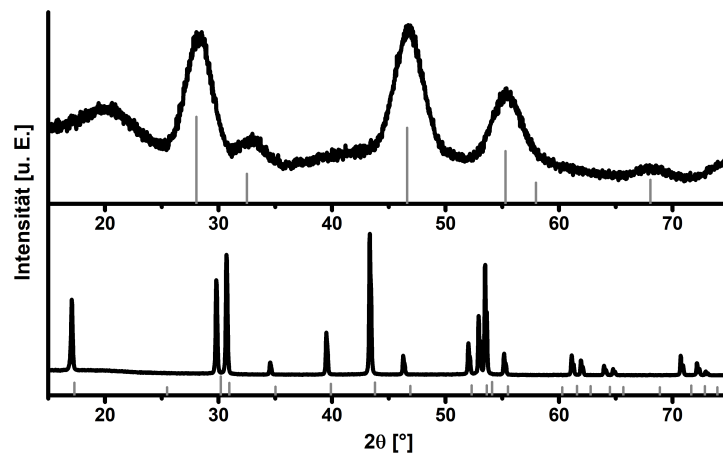


Abbildung 12: Röntgendiffraktogramme von NaYF₄. Oben: NaYF₄ hergestellt mit unbehandeltem NaF bei 200 °C in Ölsäure und Octadecen. Die Ankerlinien zeigen die Referenzkarte für α -NaYF₄ (pdf-Nr: 98-007-7100). Unten: NaYF₄ bei 300 °C umgewandelt. Die Ankerlinien zeigen die Referenzkarte von β -NaYF₄ (pdf-Nr: 98-005-1916).

Außerdem hat sich die Morphologie der Partikel geändert. Die aus dem makrokristallinen NaF hergestellten Partikel sind plättchenförmig mit einer kürzeren c-Achse im Vergleich zur a- bzw. b-Achse. Im Gegensatz dazu zeigen die Partikel aus dem gefriergetrocknetem NaF eine Stäbchenform mit einer kürzeren a- bzw. b-Achse im Vergleich zur c-Achse.

Doch was ist nun die Ursache der unterschiedlichen Größen der finalen Partikel, bzw. im Fall von Gadolinium sogar der unterschiedlichen Kristallstruktur nach der Synthese bei 200 °C? Die Röntgendiffraktogramme in Abbildung 9 zeigen, dass das NaF nach dem Gefrier Trocknen aus kleineren Kristallen besteht. Da kleine Kristalle ein größeres Oberfläche-zu-Volume-Verhältnis aufweisen als große Kristalle, ist die Gesamtoberfläche größer, wenn gefriergetrocknetes NaF verwendet wird. Falls dies der relevante Parameter ist, sollte stattdessen ein großer Überschuss an makrokristallinem NaF verwendet werden können. Um dies zu prüfen, wurden die Versuche noch einmal mit der 10-fachen Menge an makrokristallinem NaF durchgeführt.

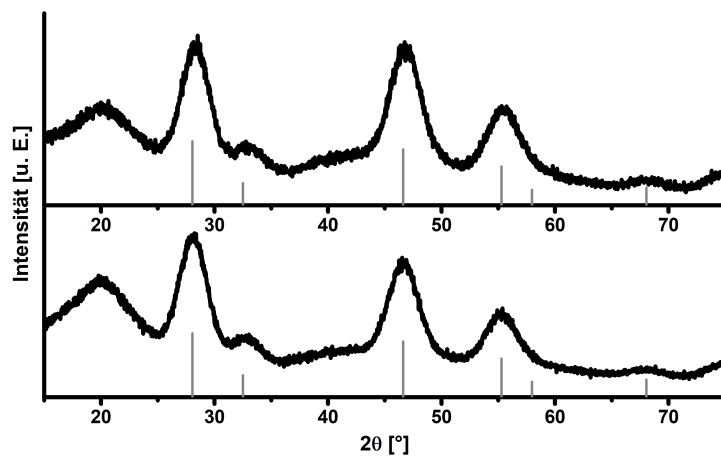


Abbildung 13: Röntgendiffraktogramme von NaYF_4 . Oben: NaYF_4 hergestellt mit gefriergetrocknetem NaF bei 200 °C in Ölsäure und Octadecen. Unten: NaYF_4 hergestellt mit großem Überschuss von NaF bei 200 °C in Ölsäure und Octadecen. Die Ankerlinien oben und unten zeigen die Referenzkarte von $\alpha\text{-NaYF}_4$ (pdf-Nr: 98-007-7100).

In Abbildung 10 unten ist das Diffraktogramm vom Ergebnis der Synthese bei 200 °C mit einem Verhältnis von 1 zu 60 von $\text{Gd}(\text{OA})_3$ zu makrokristallinem NaF zu

sehen. Im direkten Vergleich zur Synthese mit dem gefriergetrocknetem NaF wird hier deutlich, dass einerseits die Kristallstruktur gleich ist und der hexagonalen β -Phase entspricht und andererseits auch die Größe der Partikel ähnlich sein muss. Das TEM-Bild, zusammen mit dem Histogramm in Abbildung 10 bestätigen, dass die mit hohem NaF-Überschuss hergestellten Partikel mit einem mittleren Durchmesser von $3 \text{ nm} \pm 8,6\%$ ähnlich groß sind, wie die β -NaGdF₄-Partikel aus dem gefriergetrocknetem NaF mit einem mittleren Durchmesser von $2,9 \text{ nm} \pm 9,3\%$. Ähnlich verhält es sich im Fall von NaYF₄. Wird hier ein großer Überschuss (1:60) an makrokristallinem NaF verwendet, entstehen zunächst bei 200 °C wieder kleine α -Partikel (Abbildung 13), deren Röntgendiffraktogramm vergleichbar mit dem Produkt ist, welches mit gefriergetrocknetem NaF im Verhältnis 1:6 erhalten wurde. Wird dieses α -Material bei 300 °C umgewandelt, entstehen, wie bei der Verwendung von gefriergetrocknetem NaF im Verhältnis 1:6, hexagonale Stäbchen, die dem β -NaYF₄ aus

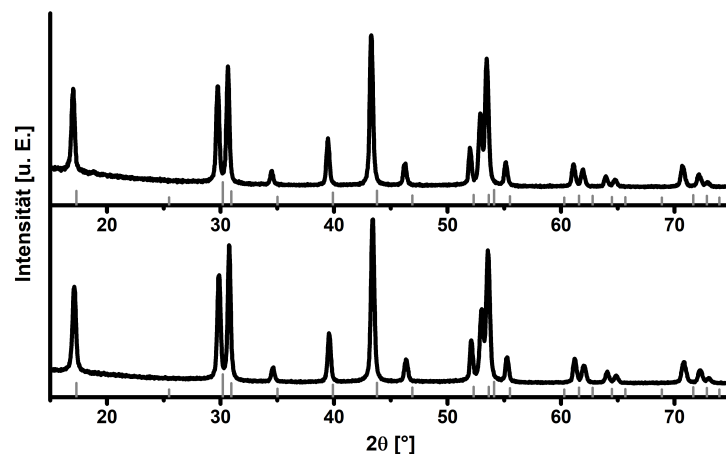


Abbildung 14: Röntgendiffraktogramme von NaYF₄. Oben: NaYF₄ bei 300 °C umgewandelt aus dem α -Material, welches hergestellt wurde mit gefriergetrocknetem NaF bei 200 °C in Ölsäure und Octadecen. Unten: NaYF₄ bei 300 °C umgewandelt aus dem α -Material, welches hergestellt wurde mit großem Überschuss von NaF bei 200 °C in Ölsäure und Octadecen. Die Ankerlinien oben und unten zeigen die Referenzkarte von β -NaYF₄ (pdf-Nr: 98-005-1916).

dem gefriergetrockneten NaF sowohl hinsichtlich des Röntgendiffraktogramms (Abbildung 14), als auch der TEM-Bilder (Abbildung 15) extrem ähnlich sehen. Auch die Abmessungen der Partikel sind mit $35,7 \text{ nm} \pm 9,3\%$ x $49 \text{ nm} \pm 5,4\%$ nahezu identisch. Dies bestätigt die Vermutung, dass die Gesamtoberfläche des NaF der für die Keimbildung entscheidende Parameter ist.

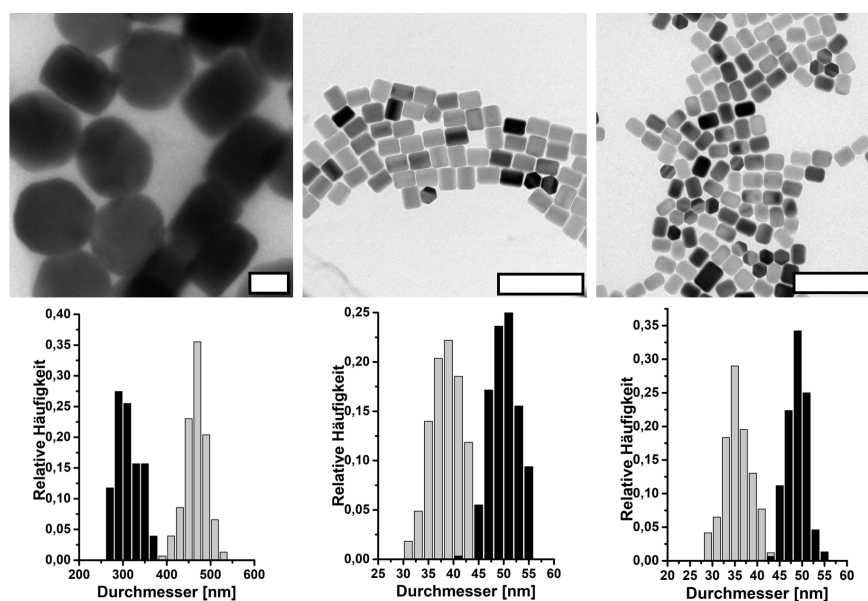


Abbildung 15: TEM-Bilder von NaYF_4 . Links: β -Partikel umgewandelt aus α - NaYF_4 hergestellt mit unbehandeltem NaF. Mitte: β -Partikel umgewandelt aus α - NaYF_4 hergestellt mit gefriergetrocknetem NaF. Rechts: β -Partikel umgewandelt aus α - NaYF_4 hergestellt mit großem Überschuss an NaF. Die hellgraue Verteilung zeigt jeweils die a-bzw. b-Achse, die schwarze Verteilung c-Achse. Die Skalenbalken betragen 200 nm.

Im Anschluss wurde deshalb versucht, NaF-Pulver mit noch kleinerer Partikelgröße herzustellen, als es das durch Gefriertrocknung hergestellte NaF aufweist. Dazu wurden 9 g Na-Oleat unter Rühren über Nacht in 180 ml Methanol gelöst und getrennt davon 1 g NH_4F in 60 ml Methanol. Wenn nun die methanolische NH_4F -Lösung in die methanolische Na-Oleat-Lösung gegeben wird, fällt sofort ein weißer Niederschlag an NaF aus. Dieser Niederschlag kann nun durch Zentrifugieren weitestgehend vom Lösemittel getrennt werden. Das Röntgendiffraktogramm des NaF

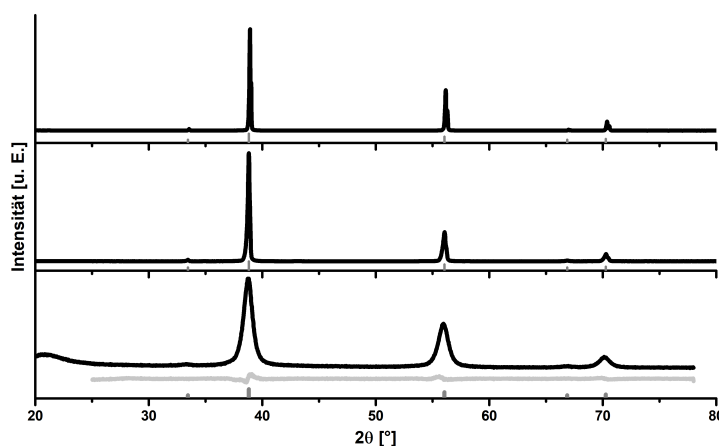


Abbildung 16: Röntgendiffraktogramme der drei verschiedenen NaF-Pulver. Handelsübliches NaF (oben), gefriergetrocknetes NaF (Mitte) und frisch aus methanolischem Na-Oleat- und NH_4F -Lösung gefälltes NaF (unten). Die Ankerlinien zeigen die Referenzkarte von kubischem NaF (pdf-Nummer: 98-005-3821). Die hellgraue Linie zeigt das Residuum des Diffraktogramms und der Rietveld-Anpassung.

zeigt im Vergleich mit dem makrokristallinen NaF und dem gefriergetrockneten NaF noch deutlich breitere Röntgenreflexe (Abbildung 16) und besteht somit aus noch kleineren Kristalliten. Eine Rietveld-Anpassung des Röntgendiffraktogramms ergab eine Kristallitgröße von etwa 7-8 nm. Der auch von kleinen α - NaSEF_4 -Partikeln bekannte, breite Reflex bei 20° 2θ deutet auf eine Stabilisierung der kleinen Partikel durch Oleat hin.

Wird dieses sehr kleine NaF mit $\text{Y}(\text{OA})_3$ im Verhältnis 6:1 in der Synthese eingesetzt, erhält man bei 200°C , wie in Abbildung 17 zu sehen, die üblichen, kleinen Partikel der kubischen NaYF_4 -Phase. Nachdem diese Partikel bei 300°C in Ölsäure/Octadecen vollständig umgewandelt wurden, erhält man hexagonale Partikel, also β - NaYF_4 . Die TEM-Bilder in Abbildung 18 zeigen diese Partikel. Mit einer mittleren Größe von $26,8 \text{ nm} \pm 7,8\%$ x $46,4 \text{ nm} \pm 4,1\%$ sind diese Partikel etwas kleiner im Vergleich zu den Partikeln, die mit dem gefriergetrockneten NaF hergestellt wurden und eine mittlere Größe von etwa $36 \text{ nm} \times 50 \text{ nm}$ zeigen. Gemessen an der sehr geringen Kristallitgröße des NaF von nur 7-8 nm, ist der Größenunterschied

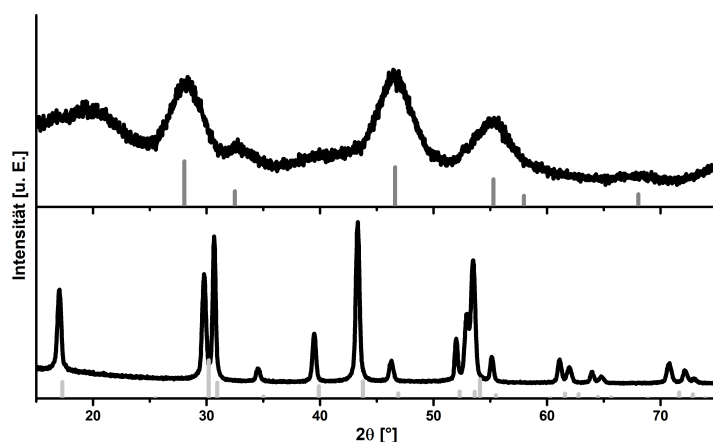


Abbildung 17: Oben: Röntgendiffraktogramm der Partikel, welche bei 200 °C mit frisch aus methanolischen Lösungen gefälltem NaF synthetisiert wurden. Die Ankerlinien zeigen die Referenzkarte von α - NaYF_4 (pdf-Nr: 98-007-7100). Unten: Röntgendiffraktogramme der daraus bei 300 °C umgewandelten Partikel. Die Ankerlinien zeigen die Referenzkarte von β - NaYF_4 (pdf-Nr: 98-005-1916).

zwischen den finalen NaYF_4 -Partikeln jedoch nur gering. Da das durch Fällung hergestellte NaF-Pulver bereits bei Raumtemperatur ein langsames Wachstum (unter Verschmälerung der Röntgenreflexe) zeigt, wurden keine weiteren Versuche unternommen die Kristallitgröße vom NaF weiter zu verringern.

Alle diese Ergebnisse lassen zunächst den Schluss zu, dass tatsächlich die verfügbare Oberfläche vom eingesetzten NaF der relevante Parameter ist, der die Nukleation von Partikeln der β -Phase entscheidend beeinflusst. Bemerkenswert ist dabei, dass in allen Fällen die Synthesebedingungen (NaF-Oberfläche) im ersten Schritt der Synthese, d.h. der Reaktion von NaF mit Seltenerdoleat bei 200 °C zu Partikeln der α -Phase, bestimmen, wie viele Partikel der β -Phase im zweiten Schritt der Synthese, d.h. der Umwandlung der kleinen kubischen Partikel zu hexagonalen Partikeln bei 300 °C, gebildet werden. Offenbar wird die Anzahl der gebildeten Keime bereits im ersten Schritt der Synthese festgelegt. Ähnliches wurde auch bei anderen Syntheseverfahren für NaSEF_4 -Partikel bereits beobachtet. Es existieren drei Erklärungsansätze, die mit den hier gemachten Beobachtungen im Einklang stehen.

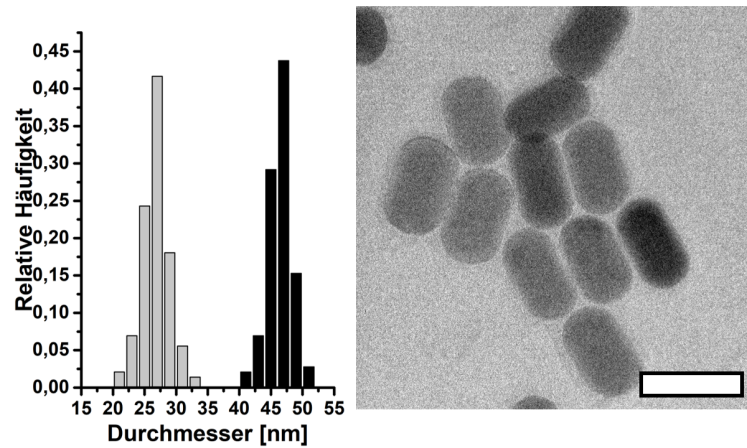


Abbildung 18: TEM-Bild und Größenverteilung von NaYF₄-Partikeln umgewandelt aus α -NaYF₄, welches mit frisch aus methanolischen Lösungen gefälltem NaF bei 200 °C synthetisiert wurde. Der Skalenbalken beträgt 50 nm.

Im ersten Erklärungsansatz wird davon ausgegangen, dass niemals reine α -Partikel entstehen, sondern dass bereits in der Synthese bei 200 °C immer einige hexagonale β -Partikel entstehen. Beim Aufheizen auf 300 °C lösen sich dann die kubischen α -Partikel komplett auf und die dabei freigesetzten Monomere wachsen auf die hexagonalen β -Partikel auf.¹⁵ Im Falle von NaYF₄ muss dabei die Anzahl der hexagonalen Partikel allerdings so gering sein, dass sie -wie beobachtet- nicht im XRD messbar sind. Geht man davon aus, dass ein kleiner β -Keim, wie alle anderen bei 200 °C synthetisierten Partikel, eine Größe von 3 nm hat und durch Aufwachsen der aufgelösten α -Partikel eine Größe von 35 nm x 49 nm, bzw. eine Größe 466 nm x 311 nm erreicht, lässt sich ein Faktor der Zunahme der Größe von etwa 3000 bzw. 3.000.000 berechnen. Da auch die Größe der kubischen Partikel etwa 3 nm entspricht, müssen in der Synthese pro hexagonalem Partikelkeim 3000 bzw. 3.000.000 kubische Partikel vorliegen. Ein Anteil von 0,03% bzw. 0,00003% hexagonaler Phase wäre im XRD für den Fall von NaYF₄ nicht nachweisbar. Selbst im Fall von NaGdF₄, entspricht die finale Größe von 12 nm einer Volumenzunahme um einen Faktor 98. Folglich würde "nur" etwa 1% des Produkts nach 200 °C aus hexagonalem Material bestehen und wären damit auch nicht im XRD nachweisbar.

Im zweiten Nukleations-Szenario wird davon ausgegangen, dass im ersten Schritt bei 200 °C ausschließlich α -Partikel entstehen. Allerdings bestimmt hier die Verfügbarkeit von Natrium- und Fluoridionen die Zusammensetzung der Partikel. Dies ist deshalb möglich, weil es sich bei der kubischen Phase um eine feste Lösung handelt, deren Zusammensetzung $\text{Na}_x\text{YF}_{3+x}$ zwischen $x=1$ und $x=0,59$ variieren kann.^{3,25} Wenn NaF mit großer Oberfläche in der Synthese verwendet wird, werden NaF-reiche α -Partikel gebildet. Von diesem kubischen Material werden im zweiten Schritt bei 300 °C Monomere abgespalten, aus denen die hexagonalen Keime nukleieren. Je reicher die kubische Phase an NaF ist, desto eher entspricht sie der Zusammensetzung der hexagonalen Phase und desto mehr Keime werden gebildet, die dann, wie oben beschrieben, viele, kleine Partikel ergeben.

Im dritten Fall wird ebenfalls angenommen, dass sich im ersten Schritt der Synthese bei 200 °C ausschließlich α -Partikel bilden. Hier ist aber die Oberflächenenergie von der Menge der verfügbaren Natrium- und Fluoridionen abhängig. Wenn die α -Partikel nun im zweiten Schritt auf 300 °C aufgeheizt werden, wachsen diese Partikel durch Ostwald-Reifung so lange, bis sie eine kritische Größe erreichen. Nach Erreichen dieser kritischen Größe ändert sich dann die Kristallstruktur des Partikels von kubisch zu hexagonal. Die kritische Größe wird dabei durch die Oberflächenenergie bestimmt.⁷³

Leider lassen die Ergebnisse dieser Arbeit keine Entscheidung zu Gunsten zu einer der drei Theorien erfolgen zu. Die Ergebnisse lassen aber vermuten, dass durch schrittweise Variation der NaF-Oberfläche in der Synthese eine gezielte Kontrolle der finalen Partikelgröße möglich sein sollte.

4.1.1 Größenkontrollierte Synthese von NaSEF₄-Nanopartikeln

Die Ergebnisse aus Kapitel 4.1 legen eine einfache Art der Größenkontrolle nahe. Die Nukleation von Keimen der β -Phase wird bevorzugt, je mehr NaF zur Synthese gegeben wird, also sollten Nanopartikel durch Variation des SE/NaF-Verhältnisses zwischen 1:6 und 1:60 in verschiedenen Größen synthetisiert werden können. Zunächst wurden dazu kleine NaGdF₄-Ausgangspartikel mit Gd-Oleat und den aus Tabelle 1 zu entnehmenden Mengen an NaF bei 200 °C synthetisiert. Diese Partikel werden anschließend bei 300 °C zu den finalen Partikeln umgewandelt. Abhängig von der eingesetzten Menge an NaF ändert sich dabei die Umwandlungszeit, je mehr NaF eingesetzt wird, desto kürzer die Umwandlungszeit. In Abbildung 19 sind oben auf der linken Seite die Röntgendiffraktogramme der im ersten Schritt bei 200 °C hergestellten Partikel abgebildet. Im Vergleich mit den Referenzkarten wird deutlich, dass bis zu einem Gd-zu-NaF-Verhältnis von 1:15 kubisches α -Material entsteht, bei größeren Verhältnissen entsteht bereits bei 200 °C hexagonales β -NaGdF₄. Die große Breite der Röntgenreflexe zeigt, dass die Partikelgröße wieder im Bereich zwischen 2 und 4 nm liegt, analog zu den im vorherigen Kapitel beschriebenen Synthesen bei 200 °C. Da ab dem Verhältnis 1:30 bereits bei 200 °C β -Phase erhalten werden, kann man nach Erhitzen auf 300 °C keine Änderung im Röntgendiffraktogramm feststellen, weswegen dieser Schritt als nicht notwendig angesehen werden kann. In den TEM-Bildern und Größenverteilungen wird klar, dass der Durchmesser der Partikel mit steigender NaF Menge im ersten Schritt der Synthese sukzessiv kleiner wird. Zu den Größen von 14,4 nm \pm 4,8% (1:6) und 3,4 nm \pm 9,2% (1:60) sind außerdem Partikel mit dem Durchmesser 10,9 nm \pm 4,3% (1:10) 8,7 nm \pm 3,8% (1:15) und 4,2 nm \pm 9% (1:30) synthetisiert worden.

Tabelle 1: Übersicht über NaF-Mengen bei der Synthese der Ausgangspartikel bei 200 °C sowie Umwandlungszeiten bei 300 °C für die Synthese der finalen NaGdF₄-Partikel. Die Einwaage bezieht sich auf jeweils 5 mmol Gd.

Verhältnis Gd zu NaF	Einwaage NaF	Umwandlungszeit
1:6	1,26 g	50 min
1:10	2,1 g	40 min
1:15	3,15 g	25 min
1:30	6,3 g	(1 min)
1:60	12,6 g	-

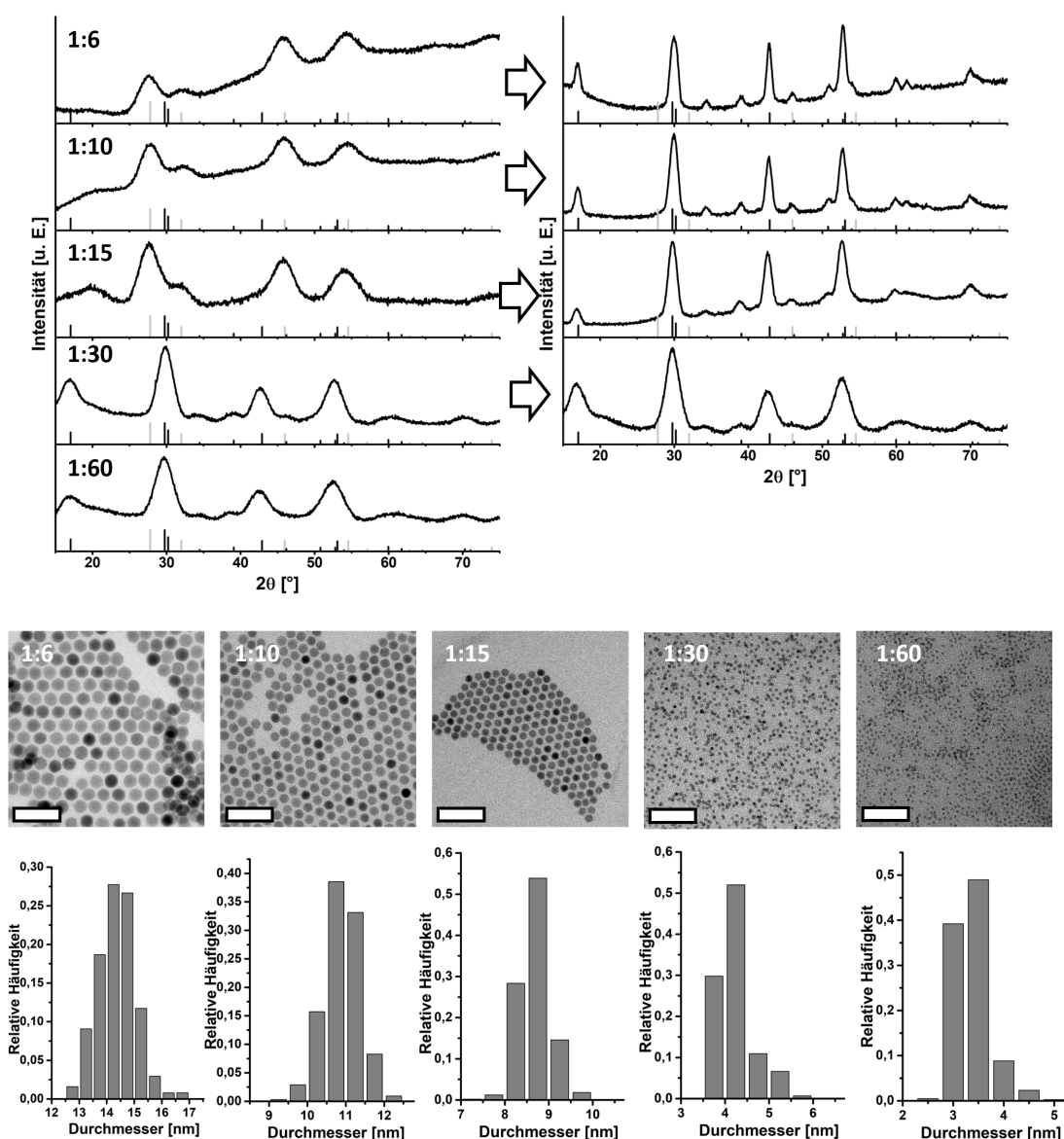


Abbildung 19: Übersicht über die mit verschiedenen Mengen NaF hergestellten NaGdF_4 -Nanopartikel. Oben: Röntgendiffraktogramme der Vorläuferpartikel (links) und der finalen Partikel (rechts) mit Ankerlinien der Referenzkarten von α - NaGdF_4 in grau (ICSD-Nr: 027-0698) und β - NaGdF_4 in schwarz (pdf-Nummer: 98-042-4380). Unten: TEM-Bilder und dazugehörige Größenverteilungen der finalen Partikel. In den TEM-Bildern ist jeweils das Gd/NaF-Verhältnis angegeben, die Skalenbalken entsprechen 50 nm. Die Partikelgröße sinkt systematisch mit steigender NaF-Menge.

Im Fall von NaYF_4 ist es wenig überraschend festzustellen, dass bei Variation des Y:NaF-Verhältnisses in der Synthese bei 200 °C in allen Fällen zunächst kleine Partikel (2-4 nm) des rein kubischen α -Materials entstehen (Abbildung 20). Nach der Umwandlung bei 300 °C lässt sich in allen Röntgendiffraktogrammen ausschließlich die hexagonale β -Phase identifizieren. Die Halbwertsbreite der Diffraktogramme ist in allen Fällen extrem schmal und untereinander kaum zu unterscheiden. Auffällig ist außerdem die extrem lange Umwandlungszeit, die aus Tabelle 2 zu entnehmen ist. Sie deutet schon auf eine im Vergleich zu NaGdF_4 viel geringere Anzahl von Keimen der β -Phase hin (siehe oben). Auf den TEM-Bildern ist zu sehen, dass alle Partikel bevorzugte Wachstumsrichtungen haben. Während fast alle Partikel zu Plättchen gewachsen sind, die eine kürzere c-Achse im Vergleich zur a-Achse haben, sind lediglich die Partikel, deren kubisches Ausgangsmaterial mit dem 60-fachen NaF-zu-Y-Verhältnis hergestellt wurden, stäbchenförmig mit einer kürzeren a-Achse ($37,8 \text{ nm} \pm 9,3\% \times 49 \text{ nm} \pm 5,4\%$) im Vergleich zur c-Achse. Mit schrittweise reduziertem NaF-Gehalt ergeben sich Größen von $114 \text{ nm} \pm 9,1\% \times 92,9 \text{ nm} \pm 12\%$ (1:30), $220 \text{ nm} \pm 5,5\% \times 142 \text{ nm} \pm 8\%$ (1:15), $485 \text{ nm} \pm 5,8\% \times 268 \text{ nm} \pm 12\%$ (1:10) und $466 \text{ nm} \pm 5,4\% \times 311 \text{ nm} \pm 9,2\%$ (1:6). Dies zeigt, dass auch hier die Größe bzw. das Partikelvolumen sukzessive kleiner wird, je mehr NaF in der Synthese der kubischen Vorstufe verwendet wird.

Tabelle 2: Übersicht über NaF-Mengen bei der Synthese der Ausgangspartikel bei 200 °C sowie Umwandlungszeiten bei 300 °C für die Synthese der finalen NaYF_4 -Partikel. Die Einwaage bezieht sich auf jeweils 5 mmol Yttrium.

Verhältnis Y zu NaF	Einwaage NaF	Umwandlungszeit
1:6	1,26 g	5 h
1:10	2,1 g	4 h
1:15	3,15 g	2 h 50 min
1:30	6,3 g	90 min
1:60	12,6 g	1 h

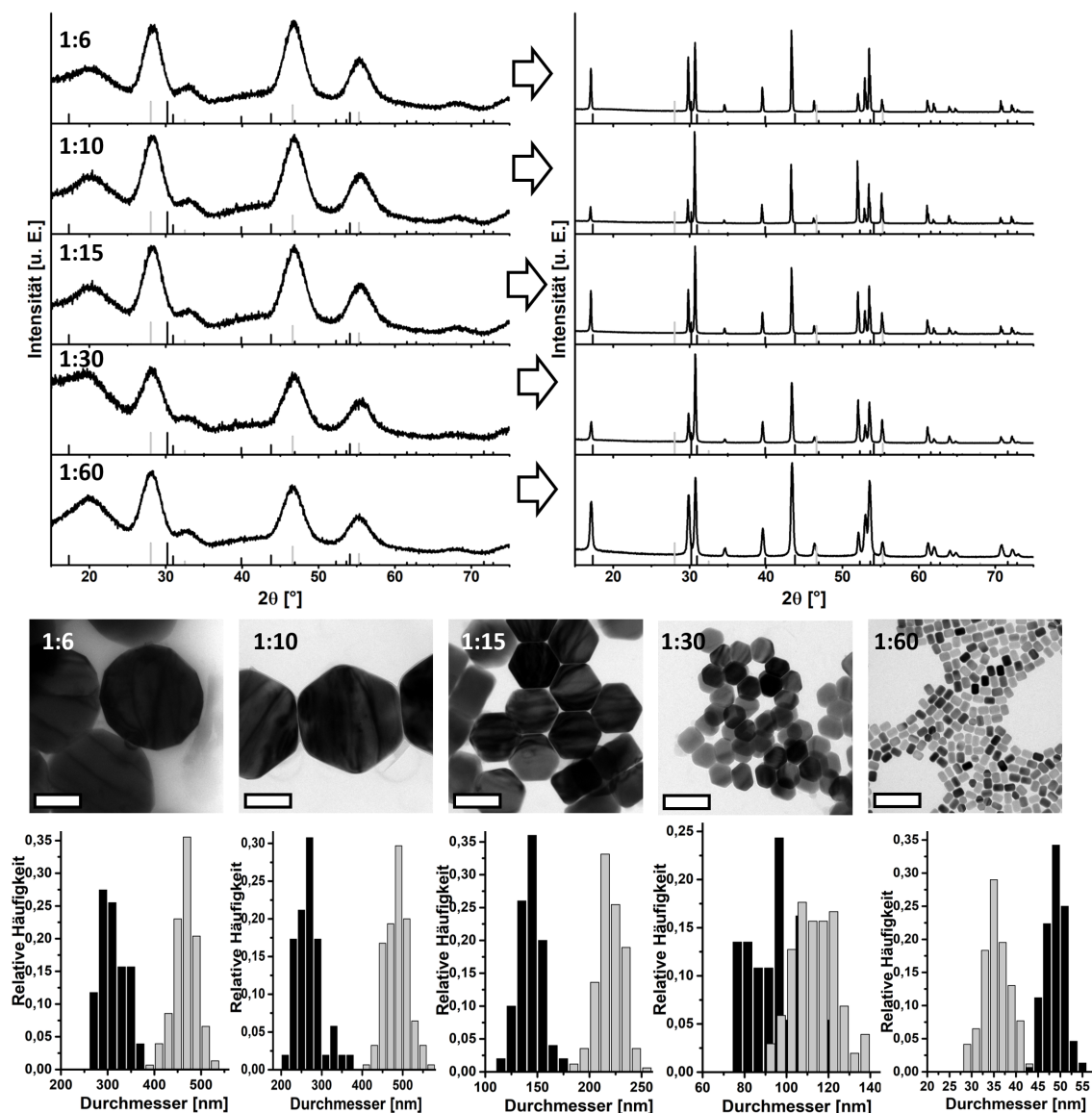


Abbildung 20: Übersicht über die mit unterschiedlichen NaF-Mengen hergestellten NaYF_4 -Nanopartikel. Oben: Röntgendiffraktogramme der Vorläuferpartikel (links) und der finalen Partikel (rechts) mit Ankerlinien der Referenzkarten von $\alpha\text{-NaYF}_4$ in grau (pdf-Nr: 98-007-7100) und $\beta\text{-NaYF}_4$ in schwarz (pdf-Nummer: 98-005-4380). Unten: TEM-Bilder und dazugehörige Größenverteilungen der finalen Partikel. In den TEM-Bildern ist jeweils das Y/NaF-Verhältnis angegeben, die Skalenbalken entsprechen 200 nm. Die Partikelgröße sinkt systematisch mit steigender NaF-Menge.

Für Anwendungen interessanter sind allerdings dotierte, optisch aktive Partikel. Da die hier hergestellten NaYF₄-Partikel für die meisten Anwendungen deutlich zu groß sind, wird NaGdF₄ als Wirtsgitter gewählt. Zur Dotierung werden jeweils 20% Gadolinium durch Ytterbium ersetzt und jeweils 2% Gadolinium durch Erbium. Sowohl Ytterbium als auch Erbium sind Lanthanoide der Gruppe III und sollten sich dadurch in der Synthese ähnlich wie Yttrium verhalten. Das bestätigen die Röntgenpulverdiffraktogramme in Abbildung 21. Mit zunehmendem NaF-Gehalt in der Synthese zeigt sich, analog zu den Ergebnissen des undotierten NaGdF₄, dass bereits bei 200 °C in großen Mengen β -Material entsteht, allerdings sind meist auch Reflexe vom α -Material zu sehen. Tabelle 3 zeigt, dass bei Dotierung sämtliche Umwandlungszeiten etwas länger sind als ohne Dotierung (verglichen mit Tabelle 1). Dies deutet bereits darauf hin, dass etwas weniger Keime gebildet wurden, Tatsächlich sind bereits nach der Umwandlung bei 300 °C in den Röntgendiffraktogrammen große Unterschiede in der Halbwertsbreite zu sehen, was darauf hindeutet, dass die Partikel einen weiten Größenbereich abdecken. Die TEM-Bilder belegen diese Vermutung. Die größten Partikel sind plättchenförmig und mit Abmessungen von 47,6 nm \pm 6,5% x 28 nm \pm 8,3% bedeutend größer als die undotierten 3 nm großen NaGdF₄-Partikel, deren Vorläuferpartikel mit der gleichen Menge NaF hergestellt wurden. Mit erhöhtem Einsatz von NaF in der Synthese der Vorläuferpartikel, entstehen nach der Umwandlung bei 300 °C Partikelgrößen von 25,6 nm \pm 6,5% (1:10), 19,4 nm \pm 6,6% (1:15), 7 nm \pm 6% (1:30) und 5,9 nm \pm 7,4% (1:60). Dieses Spektrum deckt einen großen Bereich an Größen ab und macht diese Partikel somit brauchbar für viele verschiedene Anwendungen.

Tabelle 3: Übersicht über NaF-Mengen bei der Synthese der Ausgangspartikel bei 200 °C sowie Umwandlungszeiten bei 300 °C für die Synthese der finalen dotierten Partikel. Die Einwaage bezieht sich auf jeweils 5 mmol Seltene Erden.

Verhältnis SE zu NaF	Einwaage NaF	Umwandlungszeit
1:6	1,26 g	60 min
1:10	2,1 g	45 min
1:15	3,15 g	30 min
1:30	6,3 g	20 min
1:60	12,6 g	8 min

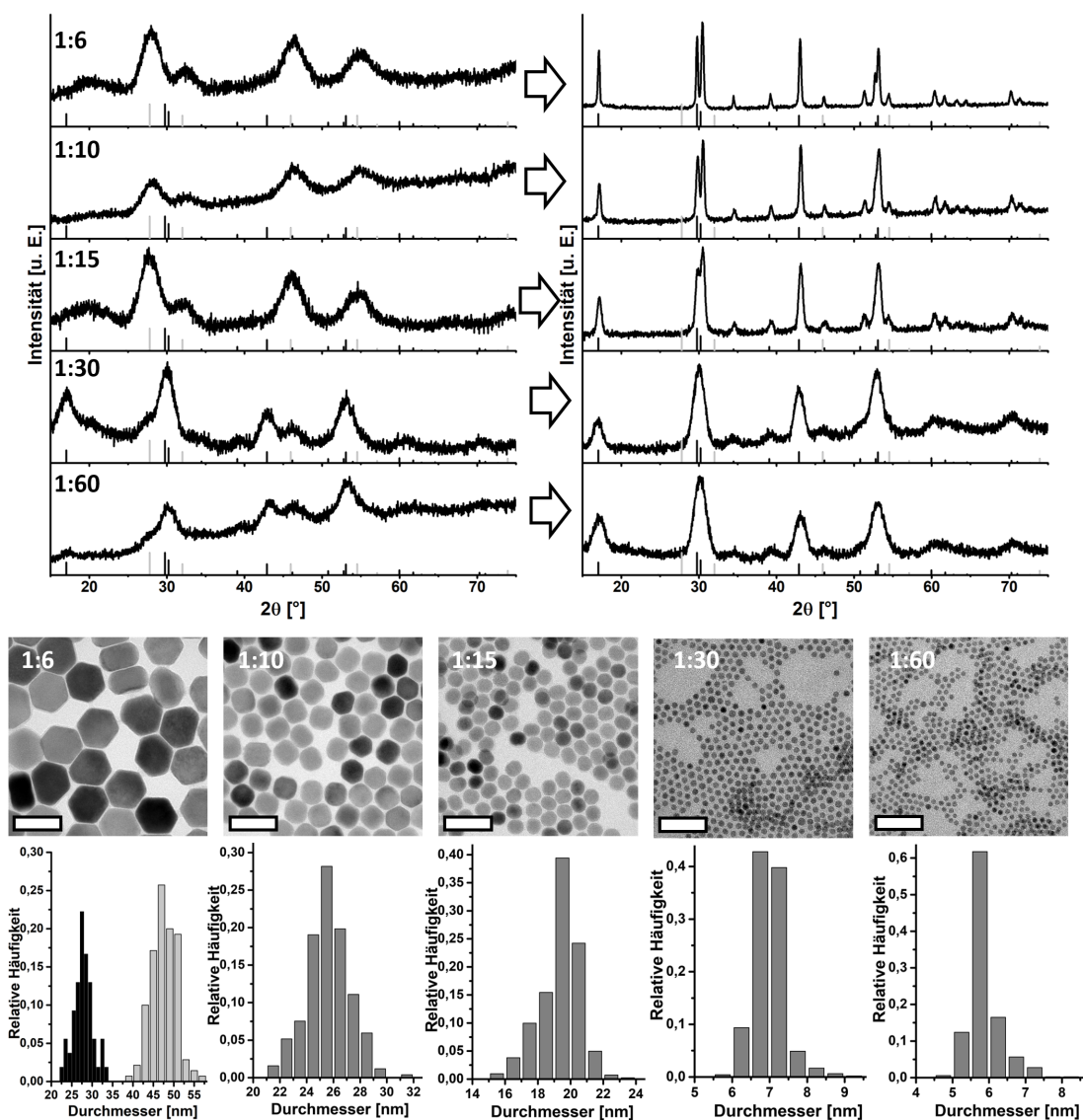


Abbildung 21: Übersicht über die mit unterschiedlichen NaF-Mengen hergestellten dotierten NaGdF_4 -Nanopartikel. Oben: Röntgendiffraktogramme der Vorläuferpartikel (links) und der finalen Partikel (rechts) mit Ankerlinien der Referenzkarten von α - NaGdF_4 in grau (ICSD-Nr: 027-0698) und β - NaGdF_4 in schwarz (pdf-Nummer: 98-042-4380). Unten: TEM-Bilder und dazugehörige Größenverteilungen der finalen Partikel. In den TEM-Bildern ist jeweils das Gd/NaF-Verhältnis angegeben, die Skalenbalken entsprechen 50 nm. Die Partikelgröße sinkt systematisch mit steigender NaF-Menge.

Wie in der Einleitung beschrieben, zeigen mit Yb^{3+} und Er^{3+} dotierte NaGdF_4 -Partikel "Upconversion-Lumineszenz", d.h. Anregung im nahinfraroten Spektralbereich führt zur Emission im Sichtbaren. Deshalb wurden diese dotierten Partikel nun mit einem Laser mit 968 nm Anregungswellenlänge und einer Leistungsdichte von $2,35 \text{ W/cm}^2$ angeregt. In Abbildung 22 sind alle Emissionsspektren der verschiedenen Partikel zu sehen. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Größe der Partikel einen direkten Einfluss auf die Emissionsintensität hat. Die Spektren der drei kleineren Partikel zeigen im Vergleich zu den anderen Spektren kaum Signal. Abbildung 23 zeigt noch einmal die Emission der drei kleineren Partikel. In dieser vergrößerten Darstellung wird sichtbar, dass die typische Emission von Erbium auch hier zu beobachten ist, diese aber selbst im Vergleich zu den 19 nm-Partikeln sehr schwach ist. Um die Intensität zu erhöhen, können die Partikel mit einer inerten Schale umhüllt werden, was in Kapitel 4.2 näher behandelt wird.

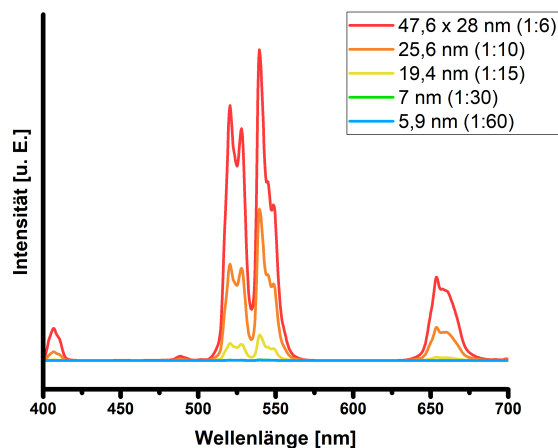


Abbildung 22: Er^{3+} -Emissionsspektren aller dotierten, aufwärtskonvertierenden Partikel mit verschiedenen Größen, welche aus unterschiedlichen SE:NaF-Verhältnissen hergestellt wurden. Anregung bei 968 nm mit $2,35 \text{ W/cm}^2$.

Abbildung 24 zeigt die auf den integrierten Emissionsintensitäten der Partikel aus der Größenreihe in Abbildung 21, wobei die Integrale auf die Intensität der kleinsten Partikel normiert wurden, deren integrierte Emission gleich eins gesetzt wurde. Hier ist gut zu erkennen, dass die integrierte Emissionsintensität mit stei-

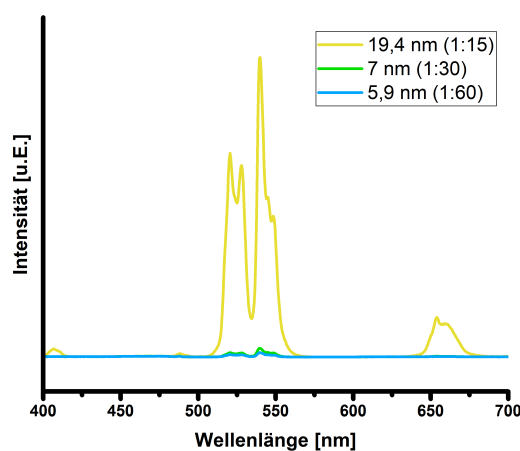


Abbildung 23: Er^{3+} -Emissionsspektren der drei kleinsten dotierten, aufwärtskonvertierenden Partikel im Vergleich. Anregung bei 968 nm mit $2,35 \text{ W/cm}^2$.

gender Größe der Partikel auf das 1000-fache ansteigt. Bei den größten untersuchten Partikeln ist allerdings zu erkennen, dass die Emissionsintensität nicht mehr so stark ansteigt und bereits langsam in die Sättigung geht. Offenbar führt das mit zunehmender Größe abnehmende Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis dazu, dass hier die Oberflächenlöschungsprozesse nicht mehr einen so starken Einfluss auf die Emissionsintensität haben, wie bei kleinen Partikeln. Die bisher gezeigten Synthesereihen zeigten bereits, dass die Wahl des Seltenerdions einen starken Einfluss auf die finale Partikelgröße und damit die Nukleation der β -Phase hat. Dies wirft die Frage auf, ob die Partikelgröße nicht nur systematisch mit der NaF-Menge, sondern auch systematisch über die Lanthanoiden-Reihe variiert.

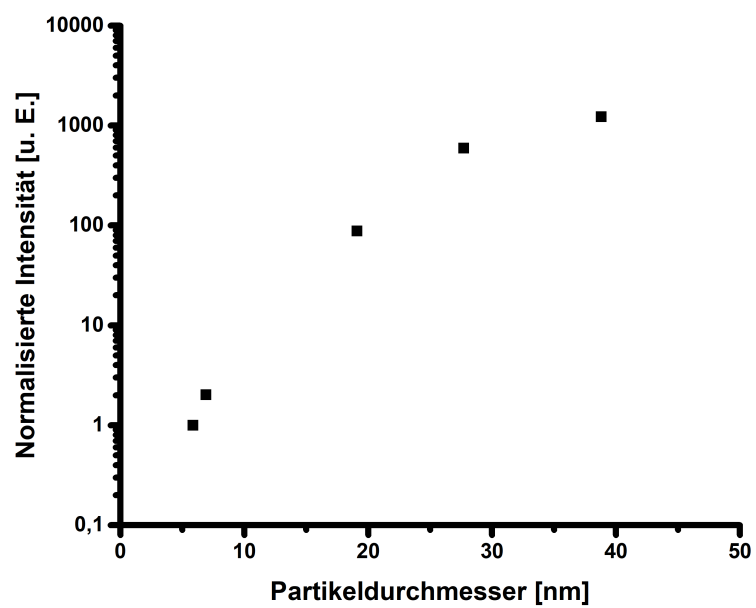


Abbildung 24: Normierte Integrale der Emissionsintensität aus Abbildung 22 in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser. Bei nicht-sphärischen Partikeln ist der Durchmesser einer volumengleichen Kugel angegeben.

4.1.2 Nukleation von β - NaSEF_4 -Partikeln der Gruppe II und Gruppe III im Vergleich

Mai et al. zeigten 2006 in ihrer Arbeit, dass sich die Seltenen Erden aufgrund ihrer Eigenschaften in der Synthese von NaSEF_4 -Nanokristallen mittels Trifluoracetaten in drei verschiedene Gruppen einteilen lassen. Auch in der hier beschriebenen Synthese auf Basis von NaF beobachtet man große Unterschiede zwischen dem Gruppe-II-Element Gd^{3+} und dem Gruppe-III-Element Y^{3+} , wie in dem vorausgegangenen Kapitel beschrieben. Um zu untersuchen, ob das Nukleationsverhalten einen fließenden Übergang zwischen Gruppe II und Gruppe III aufweist, wurden im Rahmen dieser Arbeit die Lanthanoiden systematisch variiert. Dazu wurden mit der hier erarbeiteten Synthese NaSEF_4 -Nanokristalle von Samarium bis Lutetium inklusive Yttrium einerseits mit einem SE:NaF-Verhältnis mit 1:60 hergestellt, als auch mit dem Verhältnis 1:6.

Tabelle 4: Übersicht über PDF-Karten, die zur Identifizierung der NaSEF_4 -Kristallstrukturen verwendet wurden.

NaSEF_4	kubische Struktur	hexagonale Struktur
NaSmF_4	00-027-0778	00-027-0779
NaEuF_4	00-027-0691	00-049-1897
NaGdF_4	00-027-0697	00-027-0699
NaTbF_4	00-027-0808	00-027-0809
NaDyF_4	00-027-0686	00-027-0687
NaHoF_4	01-077-2040	00-049-1896
NaErF_4	01-077-2041	00-027-0689
NaTmF_4	00-027-0813	00-027-0814
NaYbF_4	00-027-1426	00-027-1427
NaLuF_4	00-027-0725	00-027-0726
NaYF_4	01-077-2042	00-016-0334

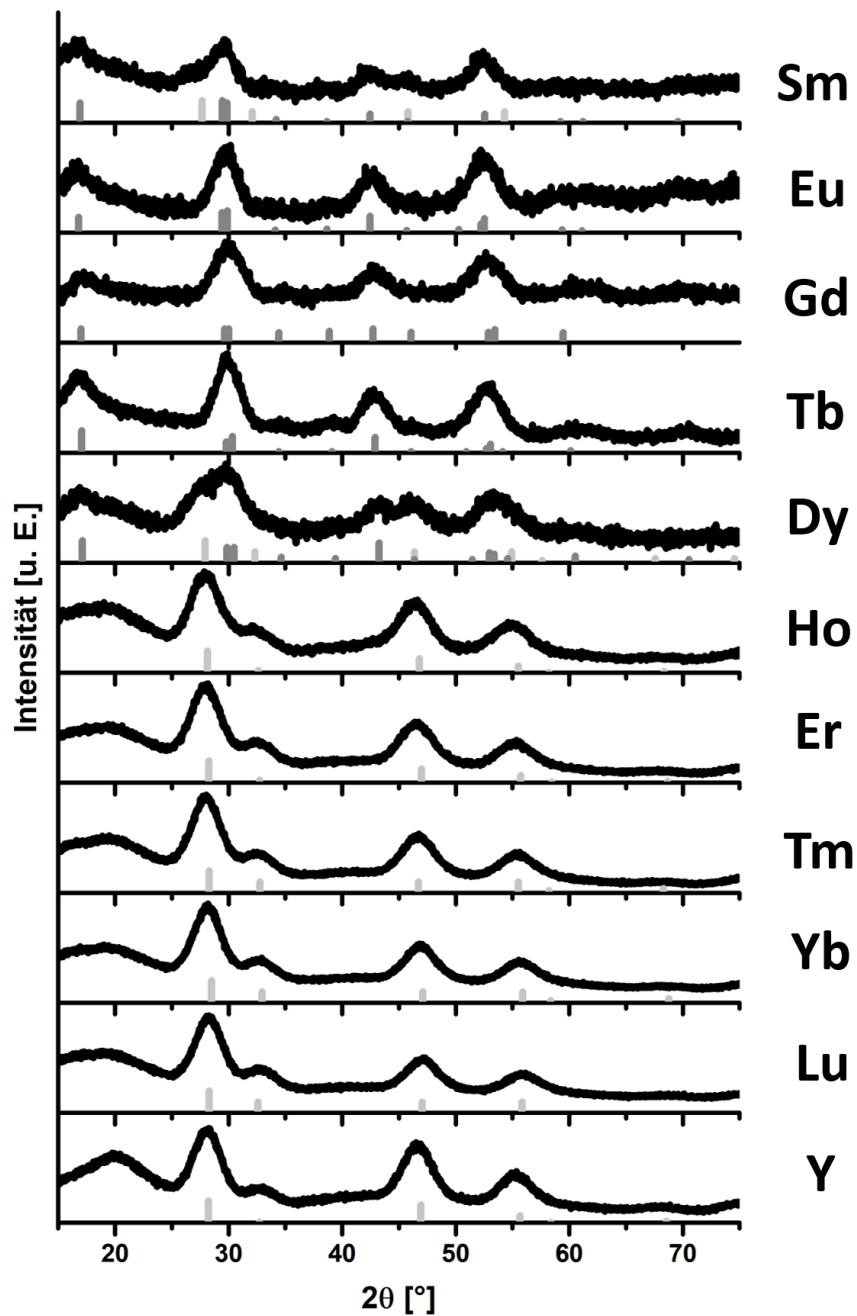


Abbildung 25: Röntgendiffraktogramme verschiedener NaSEF₄, welche alle mit der 60-fachen Menge an NaF bei 200 °C hergestellt wurden. Die hell-grauen Ankerlinien stellen die kubischen und die dunkelgrauen die hexagonalen Karten der jeweiligen NaSEF₄ dar (siehe auch Tabelle 4).

In Abbildung 25 sind die Röntgendiffraktogramme der Partikel zu sehen, die bei 200 °C mit einem SE:NaF-Verhältnis von 1:60 hergestellt wurden. Tabelle 4 ist zu entnehmen, mit welchen Karten die Diffraktogramme identifiziert wurden. In Abbildung 25 fällt sofort auf, dass sich im Verlauf zu höheren Ordnungszahlen der Lanthanoide die Kristallstruktur ändert. Während bei den Gruppe II-Elementen Europium, Gadolinium und Terbium bereits nach dem Syntheseschritt bei 200 °C komplett die hexagonale Phase vorliegt, liegen die NaSEF₄-Verbindungen der Elemente Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium, Lutetium und Yttrium komplett kubisch vor. Besonders interessant sind die NaSEF₄-Verbindungen der Elemente Sm und Dy. Bei beiden lassen sich sowohl Reflexe der kubischen, als auch der hexagonalen Phase identifizieren. Bei Dysprosium ist das insofern wenig überraschend, als dass es nur zeigt, dass es einen fließenden Übergang von den Gruppe II Elementen zu den Gruppe III Elementen gibt. Interessanter ist das Verhalten von Samarium. Man hätte erwarten können, dass die rein hexagonale Phase erhalten wird, wie bei den anderen Gruppe II Elementen auch, dies ist jedoch nicht der Fall. Die starke Verbreiterung der Reflexe zeigt wieder, dass die Reaktion von Seltenerdoleat und NaF bei 200 °C in allen Fällen kleine Partikel von ungefähr 2-4 nm Größe ergibt.

Tabelle 5: Übersicht über Umwandlungszeit, mittlere Größe und ggf. Durchmesser einer volumengleichen Kugel der verschiedenen NaSEF₄, welche mit einem SE-Ion:NaF-Verhältnis von 1:60 hergestellt wurde.

NaSEF ₄	Umwandlungszeit [min]	mittlere Größe [nm] und Standardabweichung	Durchmesser volumengleiche Kugel [nm]
NaSmF ₄	10	6,4 ± 8,4%	
NaEuF ₄	—	3,3 ± 8,2%	
NaGdF ₄	—	3,7 ± 9,8%	
NaTbF ₄	—	4,5 ± 12,3%	
NaDyF ₄	10	6,4 ± 8%	
NaHoF ₄	60	10,7 ± 5,6%	
NaErF ₄	60	28,2 ± 5,9%	
NaTmF ₄	65	62 ± 8,7% x 53 ± 9,1%	63
NaYbF ₄	180	191 ± 5,8% x 107 ± 11%	169
NaLuF ₄	180	337 ± 6,5% x 217 ± 7,4%	313
NaYF ₄	60	35,7 ± 9,2% x 49 ± 5,3%	43

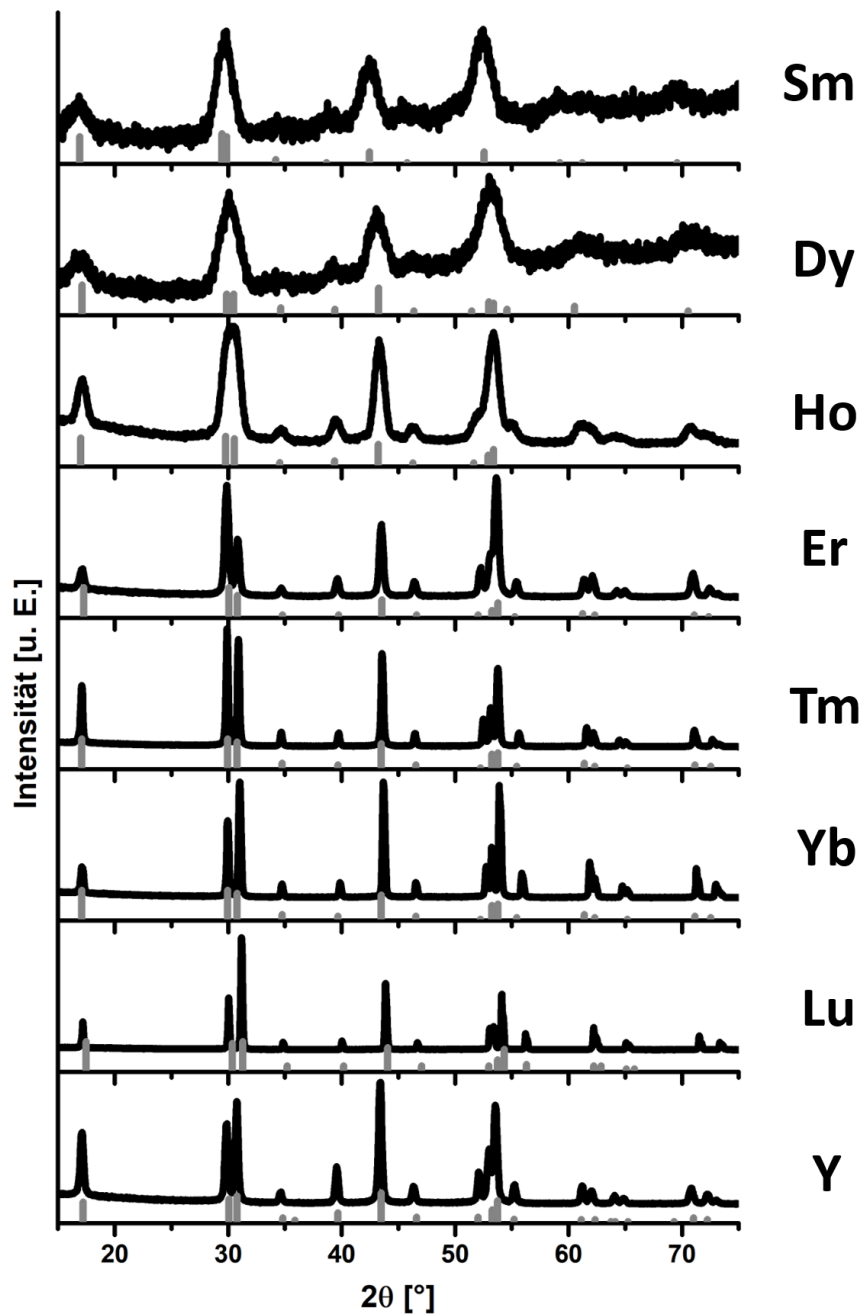


Abbildung 26: Röntgendiffraktogramme der Partikel, nach Umwandlung bei 300 °C in Ölsäure und Octadecen zur β -Phase, sofern die bei 200 °C und einem SE:NaF-Verhältnis von 1:60 erhaltenen Partikel laut Abbildung 25 noch nicht vollständig in der hexagonalen Phase vorliegen. Die dunkelgrauen Ankerlinien stellen die hexagonalen Karten der jeweiligen NaSEF₄ dar (siehe auch Tabelle 4).

Die Partikel, die nicht oder nicht vollständig in der hexagonalen Phase vorliegen, werden wieder bei 300 °C in Ölsäure und Octadecen zur reinen β -Phase umgewandelt. Die Röntgendiffraktogramme der resultierenden Partikel sind in Abbildung 26 zu sehen. Die Umwandlungszeiten, d.h. die Dauer, die die Lösung bei 300 °C verweilt, wurden in allen Fällen wieder so angepasst, dass vollständiges Auflösen der Partikel der kubischen Phase erreicht wurde. Auffällig ist hier die in einigen Fällen massive Änderung der Halbwertsbreite der Reflexe. Dysprosium, Holmium und Erbium zeigen weiterhin extrem breite Peaks. Im Verlauf zu höheren Ordnungszahlen der Lanthanoiden aber ist zu sehen, dass die Halbwertsbreiten der Reflexe deutlich abnehmen. Es ist daher schon hier sichtbar, dass die Größe der finalen hexagonalen Partikel im Verlauf der Lanthanoide mit steigender Ordnungszahl stark zunimmt. Ebenfalls ist festzustellen, dass die Umwandlungszeiten entsprechend mit der Ordnungszahl zunehmen, wie es aus Tabelle 5 zu entnehmen ist.

Tabelle 6: Übersicht über Umwandlungszeit, mittlere Größe (ggf. Durchmesser einer volumengleichen Kugel) der verschiedenen NaSEF₄, welche mit einem SE-Ion:NaF-Verhältnis von 1:6 hergestellt wurde.

NaSEF ₄	Umwandlungszeit [min]	mittlere Größe [nm] und Standardabweichung	Durchmesser volumengleiche Kugel [nm]
NaSmF ₄	20	23,5 ± 7,6%	
NaEuF ₄	30	18,7 ± 7,2%	
NaGdF ₄	15	10,8 ± 7,4%	
NaTbF ₄	30	14,8 ± 7,4%	
NaDyF ₄	60	34,1 ± 9,1%	
NaHoF ₄	120	65 ± 6,8%	
NaErF ₄	240	188 ± 5,9% x 95,8 ± 11,1%	161
NaTmF ₄	390	587 ± 5,6% x 349 ± 8,9%	530
NaYF ₄	300	466 ± 5,4% x 311 ± 9,3%	438

Ein anderes Bild zeigen die Partikel in Abbildung 27, die mit der in dieser Arbeit erarbeiteten Synthese und einem SE:NaF-Verhältnis von 1:6 synthetisiert wurden. Hier zeigt sich erstmalig bei allen NaSEF₄-Partikeln, dass nach 200 °C die kubische Phase vorliegt. Abgesehen von unterschiedlichen Intensitäten und Signal-zu-Rausch-Verhältnissen, die auf der unterschiedlichen Röntgenabsorption der Cu K_α-Strahlung beruhen (siehe Kapitel 3.1.1), scheinen sich die Röntgendiffraktogramme hinsichtlich

der Halbwertsbreite nicht wesentlich zu unterscheiden. Werden diese Partikel nun im zweiten Schritt bei 300 °C bis zum vollständigen Erhalt der β -Phase erhitzt, ist in den Röntgendiffraktogrammen der Produkte deutlich zu erkennen, wie sich die Reflexe in ihren Halbwertsbreiten unterscheiden (Abbildung 28). Während die Röntgendiffraktogramme der Gruppe II-NaSEF₄-Partikel alle eine hohe Halbwertsbreite zeigen und die Partikelgrößen damit sehr klein sein müssen, sind die Halbwertsbreiten der Gruppe III-NaSEF₄-Partikel bei hohen Ordnungszahlen sehr schmal, was auf extrem große Partikel hindeutet. Auffällig ist die Unregelmäßigkeit zu Beginn der Gruppe II. Im Fall von Samarium und Europium sieht man schmalere Peaks als bei Gadolinium, außerdem ist die Umwandlungszeit etwas länger im Vergleich zu Gadolinium. In allen Fällen korreliert aber die Umwandlungszeit wieder mit der Breite der Reflexe: Je schmaler die Reflexe, desto mehr Zeit wird für die Umwandlung benötigt und desto geringer ist offenbar die Anzahl der gebildeten Keime der β -Phase.

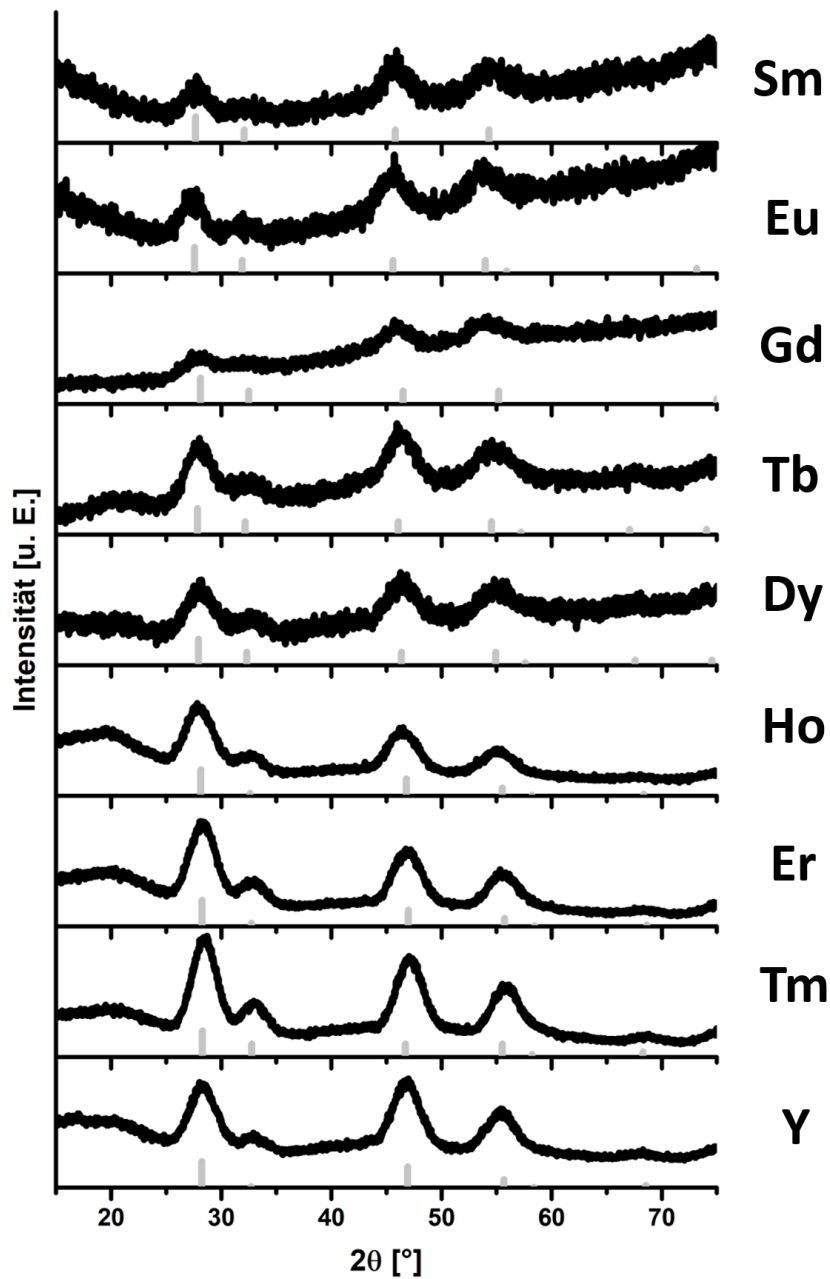


Abbildung 27: Röntgendiffraktogramme verschiedener NaSEF_4 -Partikel, welche alle mit einem 1:6-Verhältnis von SE zu NaF bei 200 °C hergestellt wurden. Die hellgrauen Ankerlinien stellen die kubischen Karten der jeweiligen NaSEF_4 dar (siehe auch Tabelle 4). Alle Materialien zeigen stark verbreiterte Reflexe, die auf eine geringe Partikelgröße hindeuten.

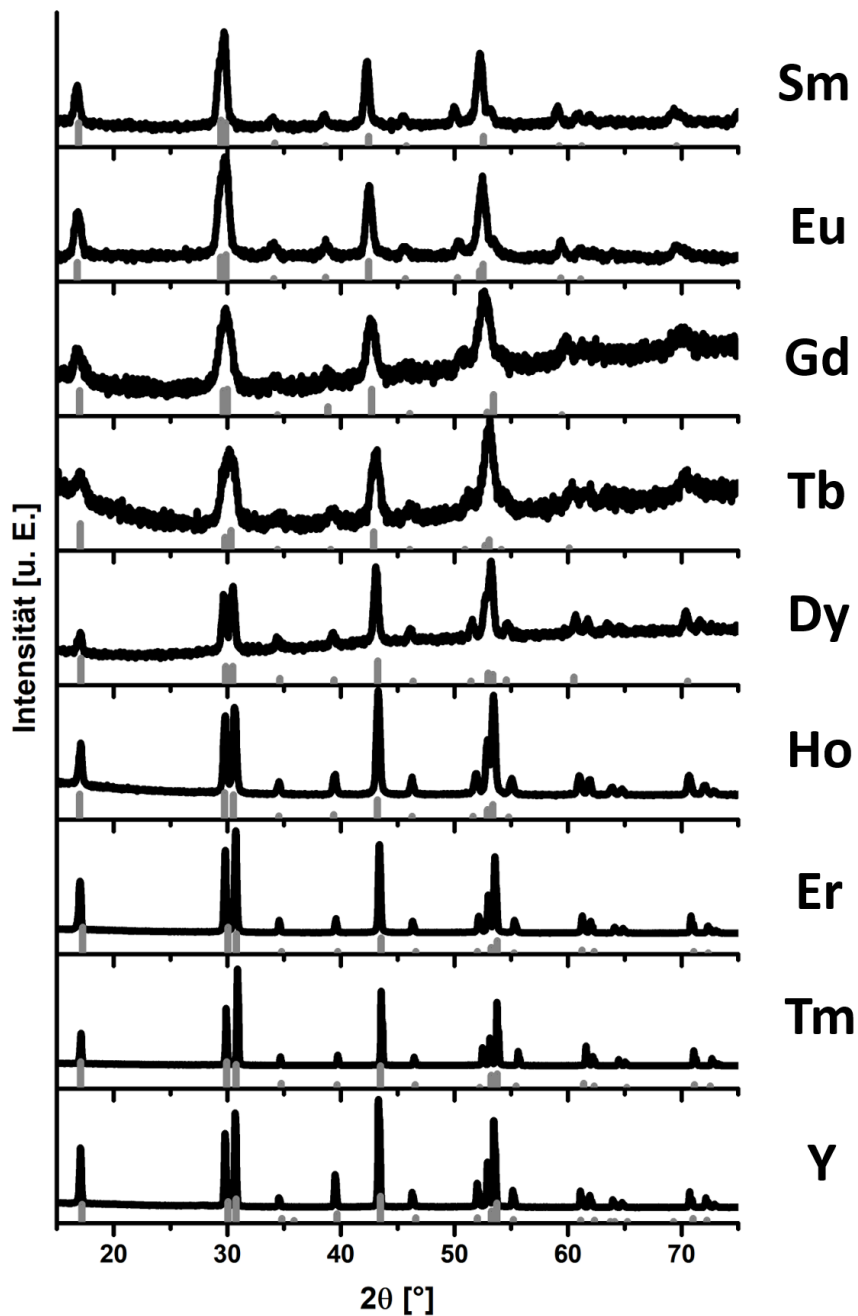


Abbildung 28: Röntgendiffraktogramme nach Umwandlung der bei 200 °C hergestellten Partikel in Ölsäure und Octadecen bei 300 °C. Dieser Schritt wurde nur durchgeführt, wenn die Vorläuferpartikel laut Abbildung 27 noch nicht vollständig in der hexagonalen Phase vorliegen. Die dunkelgrauen Ankerlinien stellen die pdf-Karten der hexagonalen Phase der jeweiligen NaSEF₄ dar (siehe auch Tabelle 4).

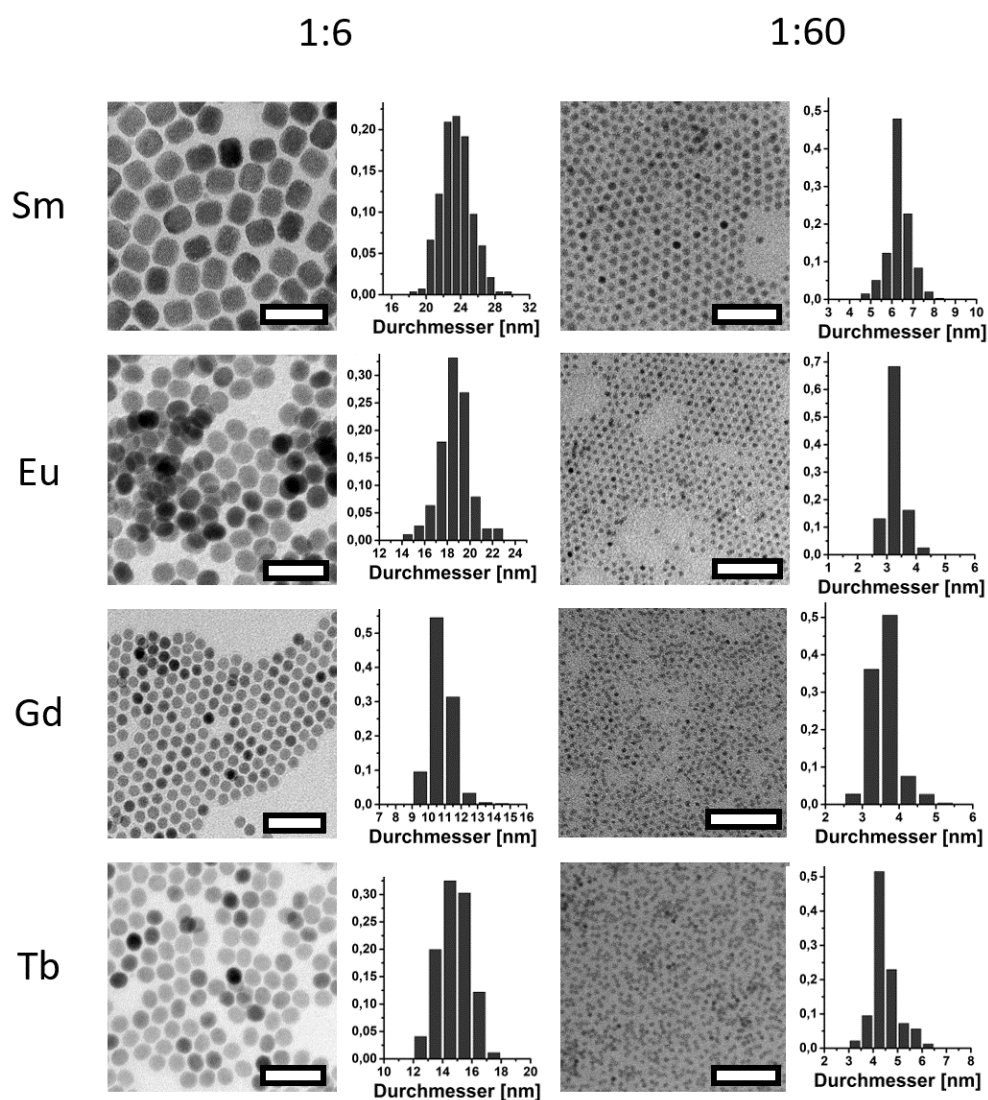


Abbildung 29: Übersicht über die relative Häufigkeit der mittleren Größen der NaSEF_4 -Nanopartikel mit SE-Ionen der Gruppe II, welche mit verschiedenen Methoden hergestellt wurden. Die Skaleneinheiten entsprechen alle 50 nm.

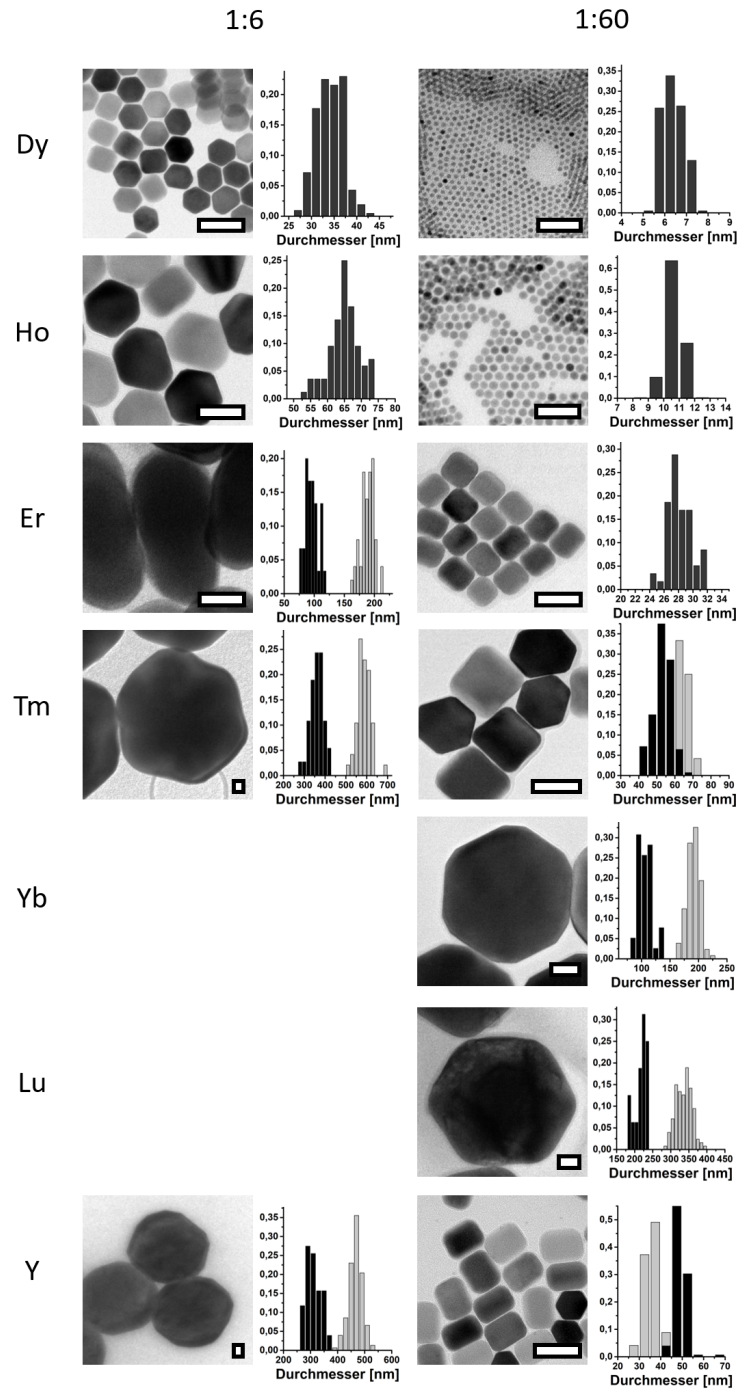


Abbildung 30: Übersicht über die relative Häufigkeit der mittleren Größen der NaSEF₄-Nanopartikel mit SE-Ionen der Gruppe III, welche mit verschiedenen Methoden hergestellt wurden. Die Skalenbalken entsprechen alle 50 nm.

Diese Zusammenhänge werden durch die TEM-Bilder bestätigt. Während die finalen NaSmF_4 - und NaEuF_4 -Partikel etwa 20 nm groß sind, zeigen die NaGdF_4 -Partikel mit etwa 12 nm einen kleineren Durchmesser. Jenseits dieses Minimums der Partikelgröße zeigt sich für die Synthese mit dem SE:NaF-Verhältnis von 1:6, dass hier die Größe der Partikel mit steigender Ordnungszahl drastisch zunimmt. Für die Synthese mit dem Verhältnis 1:60 gilt das gleiche, jedoch sind die Größen im Vergleich zur 1:6 Synthese deutlich kleiner.

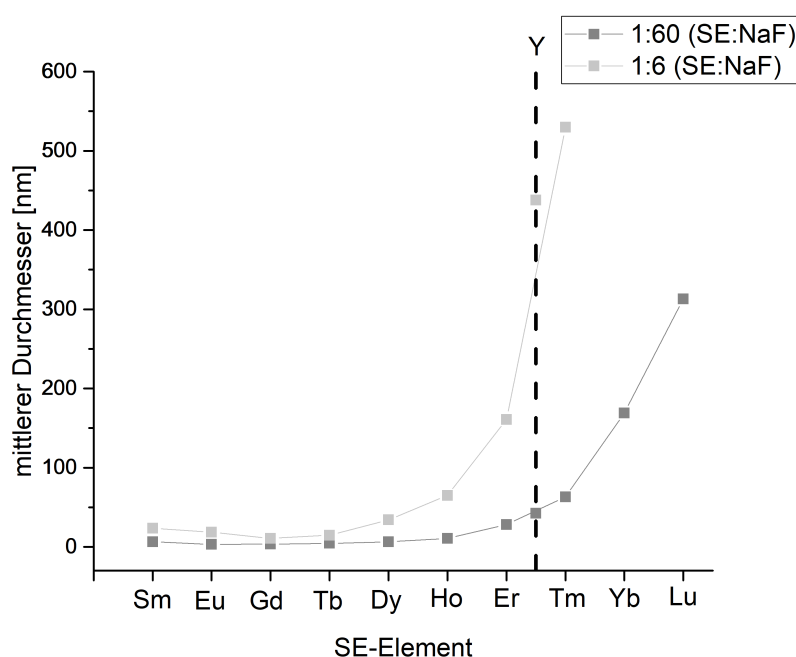


Abbildung 31: Übersicht über die mittleren Größen der NaSEF_4 -Nanopartikel ggf. als volumengleiche Kugel, welche mit einem SE:NaF-Verhältnis von 1:6 (hellgraue Kurve) bzw. 1:60 (dunkelgraue Kurve) hergestellt wurden. NaYF_4 kann entsprechend der Größe der Partikel zwischen NaErF_4 und NaTmF_4 eingeordnet werden.

In Abbildung 31 sind die nach Umwandlung bei 300 °C erhaltenen finalen Partikelgrößen gegen die Reihe der Lanthanoiden aufgetragen. Durch das hier verwendete Syntheseverfahren erkennt man erstmals den Verlauf des unterschiedlichen Nukleationsverhalten der β -NaSEF₄-Nanokristalle. Sowohl bei einem SE/NaF-Verhältnis von 1:60 als auch 1:6 verläuft die Kurve der Partikelgröße über die Serie der Lanthanoide ohne Sprünge und mit einem Minimum bei Gadolinium. Letzteres ist besonders deutlich bei dem Verhältnis von 1:6 zu erkennen. Wie bereits in den vorherigen Kapiteln im Detail für Gd und Y untersucht, erhält man generell größere Partikel bei einem SE/NaF-Verhältnis von 1:6 als bei dem Verhältnis von 1:60. Beim 1:6-Verhältnis verlässt die Partikelgröße von Tm mit über 500 nm bereits den nanokristallinen Bereich, so dass auch wegen der dann extrem langen Umwandlungszeiten kein Versuch unternommen wurde die noch größeren NaYbF₄- und NaLuF₄-Partikel herzustellen. Abbildung 31 zeigt außerdem, dass sich bei beiden Verhältnissen Y von der Partikelgröße der NaSEF₄-Nanokristalle hier zwischen Er und Tm einreicht. Dies ist ein wenig überraschend, da der Ionenradius von Y³⁺ mit 104 pm genau dem von Ho³⁺ entspricht und somit eine Einordnung bei Holmium zu erwarten war.

Die Abbildung 31 zeigt aber auch, dass das hier verwendete, stark vereinfachte Syntheseverfahren auch bei hohen SE/NaF-Verhältnissen recht große Partikel für die Gruppe III-Elemente ergibt. Tatsächlich wurden bereits andere Syntheseverfahren publiziert, mit denen deutlich kleinere Partikelgrößen für NaSEF₄-Nanokristalle der Gruppe III Lanthanoide erhalten wurden. Ein Beispiel ist die Synthese von Rinkel et al. mit der NaYF₄-Partikel unter 10 nm hergestellt werden können.²⁵

Zum Vergleich wurde in dieser Arbeit deshalb die Synthese von Rinkel et al. auf sämtliche Lanthanoide von Sm bis Lu angewendet. Diese beruht auf der Reaktion von in Ölsäure/Octadecen gelöstem Natriumoleat und Seltenerdoleat mit pulverförmigen NH₄F als Fluoridquelle bei 200 °C und anschließender Umwandlung der dabei erhaltenen kleinen Partikel bei 300 °C in neuen Lösungsmitteln. Die kleinsten Partikelgrößen werden bei einem Verhältnis von Na:SE:F von 8:1:11 erhalten. Abbildung 32 zeigt die Röntgenpulverdiffraktogramme der mit diesen Verhältnissen nach Rinkel et al. hergestellten NaSEF₄-Partikel für SE = Sm - Lu, Y.

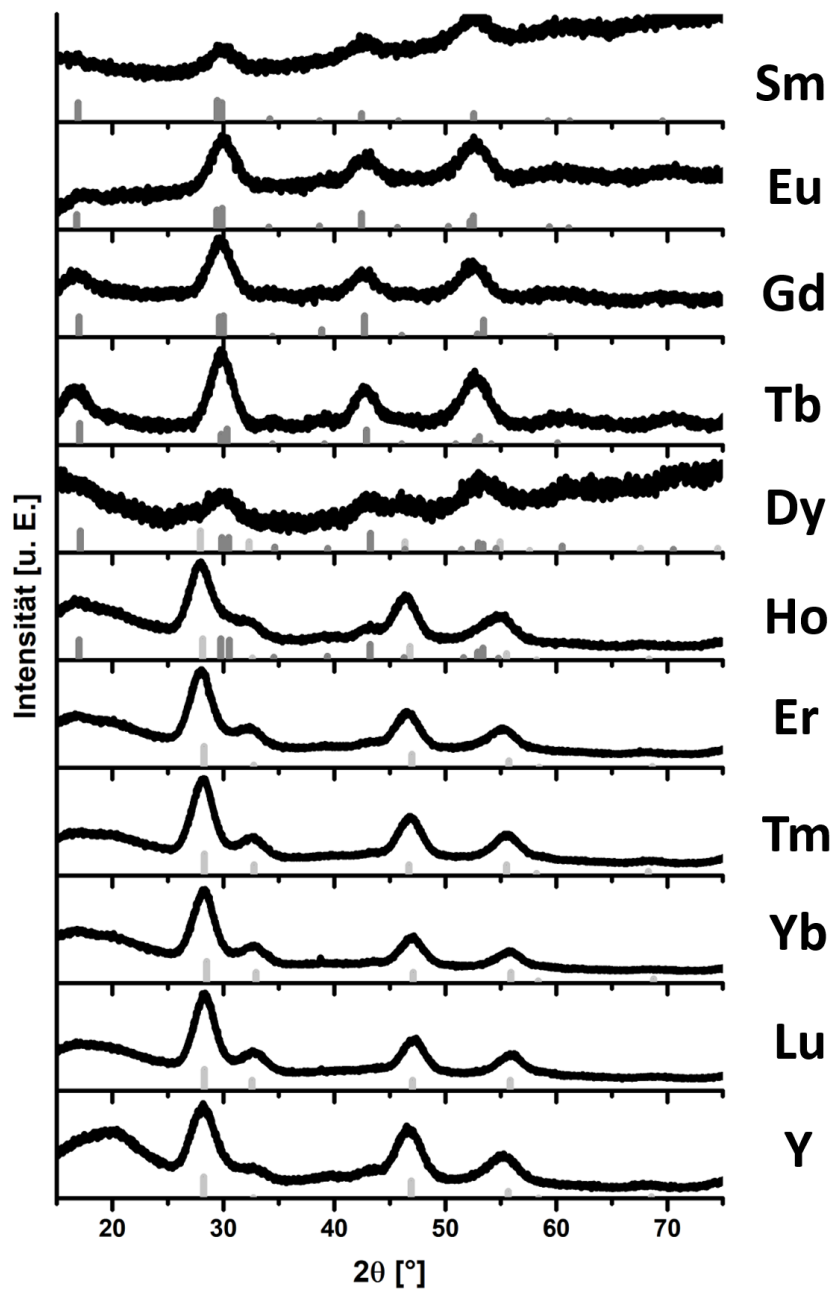


Abbildung 32: Röntgendiffraktogramme verschiedener NaSEF_4 , welche alle mit einem Na-Oleat:SE-Ionen: NH_4F -Verhältnis von 8:1:11 hergestellt wurden. Die hellgrauen Ankerlinien stellen die kubischen und die dunkelgrauen die hexagonalen Karten der jeweiligen NaSEF_4 dar (siehe auch Tabelle 4).

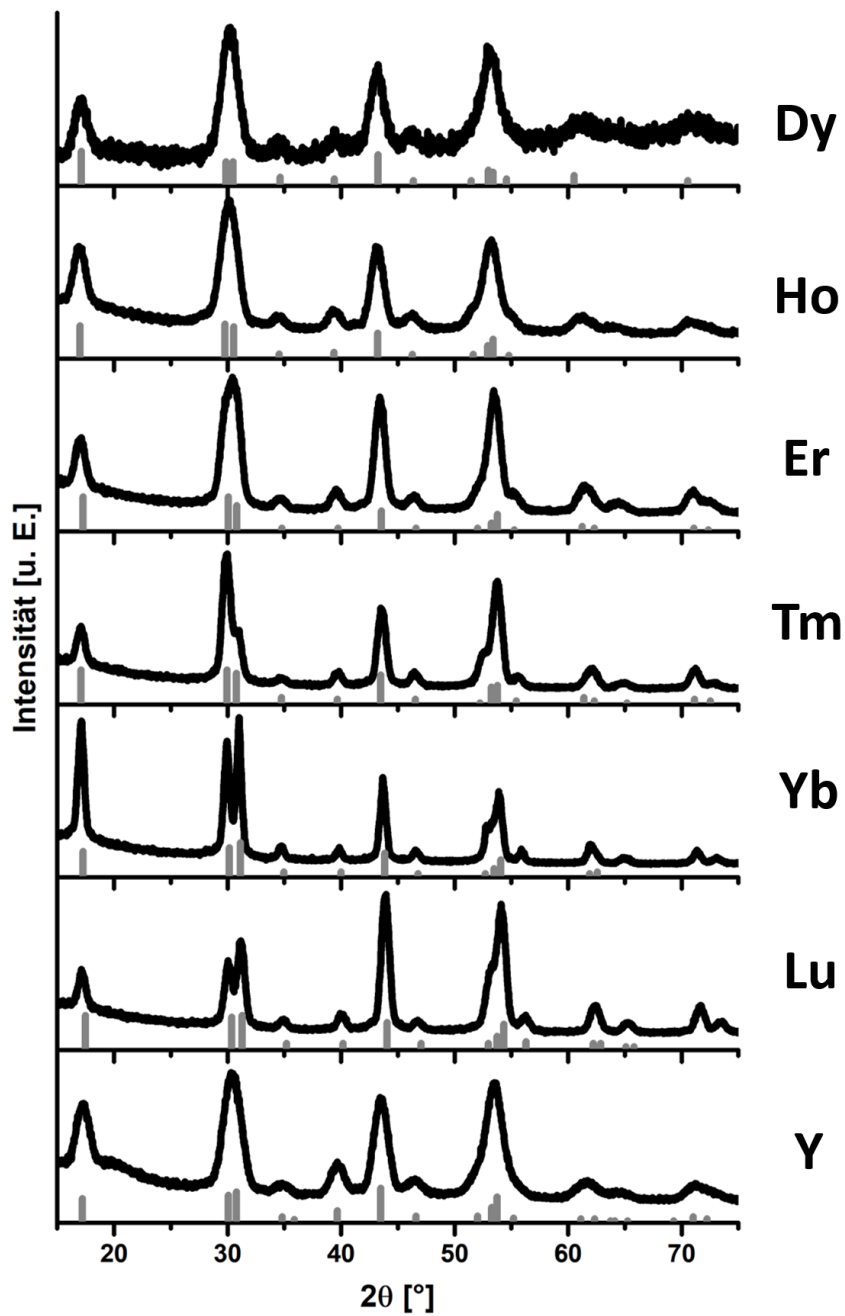


Abbildung 33: Röntgendiffraktogramme der Partikel, die bei 300 °C in Ölsäure und Octadecen umgewandelt wurden, wenn die Vorläuferpartikel laut Abbildung 32 noch nicht vollständig in der hexagonalen Phase vorliegen. Die dunkelgrauen Ankerlinien stellen die hexagonalen Karten der jeweiligen NaSEF_4 dar (siehe auch Tabelle 4).

Die Röntgendiffraktogramme in Abbildung 32 zeigen ein generell ähnliches Ergebnis, wie bei der hier in dieser Arbeit entwickelten Synthese auf Basis von NaF mit einem SE/NaF-Verhältnis von 1:60. Auch hier liegen die NaSEF₄ der Elemente Samarium, Europium und Gadolinium schon bei 200 °C in der hexagonalen Phase vor. Terbium und Dysprosium liegen als Mischung der kubischen und hexagonalen Phase vor. Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium, Lutetium und Yttrium hingegen zeigen nur die Reflexe der kubischen Kristallphase.

Nach dem Umwandeln der kubischen oder teilweise kubischen Partikel bei 300 °C, zeigt sich im Gegensatz zu Abbildung 26 hier zunächst kein eindeutiger Hinweis auf eine immense Größenzunahme mit steigender Ordnungszahl, auch wenn hier ebenfalls die Umwandlungszeit zunimmt.

Tabelle 7: Übersicht über Umwandlungszeit, mittlere Größe und ggf. Durchmesser einer volumengleichen Kugel der verschiedenen NaSEF₄, welche mit einem Na-Oleat:SE-Ion:NH₄F-Verhältnis von 8:1:11 hergestellt wurde.

NaSEF ₄	Umwandlungszeit [min]	mittlere Größe [nm] und Standardabweichung
NaSmF ₄	—	3,5 ± 12%
NaEuF ₄	—	3,9 ± 9,2%
NaGdF ₄	—	7,8 ± 6,3%
NaTbF ₄	—	6,3 ± 8,6%
NaDyF ₄	10	7,4 ± 11,5%
NaHoF ₄	25	8,3 ± 7,3%
NaErF ₄	45	9,9 ± 6%
NaTmF ₄	45	12 ± 4,2%
NaYbF ₄	45	16,8 ± 6%
NaLuF ₄	45	12,9 ± 4,7%
NaYF ₄	40	7 ± 4,9%

Dies wird durch die TEM-Aufnahmen bestätigt, die in Abbildung 34 und Abbildung 35 zusammen mit den Ergebnissen der NaF-basierten Synthese (1:60) gezeigt und in Tabelle 7 zusammen mit den Standardabweichungen angegeben sind. Die mittleren Partikelgrößen der nach der Rinkelschen 8:1:11-Methode hergestellten NaSEF₄-partikel sind auch in der Übersicht in Abbildung 36 zusammen mit den Partikelgrößen der NaF-basierten Synthese dargestellt. Hier wird noch einmal

deutlich, wie immens die Größenunterschiede zwischen den verschiedenen Verfahren sind. Obwohl das eigentliche Na:SE-Verhältnis zwischen 6:1 und 8:1:11 nicht so unterschiedlich ist, zeigt die Abbildung, dass vor allem bei den Gruppe III-Elementen die große Diskrepanz. NaTmF_4 hat beispielsweise, bei einem SE:NaF-Verhältnis von 1:6, als volumengleiche Kugel einen fast 50 mal größeren Durchmesser im Vergleich zu den mit der Rinkelschen 8:1:11-Methode synthetisierten NaTmF_4 -Partikeln. Bei den Gruppe II Elementen ist generell zwar zu erkennen, dass die Partikel aus der 1:6 Synthese größer sind, allerdings ist der Unterschied hier viel geringer. Durch den schrittweisen Anstieg der mittleren Durchmesser bei allen Verfahren zeigt sich allgemein, dass der Übergang zwischen Gruppe II und Gruppe III Elementen eher fließend ist und keine feste Grenze hat. Interessant ist auch die Stellung von Yttrium innerhalb der Seltenen Erden. Auch hier zeigt die Abbildung, dass Yttrium sich in der Synthese von NaSEF_4 -Partikeln so verhält, als ob es zwischen Erbium und Thulium stünde und nicht, wie aufgrund des Ionenradius zu erwarten war, bei Holmium.

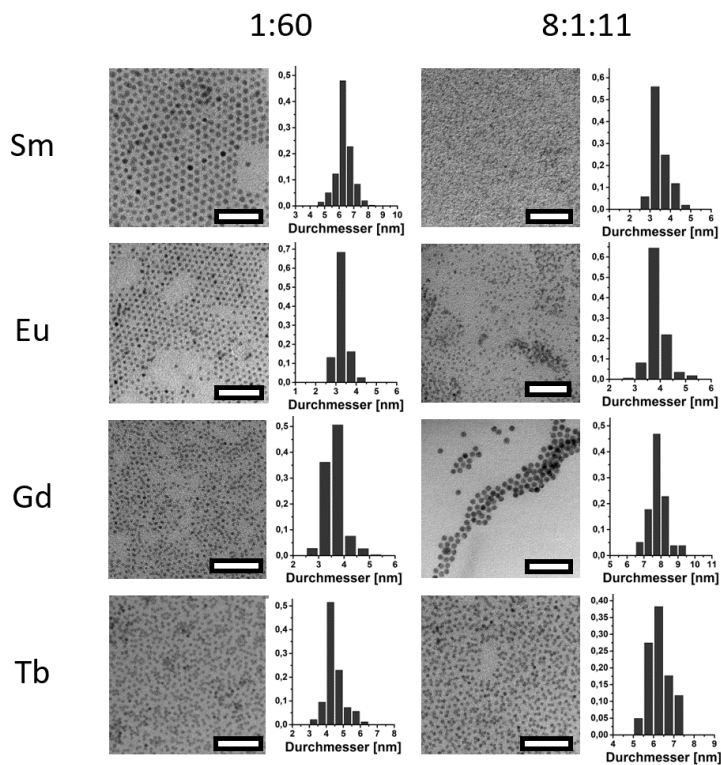


Abbildung 34: Übersicht über die relative Häufigkeit der mittleren Größen der NaSEF_4 -Nanopartikel mit SE-Ionen der Gruppe II, welche mit verschiedenen Methoden hergestellt wurden. Die Skalenbalken entsprechen alle 50 nm.

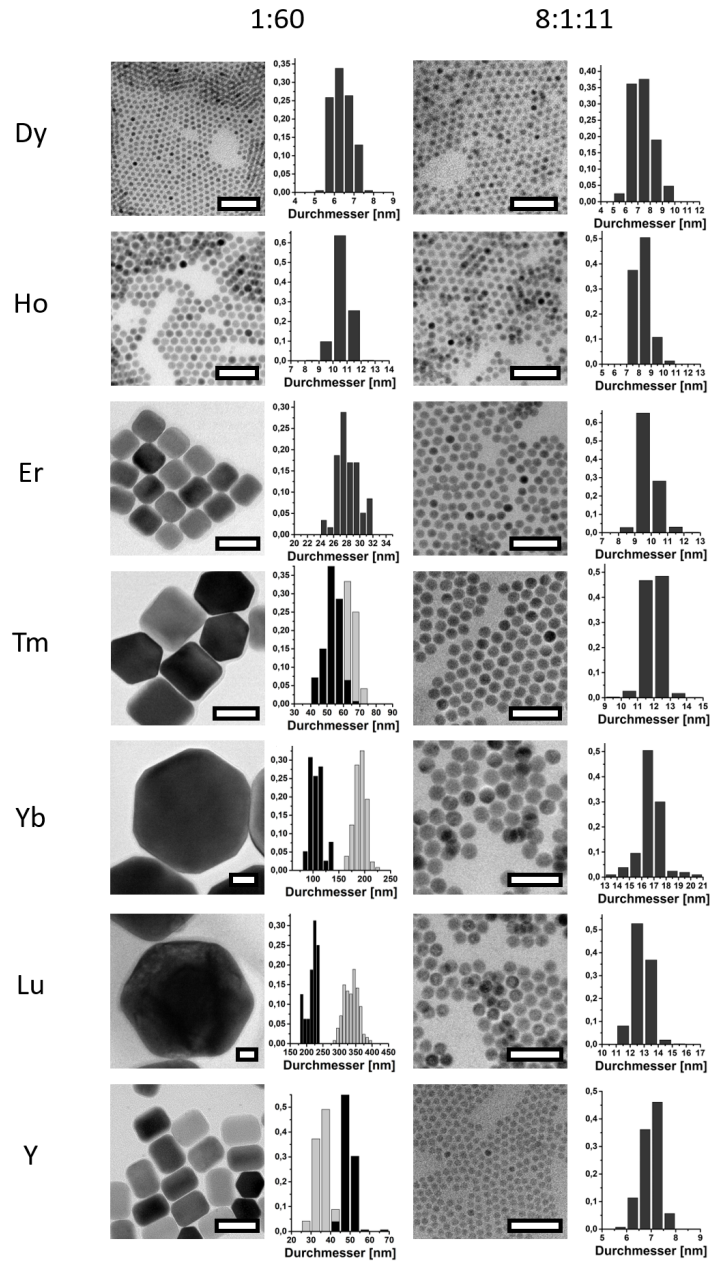


Abbildung 35: Übersicht über die relative Häufigkeit der mittleren Größen der NaSEF₄-Nanopartikel mit SE-Ionen der Gruppe II, welche mit verschiedenen Methoden hergestellt wurden. Die Skalenbalken entsprechen alle 50 nm.

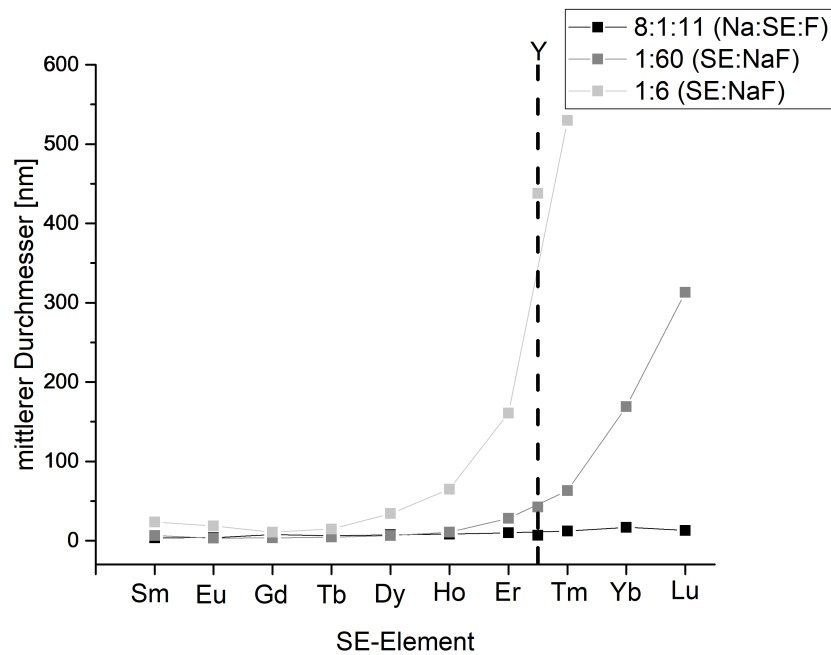


Abbildung 36: Übersicht über die mittleren Größen der NaSEF_4 -Nanopartikel ggf. als volumengleiche Kugel, welche mit einem SE:NaF-Verhältnis von 1:6 (hellgraue Kurve) bzw. 1:60 (dunkelgraue Kurve) bzw. nach der Rinkelschen Synthese mit einem Na:SE:F-Verhältnis von 8:1:11 (schwarze Kurve) hergestellt wurden. NaYF_4 kann entsprechend der Größe der Partikel zwischen NaErF_4 und NaTmF_4 eingeordnet werden.

4.1.3 Vergleich der Synthesemethoden

Durch die Arbeit von Rinkel et al. ist bekannt, dass es auch möglich ist NaSEF_4 der Gruppe III mit einem Durchmesser unter 10 nm herzustellen. Generell stimmt die hier verwendete Synthese in vielen Punkten mit der Synthese von Rinkel et al. überein. In beiden Fällen reagiert eine Lösung der Metalloleate in Ölsäure/Octadecen mit einer pulverförmigen Fluoridquelle bei 200 °C zu kleinen NaSEF_4 -Partikeln. Bei beiden Methoden wird die Fluoridquelle, also NaF bzw. NH_4F bei 100 °C zugegeben und dann für eine Stunde auf 200 °C erhitzt. Die so hergestellten kleinen Partikel werden isoliert, in neuem Ölsäure/Octadecen-Lösungsmittel redispersiert und anschließend solange bei 300 °C erhitzt, bis sich sämtliche Partikel der kubischen Phase aufgelöst haben und die reine β - NaSEF_4 -Phase in Form monodisperser Partikel vorliegt.

Wird die hier entwickelte Synthese mit einem SE/NaF-Verhältnis von 1:6 durchgeführt, lautet die Reaktionsgleichung im Fall von SE=Y für den Schritt bei 200 °C:

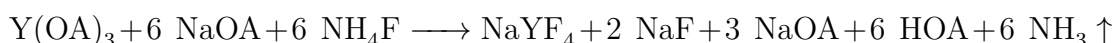
$$\text{Y(OA)}_3 + 6 \text{ NaF} \longrightarrow \text{NaYF}_4 + 2 \text{ NaF} + 3 \text{ NaOA}$$

Wird die Rinkelsche Synthese im Verhältnis 8:1:11 durchgeführt, gilt entsprechend:



Das als Nebenprodukt gebildete Ammoniumoleat zersetzt sich also bei 200 °C unter Abgabe von NH_3 .

Ein wichtiger Unterschied ist der Überschuss von Fluorid in der Synthese von Rinkel et al. Da es mit der hier gezeigten Synthese aufgrund des gemeinsamen Ausgangsstoffes NaF nicht möglich ist ein anderes Verhältnis als 1:1 einzustellen, wurde die Synthese von Rinkel et al. reproduziert und ein Na:SE:F-Verhältnis von 6:1:6 eingestellt um das Verhältnis anzupassen. Für den ersten Schritt der Synthese gilt dann nämlich:



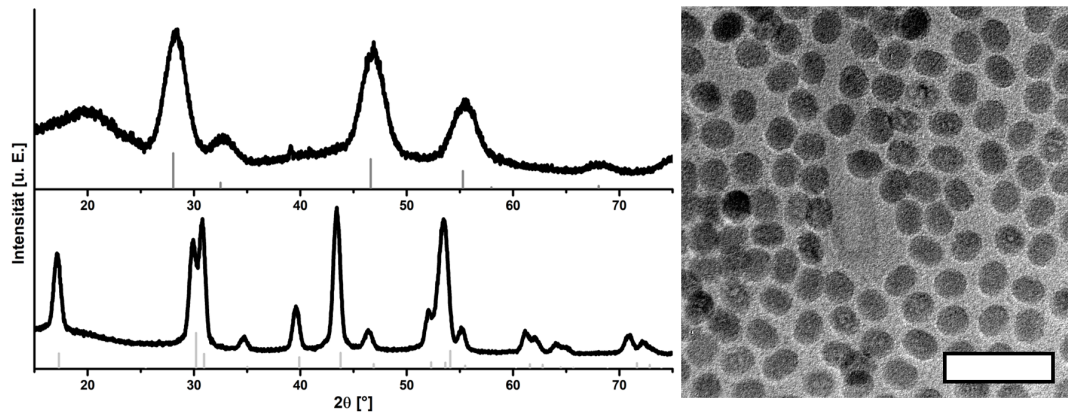


Abbildung 37: Oben: Röntgendiffraktogramm der Partikel hergestellt nach der Synthese von Rinkel et al. mit einem Na:RE:F-Verhältnis von 6:1:6. Die Ankerlinien zeigen die Referenzkarte für $\alpha\text{-NaYF}_4$ (pdf-Nr: 98-007-7100). Unten: Röntgendiffraktogramm der Partikel, die bei 300 °C aus den oben gezeigte Partikeln hergestellt wurden. Die Ankerlinien zeigen die Referenzkarte für $\beta\text{-NaYF}_4$ (pdf-Nr: 98-005-1916). Der Skalenbalken entspricht 50 nm.

Im Röntgendiffraktogramm zeigen sich Ergebnisse, die vergleichbar sind mit denen des 8:1:11-Verhältnisses. Bei 200 °C entsteht zunächst kubisches NaYF_4 . Nach 30 Minuten bei 300 °C ist dieses vollständig in die hexagonale Phase umgewandelt worden. Die TEM-Bilder zeigen eine mittlere Größe von ungefähr 15 nm, welche deutlich kleiner ist im Vergleich zu den kleinsten Partikeln, welche mit der NaF-Methode möglich sind. Der Größenunterschied zwischen den beiden Methoden bleibt also im wesentlichen bestehen.

Ein weiterer Unterschied zwischen beiden Synthesen ist die Konzentration der Metallsalze. Während in der Synthese aus dieser Arbeit pro mmol SE-Ion 5 ml Ölsäure und 5 ml Octadecen verwendet werden, ist die Konzentration bei Rinkel et al. nur halb so hoch und pro 1 mmol SE-Ion werden jeweils 10 ml Ölsäure und 10 ml Octadecen verwendet. Um diesen Faktor auszuschließen, wird hier Yttrium mit im Verhältnis 1:6 gefriergetrocknetem NaF in der doppelten Menge Ölsäure und Octadecen umgesetzt. Auch in diesem Fall werden keine Partikel im Größenbereich von 10 nm erhalten.

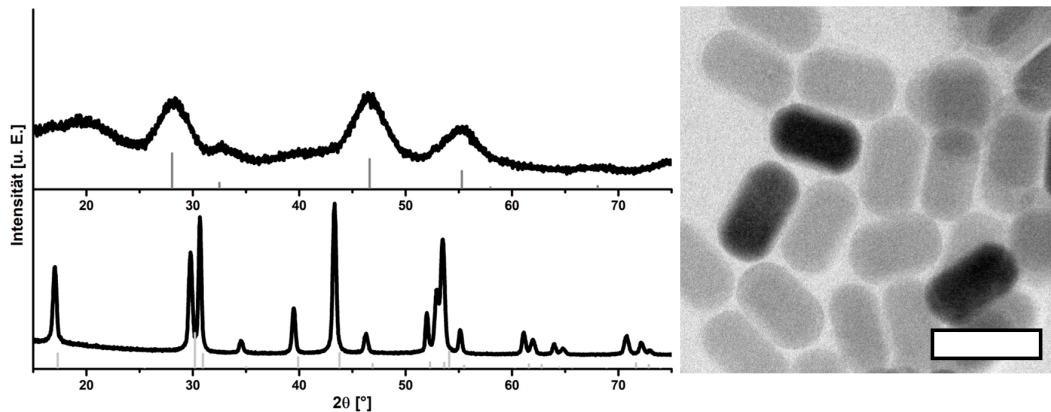


Abbildung 38: Oben: Röntgendiffraktogramm der Partikel hergestellt mit halber Konzentration. Die Ankerlinien zeigen die Referenzkarte für α -NaYF₄ (pdf-Nr: 98-007-7100). Unten: Röntgendiffraktogramm der Partikel, die bei 300 °C aus den oben gezeigte Partikeln hergestellt wurden. Die Ankerlinien zeigen die Referenzkarte für β -NaYF₄ (pdf-Nr: 98-005-1916). Der Skalenbalken entspricht 50 nm.

Die Ergebnisse zeigen, dass die betrachteten Konzentrationsunterschiede zwischen den beiden Verfahren nicht die Ursache für die beobachteten Partikelgrößenunterschiede sind. Außer der Gesamtoberfläche des NaF muss folglich noch mindestens ein weiterer bis jetzt jedoch unbekannter Parameter existieren, der die Nukleation von β -NaSEF₄-Partikeln der Gruppe III so stark erhöht, dass die Synthese von Partikeln mit Größen unter 10 nm gelingt, wie das nach der Rinkelschen Methode der Fall ist.

4.2 Ytterbium und Erbium dotierte NaGdF₄-Kern-Schale-Nanopartikel

4.2.1 Synthese einer Schale um Ytterbium und Erbium dotierte NaGdF₄-Nanopartikel

Bei lumineszierenden Nanopartikeln wie Quantenpunkte, Nanophosphoren und Up-conversion-Nanokristallen ist die Umhüllung mit einer Schale das Standardverfahren, um Fluoreszenzlöschung an der Oberfläche zu vermindern und so die Lumineszenz zu verbessern. Dotierte Partikel werden meist mit einer Schale umhüllt, die aus dem undotierten Wirtsgittermaterial besteht. Im folgenden werden Yb und Er dotierte NaGdF₄-Partikel behandelt. Die Synthese ist angelehnt an die sogenannte Alpha-Methode, demnach werden die fertigen, hexagonalen β -NaGdF₄:Yb,Er-Kernpartikel zusammen mit dem Ausgangsmaterial für die Schale, welches aus kleinen Partikeln von α -NaGdF₄ besteht, in Ölsäure und Octadecen gelöst und auf 300 °C aufgeheizt. Durch die höhere Löslichkeit der α -Phase geht diese zuerst in Lösung. Um Kern-Schale-Partikel mit hoher Lumineszenzintensität zu erhalten, wurde vor der Synthese des α -Materials das Lösemittel zunächst bei 100 °C evakuiert und die Acetate erst dann hinzugefügt, wenn jegliche Gasentwicklung gestoppt hatte. Somit wird verhindert, dass eventuelle Reste von Wasser im Lösemittel in Form von OH⁻-Gruppen in die Partikel gelangen und dort die Fluoreszenz löschen.

Um zu verhindern, dass aus dem als Schalenvorstufe verwendeten kleinen α -NaGdF₄-Partikeln beim Erhitzen in Ölsäure/Octadecen selbst neue β -NaGdF₄-Partikel nukleieren, welche dann optisch inaktiv wären, sollten α -Partikel zur Synthese verwendet werden, die eine möglichst geringe Tendenz zur Bildung von β -Keimen aufweisen, d.h. die bei der Umwandlung bei 300 °C möglichst große hexagonale Partikel bilden. Die größtmöglichen Partikel entstehen aus α -Material, die mit einem SE/NaF-Verhältnis von 1:6 hergestellt wurden. Die Partikel werden wie im Beispiel in Kapitel 4.1 mit 20% Ytterbium und 2% Erbium dotiert. Um möglichst kleine Partikel zu erhalten, werden die Vorläuferpartikel der Kerne mit einem 60-fachen Überschuss an NaF hergestellt. Nach einer Stunde bei 200 °C bildet sich ein Gemisch aus kleinen Partikeln der kubischen und hexagonalen Phase, wie in dem Röntgendiffraktogramm in Abbildung 39 zu erkennen ist.

Um den verbleibenden kubischen Rest in die hexagonale Phase umzuwandeln, werden diese Partikel noch einmal in Ölsäure und Octadecen gelöst und für 8 Minuten auf 300 °C aufgeheizt. Im Röntgendiffraktogramm in Abbildung 39 sieht man, dass die Partikel nach diesem Schritt in der reinen hexagonalen Phase vorliegen. Die TEM-Bilder zeigen außerdem eine enge Größenverteilung der Partikel ($6,4 \text{ nm} \pm 7,2\%$). Somit sind sie für den Einsatz als Kernpartikel gut geeignet.

Für die Synthese der Schale werden zunächst kleine α - NaGdF_4 -Partikel als Ausgangsmaterial hergestellt. Die Synthese bei 200 °C entspricht soweit der Vorschrift aus Kapitel 3.2.2, bis auf die Änderung, dass das Lösemittel hier vor der Zugabe der Acetate evakuiert wird, bis keine Gasentwicklung auftritt. Das fertige Produkt besteht aus reinem α -Material und wird nach Aufreinigung im nächsten Schritt zusammen mit den Kernen wieder in Ölsäure und Octadecen gelöst und auf 300 °C erhitzt. Das Verhältnis von Kernmaterial zu Schalenmaterial beträgt dabei 1:7. Mit diesem Verhältnis sollte sich nach erfolgreicher Umhüllung eine Verachtfachung des Partikelvolumens und damit eine Verdopplung des Partikeldurchmessers zeigen. Bei der Einwaage muss der organische Anteil berücksichtigt werden, dieser beträgt bei den kleinen α - NaGdF_4 -Partikeln (Schalenvorstufe) meist etwa 40%. Für die Kernpartikel schwankt dieser Wert abhängig von der Größe. Während große β - NaGdF_4 :Yb,Er-Partikel eher 10% organischen Anteil haben, haben kleine Partikel wie die in Abbildung 39 eher Werte von etwa 25%. Nach 35 Minuten bei 300 °C ist die Synthese abgeschlossen. Das Röntgendiffraktogramm zeigt dann reines hexagonales Material und die TEM-Bilder zeigen Partikel mit einer engen Größenverteilung. Vergleicht man die Größe der Kernpartikel mit der Größe der Kern-Schale-Partikel, lässt sich feststellen, dass sich der Durchmesser von etwa 6 nm auf $12,2 \text{ nm} \pm 4,3\%$ tatsächlich ungefähr verdoppelt hat, somit scheint die Schale erfolgreich aufgewachsen zu sein.

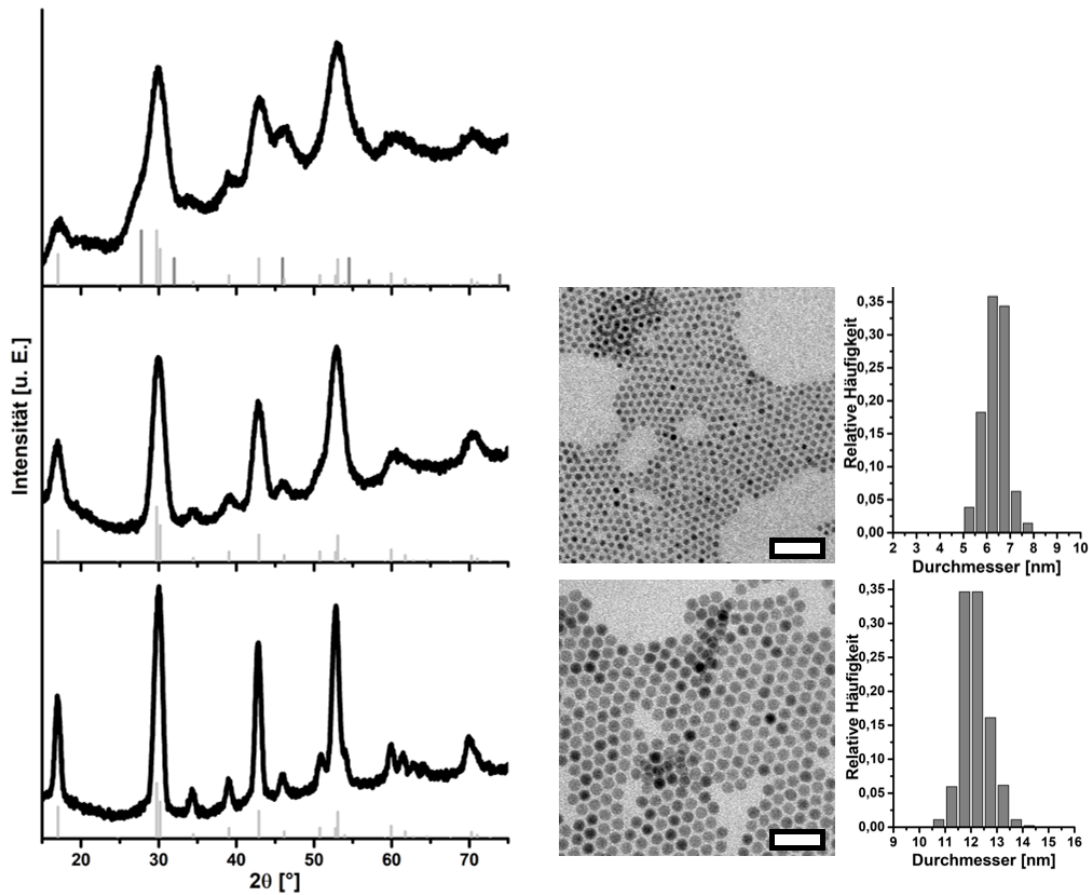


Abbildung 39: Kleine dotierte NaGdF₄-Nanopartikel mit NaGdF₄-Schale. Oben: Röntgendiffraktogramm der Vorläuferpartikel der Kernpartikel, hergestellt mit einem SE-zu-NaF-Verhältnis von 1:60 bei 200 °C. Mitte: Röntgendiffraktogramm, TEM-Bild und Größenverteilung, der daraus bei 300 °C erhaltenen β -NaGdF₄:Yb,Er-Kernpartikel. Unten: Röntgendiffraktogramm, TEM-Bild und Größenverteilung der NaGdF₄:Yb,Er/NaGdF₄ Kern-Schale-Partikel. Die Skalenbalken entsprechen 50 nm.

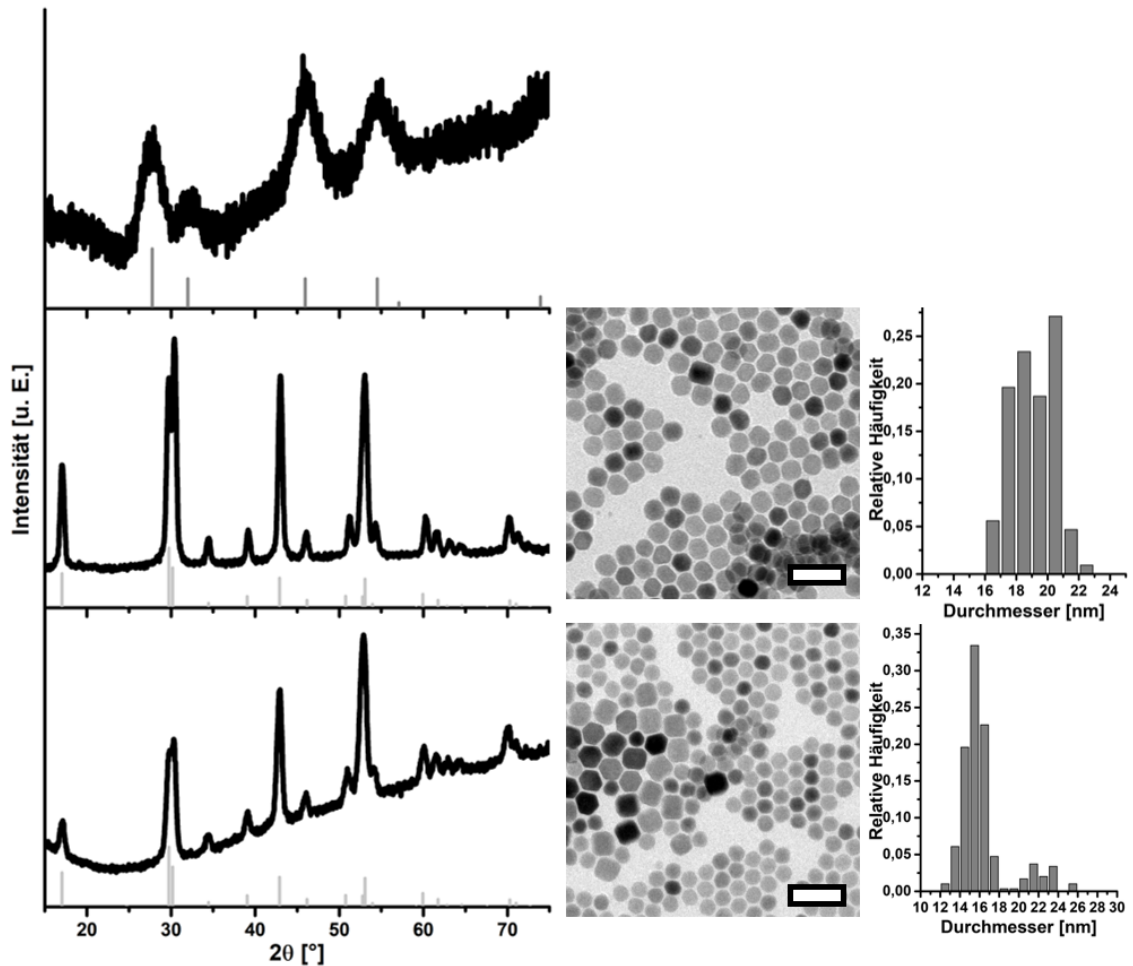


Abbildung 40: Größere Yb,Er-dotierte NaGdF_4 -Nanopartikel mit NaGdF_4 -Schale. Oben: Röntgendiffraktogramm der als Vorstufe verwendeten $\alpha\text{-NaGdF}_4\text{:Yb,Er}$ -Partikeln, hergestellt mit einem SE-zu-NaF-Verhältnis von 1:10. Mitte: Röntgendiffraktogramm, TEM-Bild und Größenverteilung der daraus hergestellten $\beta\text{-NaGdF}_4\text{:Yb,Er}$ -Kernpartikel. Unten: Röntgendiffraktogramm, TEM-Bild und Größenverteilung der $\text{NaGdF}_4\text{:Yb,Er}/\text{NaGdF}_4$ Kern-Schale-Partikel. Die Skalenbalken entsprechen 50 nm.

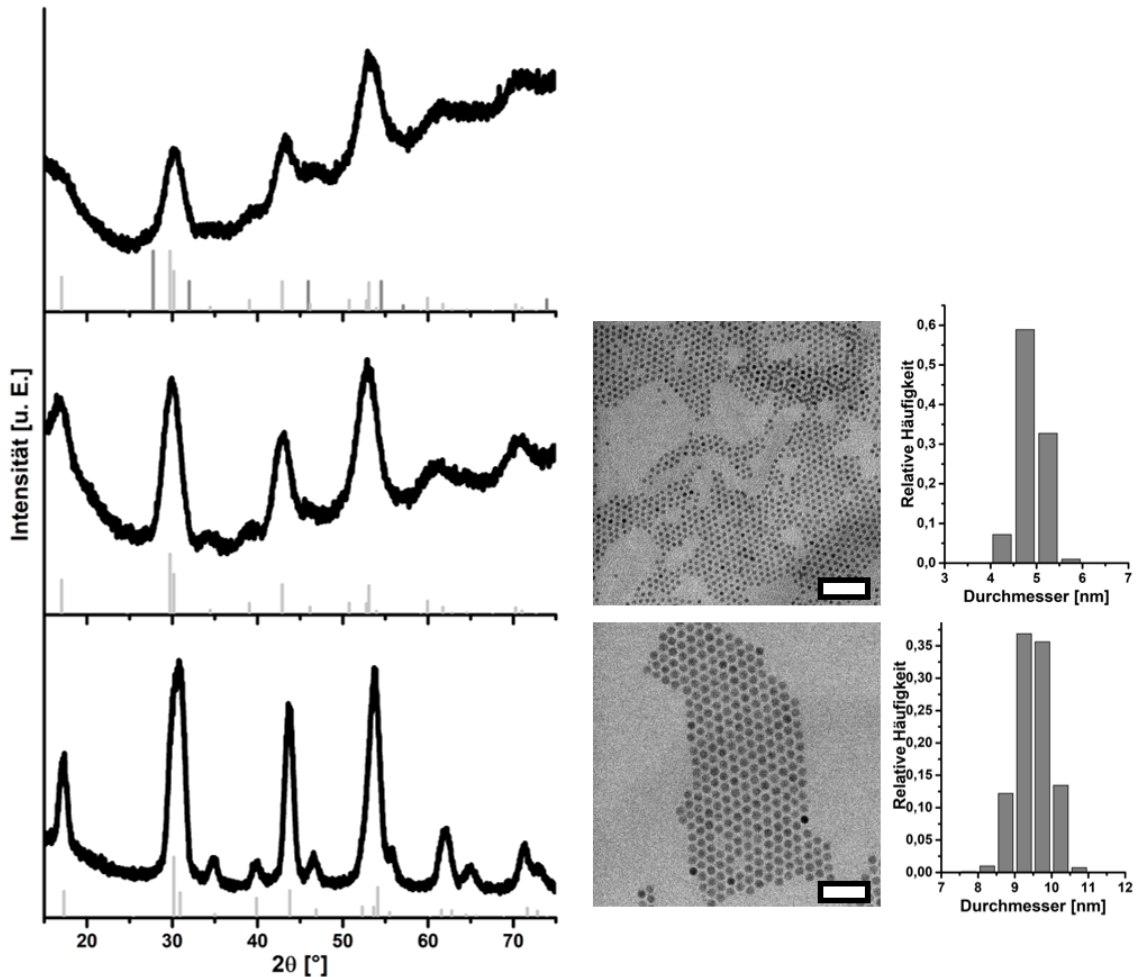


Abbildung 41: Kleine Yb,Er-dotierte NaGdF₄-Nanopartikel mit NaYF₄-Schale. Oben: Röntgendiffraktogramm der als Ausgangsmaterial verwendete α -NaGdF₄:Yb,Er-Partikel, hergestellt mit einem SE-zu-NaF-Verhältnis von 1:60. Mitte: Röntgendiffraktogramm, TEM-Bild und Größenverteilung der daraus hergestellten β -NaGdF₄:Yb,Er-Kernpartikel. Unten: Röntgendiffraktogramm, TEM-Bild und Größenverteilung der β -NaGdF₄:Yb,Er/NaYF₄ Kern-Schale-Partikel. Die Skalenbalken entsprechen 50 nm.

Für größere Kern-Partikel wird im ersten Schritt der Synthese das SE-zu-NaF-Verhältnis entsprechend Kapitel 4.1.1 geändert. Für eine mittlere Partikelgröße wird ein Verhältnis von 1:10 gewählt. Wenn die bei 200 °C hergestellten, kleinen α -NaGdF₄:Yb,Er-Partikeln 30 Minuten bei 300 °C erhitzt werden, entstehen Kernpartikel von 19,1 nm \pm 7,3%. Werden diese Kernpartikel nun im Verhältnis 1:7 mit kleinen α -NaGdF₄-Partikeln als Schalenvorstufe auf 300 °C erhitzt, so sieht man in Abbildung 40, dass nach 50 Minuten kein α -Material mehr vorhanden ist, sondern sämtliches Material in die β -Phase umgewandelt wurde. Bei genauerer Betrachtung der TEM-Bilder lässt sich allerdings feststellen, dass die Partikel sich nicht im Radius verdoppelt haben. Tatsächlich sind zwei verschiedene Größenfraktionen zu erkennen. Die etwas größeren Partikel können den vorherigen Kernen zugeordnet werden. Die etwas kleineren Partikel entsprechen mit etwa 15 nm den Partikeln, die entstehen, wenn man die Schalenvorstufe in Abwesenheit von Kernpartikeln umwandeln würde. Da bei dem Gruppe II-Lanthanoid Gd mit der NaF-Methode keine α -NaGdF₄-Partikel herzustellen sind, die eine noch geringere Tendenz β -Keime zu bilden aufweisen, muss ein anderes Schalenmaterial verwendet werden, das sich besser eignet. Die Ergebnisse aus Kapitel 4.1 zeigen, dass NaYF₄ bei der gleichen Synthesemethode in Abwesenheit von Kernpartikeln deutlich größere β -Partikel bildet. Diese wären somit besser als Schalenmaterial geeignet.

Für das NaYF₄-Schalenmaterial wird die gleiche Synthese verwendet wie im Falle des NaGdF₄-Schalenmaterials. Lediglich das Gd-Acetat wird durch Y-Acetat ausgetauscht. Laut der Ergebnisse aus Kapitel 4.1 werden β -NaYF₄-Partikel, die aus α -Partikeln bei einem Y:NaF-Verhältnis von 1:6 hergestellt wurden, über 400 nm groß. Demnach bilden sich bei der NaYF₄-Synthese deutlich weniger Keime als bei der gleichen Synthese von NaGdF₄.

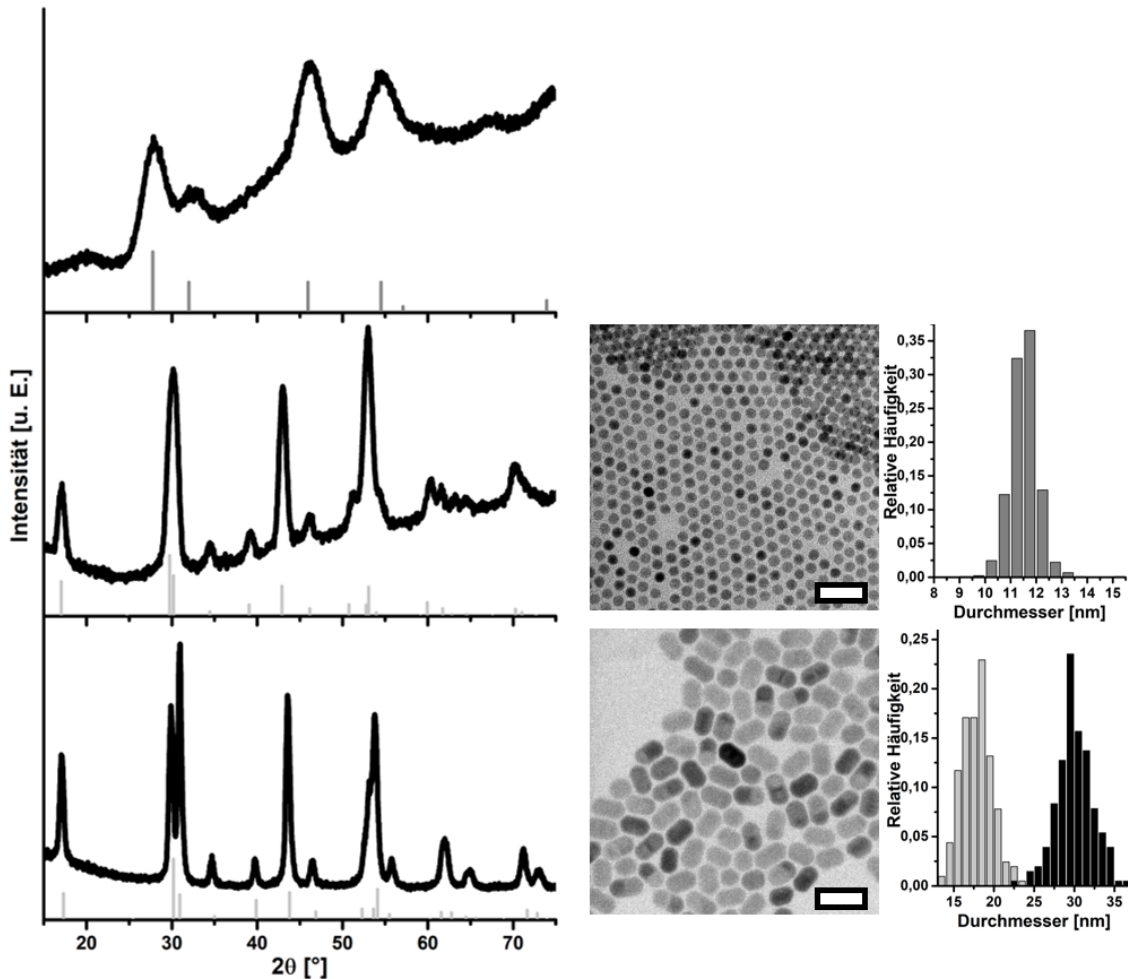


Abbildung 42: Mittlere Yb,Er-dotierte NaGdF₄-Nanopartikel mit NaYF₄-Schale. Oben: Röntgendiffraktogramm der als Ausgangsmaterial verwendete α -NaGdF₄:Yb,Er-Partikel, hergestellt mit einem SE-zu-NaF-Verhältnis von 1:10. Mitte: Röntgendiffraktogramm, TEM-Bild und Größenverteilung der daraus hergestellten β -NaGdF₄:Yb,Er-Kernpartikel. Unten: Röntgendiffraktogramm, TEM-Bild und Größenverteilung der β -NaGdF₄:Yb,Er/NaYF₄ Kern-Schale-Partikel. Die Skalenbalken entsprechen 50 nm.

Für die β -NaGdF₄:Yb,Er/NaYF₄ Kernpartikel werden drei verschiedene Größen gewählt, um diese miteinander zu vergleichen. Die größten Kernpartikel können mit dem SE/NaF-Verhältnis von 1:6 hergestellt werden, die kleinsten mit einem Verhältnis von 1:60 und für eine mittlere Größe wurde ein Verhältnis von 1:10 ausgewählt. Wie vorher wurde die 7-fache Menge an Schalenmaterial hinzugefügt. Also sollte die Umhüllung auch hier den Durchmesser der Partikel verdoppeln. Die kleinsten Kerne entstanden aus α -NaGdF₄:Yb,Er-Partikeln, die mit einem SE-zu-NaF-Verhältnis von 1:60 hergestellt wurden. Nach acht-minütigen Erhitzen dieses α -Materials auf 300 °C werden β -NaGdF₄:Yb,Er-Partikel mit enger Größenverteilung und einen Durchmesser von $4,9 \text{ nm} \pm 5,4\%$ erhalten. Werden diese Kernpartikel jetzt mit der 7-fachen Menge an α -NaGdF₄-Partikeln als Schalenvorstufe auf 300 °C aufgeheizt, zeigt sich nach 30 Minuten im Röntgendiffraktogramm in Abbildung 41, dass kein kubisches Material mehr vorhanden ist. Zieht man nun die TEM-Bilder hinzu, ist zu sehen, dass Partikel mit enger Größenverteilung und einem Durchmesser von $9,5 \text{ nm} \pm 4,7\%$ entstanden sind. Im Vergleich mit den Kernpartikeln von $4,9 \text{ nm}$ Größe lässt sich feststellen, dass sich der Durchmesser wie erwartet ungefähr verdoppelt hat.

Werden α -NaGdF₄:Yb,Er-Partikel bei 200 °C mit einem SE-zu-NaF-Verhältnis von 1:10 hergestellt, entstehen daraus in der Kernpartikel-Synthese nach 30 Minuten bei 300 °C β -NaGdF₄:Yb,Er-Partikel mit einem Durchmesser von $11,5 \text{ nm} \pm 4,7\%$. Diese Kernpartikel wurden dann mit kleinen α -NaYF₄-Partikeln als Schalenvorstufe im Molverhältnis 1:7 in Ölsäure/Octadecen gemischt. Die Lösung musste 60 Minuten auf 300 °C aufgeheizt werden, damit sich die kubische Phase komplett umgewandelt hat. Aus den TEM-Bildern in Abbildung 42 lässt sich eine mittlere Größe von $30 \text{ nm} \pm 7,5\%$ in der c-Achse und $17,9 \text{ nm} \pm 10,5\%$ in der a-Achse ermitteln. Damit sind die Partikel nun nicht mehr sphärisch, sondern Ellipsoide. Um deren Größe mit der der sphärischen Kern-Partikel zu vergleichen, wird zunächst das Volumen ermittelt und dieses in den Durchmesser einer Kugel mit diesem Volumen umgerechnet. Die Formel für das Volumen eines Ellipsoiden lautet:

$$(7) \quad V_{\text{Ellipsoid}} = 4/3 \cdot \pi \cdot abc$$

a , b und c sind dabei die Halbachsen des Körpers. Die TEM-Bilder zeigen, dass in unserem Fall die a- und b-Achse etwa gleich lang sind. Mit etwa 9 nm für die Werte a und b und 15 nm für den Wert c ergibt sich ein Volumen von etwa 5.089 nm³. Das Volumen einer Kugel wird analog eines Ellipsoids mit drei gleichlangen Achsen folgendermaßen berechnet:

$$(8) \quad V_{Kugel} = 4/3 \cdot \pi \cdot r^3$$

Wenn in diese Formel das eben berechnete Volumen von 5.089 nm³ eingefügt und nach r aufgelöst wird, ergibt sich ein Radius von 10,6 nm, welches einem Durchmesser von 21,2 nm entspricht. Verglichen mit dem Durchmesser der Kernpartikel von 11,5 nm ist auch hier feststellbar, dass sich der Durchmesser durch die Umhüllung wie erwartet verdoppelt hat.

Im Fall der größten Partikel werden Kerne mit den Maßen 23,5 nm ± 7,2% umhüllt. Diese wurden durch Erhitzen von α-NaGdF₄:Yb,Er-Partikeln als Vorstufe 60 Minuten bei 300 °C hergestellt, welche mit einem SE-zu-NaF-Verhältnis von 1:6 synthetisiert wurden. Werden diese Kernpartikel zusammen mit der 7-fachen Menge an α-NaYF₄-Schalenvorstufe für 90 Minuten bei 300 °C erhitzt, lässt sich im Röntgendiffraktogramm keine α-Phase mehr erkennen. Auf den TEM-Bildern sind Partikel mit der Form eines hexagonalen Prismas mit verlängerter c-Achse zu erkennen. Mit Maßen von 33,7 nm ± 11,5% x 64 nm ± 5,3% lässt sich das Volumen eines hexagonalen Prismas durch folgende Formel berechnen:

$$(9) \quad V_{hexagonalesPrisma} = 1,5 \cdot a^2 \cdot \sqrt{3} \cdot h$$

Mit a als halbe Breite des Prismas in a- bzw. b-Richtung und h als Höhe des Prismas in c-Richtung, ergibt sich ein Volumen von 47.490 nm³. Umgerechnet hätte eine volumengleiche Kugel damit etwa 45 nm im Durchmesser. Dies entspricht wieder etwa einer Verdopplung des Durchmessers der Kernpartikel mit einer Größe von 23,5 nm.

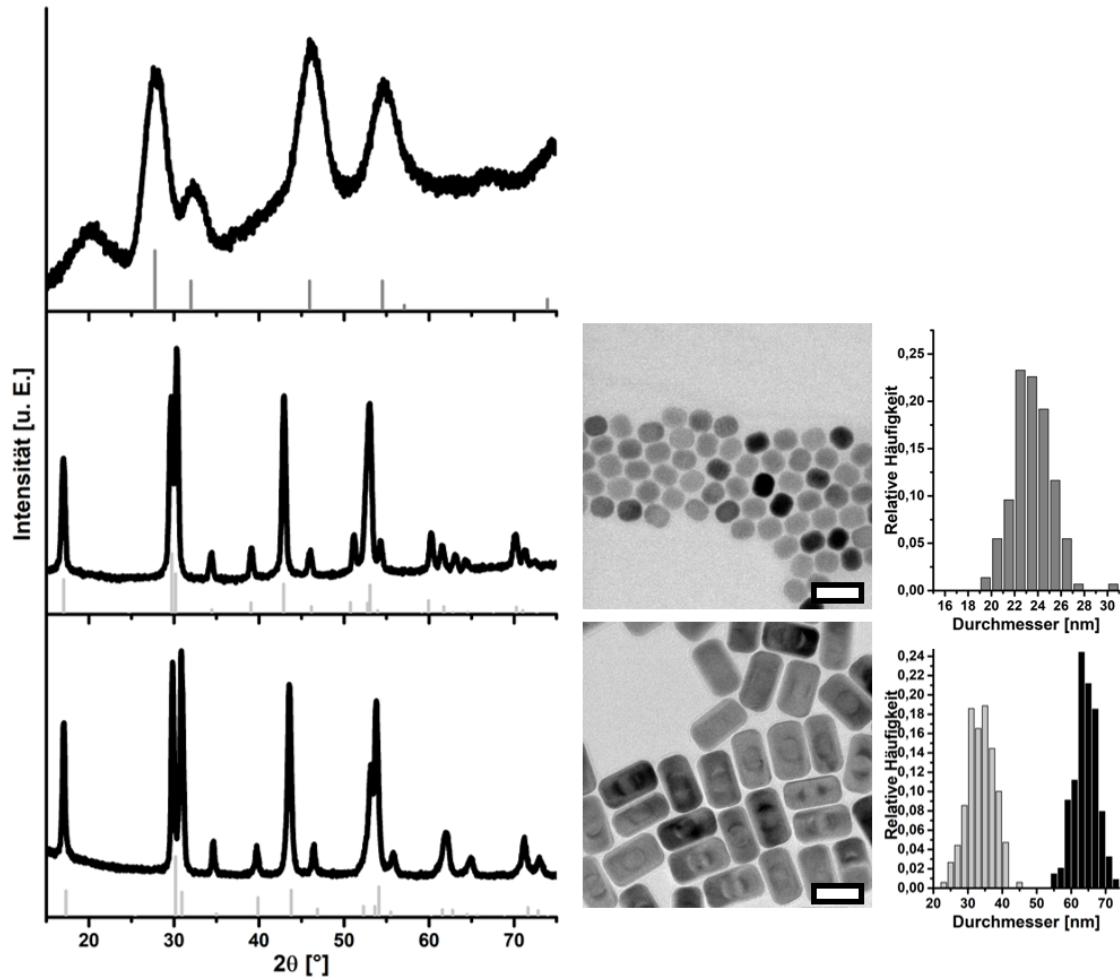


Abbildung 43: Große Yb,Er-dotierte NaGdF_4 -Nanopartikel mit NaYF_4 -Schale. Oben: Röntgendiffraktogramm der als Ausgangsmaterial verwendete $\alpha\text{-NaGdF}_4\text{:Yb,Er}$ -Partikel, hergestellt mit einem SE-zu- NaF -Verhältnis von 1:6. Mitte: Röntgendiffraktogramm, TEM-Bild und Größenverteilung der daraus hergestellten $\beta\text{-NaGdF}_4\text{:Yb,Er}$ -Kernpartikel. Unten: Röntgendiffraktogramm, TEM-Bild und Größenverteilung der $\beta\text{-NaGdF}_4\text{:Yb,Er}/\text{NaYF}_4$ Kern-Schale-Partikel. Die Skalenbalken entsprechen 50 nm.

4.2.2 Optische Eigenschaften von Ytterbium und Erbium dotierten NaGdF₄-Nanopartikeln mit NaYF₄-Schale

Die im vorherigen Kapitel beschriebenen NaGdF₄:Yb,Er/NaYF₄ Kern-Schale-Partikel zeigen wegen der Co-Dotierung des Kerns mit Yb³⁺ und Er³⁺ Aufwärtskonversion und wurden deshalb auch spektroskopisch untersucht. Um die Upconversion-Emission zu studieren, wurde der Feststoff mit einem Laser mit 968 nm angeregt. Im Gegensatz zu den Proben in Kapitel 4.1.1 wurde der Laser hier nur mit 2 W betrieben, da sich sonst die Liganden auf der Oberfläche während der Messung dunkel färben. Abbildung 44 zeigt die Intensität der Upconversion-Emission der NaGdF₄:Yb,Er-Kernpartikel bei verschiedenen Partikelgrößen. Auffallend ist auch hier, dass die Intensität der kleineren Partikel nur einen Bruchteil derer der größten Partikel ausmacht. Die geringe Fluoreszenz der kleineren Partikel ist der Oberflächenlöschung zuzuschreiben, da kleinere Partikel eine im Verhältnis zum Volumen größere Oberfläche aufweisen. Dieser Verlustprozess sollte sich durch die Umhüllung mit der NaYF₄-Schale abschwächen lassen.

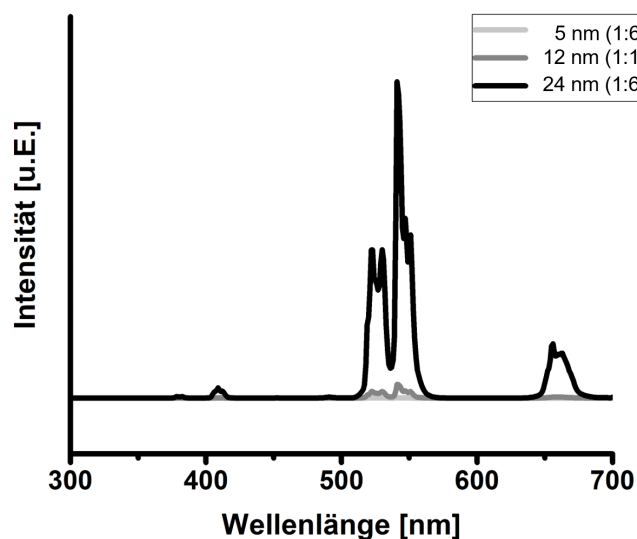


Abbildung 44: Emissionsspektren von NaGdF₄:Yb,Er-Kernpartikeln unterschiedlicher Größe. Die als Vorstufe verwendeten α -NaGdF₄:Yb,Er-Partikel wurden mit dem angegebenen SE/NaF-Verhältnis hergestellt. Angeregt wurde bei 968 nm mit 1,18 W/cm².

Die Spektren der mit einer Schale aus NaYF_4 umhüllten Partikel sind in Abbildung 45 abgebildet. Wie die Spektren der dazugehörigen Kerne in Abbildung 44, zeigen die größten Partikel immer noch die höchste Emissionsintensität, allerdings ist auch deutlich zu sehen, dass vor allem die Partikel mit mittlerer Größe im Verhältnis zu den größten Partikeln eine stärkere Emission zeigen. Die kleinsten Partikel zeigen immer noch eine sehr geringe Intensität, doch ist auch diese im Verhältnis zu den größten Partikeln durch die Umhüllung etwas stärker geworden. Dieser Vergleich zeigt, dass trotz Umhüllung insbesondere bei den kleineren Partikelgrößen noch Oberflächenlöschung der Fluoreszenz auftritt, denn andernfalls müsste deren Intensität die der größten Partikel erreichen. Hier ist zu beachten, dass die Schalendicke bei den drei Partikelgrößen unterschiedlich ist. Sie beträgt durchschnittlich 2,2 nm, 6 nm bzw. 12 nm bei den kleinen, mittleren bzw. großen Partikeln. Offensichtlich sind Schalendicken von 2,5 nm und 6 nm nicht ausreichend, um Oberflächenlöschung zu unterbinden.

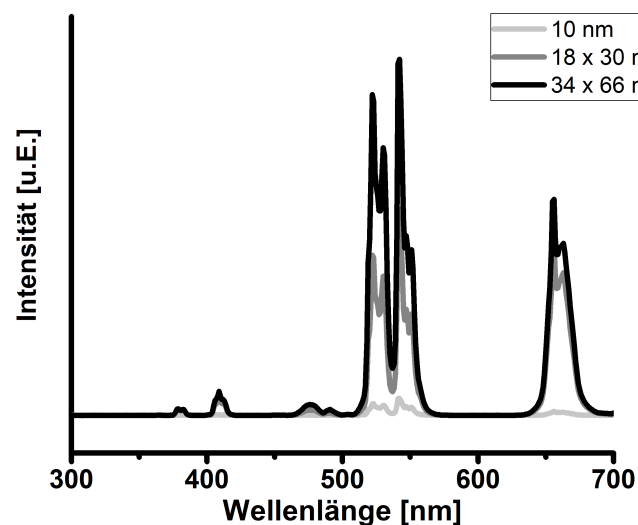


Abbildung 45: Emissionsspektren der $\text{NaGdF}_4:\text{Yb,Er}/\text{NaYF}_4$ -Kern-Schale-Partikel, hergestellt aus den Kernen aus Abbildung 44. Angeregt wurde mit $1,18 \text{ W/cm}^2$ und 968 nm .

In allen Fällen führt die NaYF_4 -Schale aber zu einem Zuwachs der Emissionsintensität. Abbildung 46 zeigt dazu die Spektren der kleinsten Kerne und der da-

zugehörigen Kern-Schale-Partikel. Die Intensität der Kern-Schale-Partikel ist um ein vielfaches höher, auch wenn das Signal-zu-Rausch-Verhältnis zeigt, dass die Intensität insgesamt nicht sehr hoch ist. Auffällig ist bei diesen Partikeln, dass das Verhältnis von grüner zu roter Emission recht groß ist.

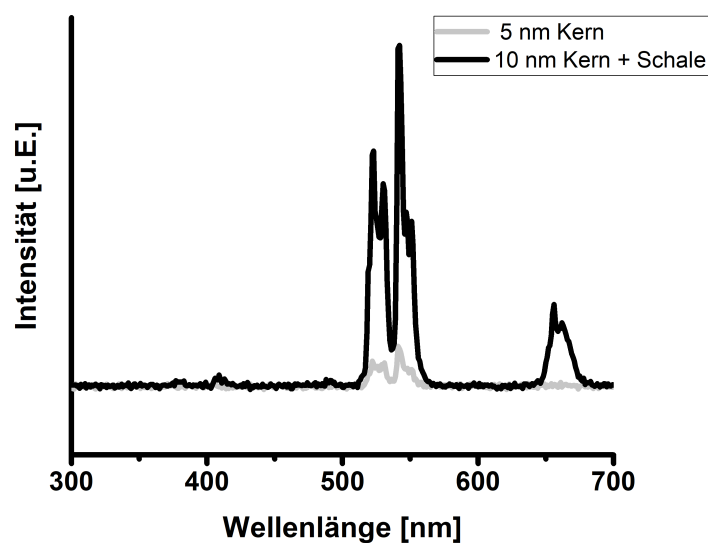


Abbildung 46: Emissionsspektren der $\text{NaGdF}_4:\text{Yb,Er}$ -Kerne und der $\text{NaGdF}_4:\text{Yb,Er}/\text{NaYF}_4$ -Kern-Schale-Partikel, deren α - $\text{NaGdF}_4:\text{Yb,Er}$ -Ausgangsmaterial mit einem SE/NaF -Verhältnis von 1:60 hergestellt wurden. Angeregt wurde bei 968 nm mit $1,18 \text{ W}/\text{cm}^2$.

Ein ähnliches Bild zeigt sich in Abbildung 47, in der die Spektren der mittleren Partikel mit den entsprechenden Kern-Schale-Partikeln verglichen werden. Auch hier ist die Emissionsintensität der Kern-Schale-Partikel deutlich höher, als die der Kerne. Die Zunahme ist nicht ganz so stark, wie bei den kleineren Partikeln in Abbildung 46, die Intensität ist insgesamt aber höher als bei den kleinen Partikeln.

Ein ganz anderes Verhalten zeigen die Spektren der größten Partikel, die in Abbildung 48 gezeigt sind. Hier haben die Kernpartikel, eine höhere Emissionsintensität als die dazugehörigen Kern-Schale-Partikel. Eine mögliche Erklärung für diesen Fall ist, dass die Kerne bereits so groß waren, dass die Oberflächenlöschung keine große

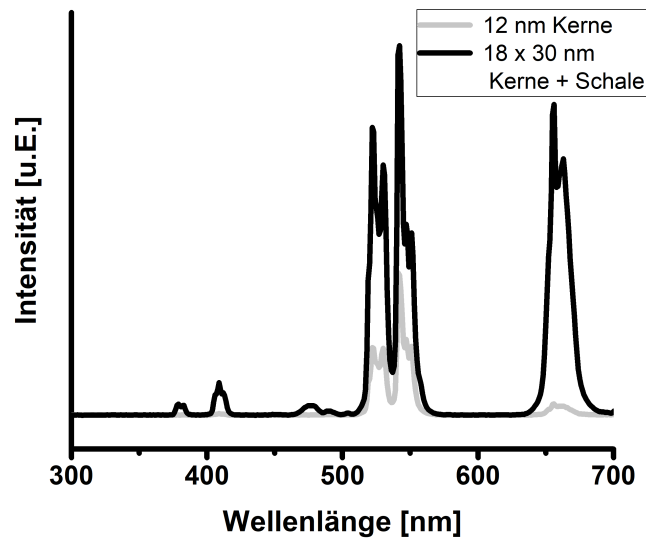


Abbildung 47: Emissionsspektren der NaGdF₄:Yb,Er-Kerne und der NaGdF₄:Yb,Er/NaYF₄-Kern-Schale-Partikel, deren α -NaGdF₄:Yb,Er-Ausgangsmaterial mit einem SE/NaF-Verhältnis von 1:10 hergestellt wurden. Angeregt wurde bei 968 nm mit 1,18 W/cm².

Rolle spielt. Werden diese Kerne nun mit dem siebenfachen Volumen einer Schale aus undotiertem NaYF₄ umhüllt, hat es einen größeren Einfluss auf die Emissionsintensität, dass in dem gleichen untersuchten Volumen acht Mal weniger optisch aktives Material vorliegt als bei den Kernen. Dies führt zu einer geringeren Emissionsintensität. Andere Arbeiten zeigen, dass auch dünne Schalen zu einer Erhöhung der Fluoreszenz führen. In diesem Fall wäre eine dünnere Schale vermutlich die bessere Wahl für eine stärkere Emissionsintensität.⁶

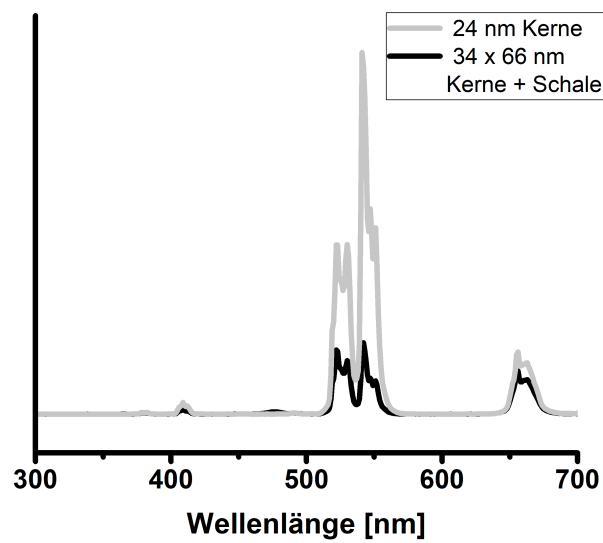


Abbildung 48: Emissionsspektren der NaGdF₄:Yb,Er-Kerne und der NaGdF₄:Yb,Er/NaYF₄-Kern-Schale-Partikel, deren α -NaGdF₄:Yb,Er-Ausgangsmaterial mit einem SE/NaF-Verhältnis von 1:6 hergestellt wurden. Angeregt wurde bei 968 nm mit 1,18 W/cm².

5 Zusammenfassung und Ausblick

Nanopartikel aus β -NaSEF₄ (SE=Seltene Erden) können heute mit extrem schmalen Partikelgrößenverteilungen synthetisiert werden. In der hier vorliegenden Arbeit wurde versucht, Syntheseparameter zu identifizieren, die die Keimbildung dieser Partikel bestimmen. Die Keimbildung ist von entscheidender Wichtigkeit für die Größenkontrolle in der Synthese, da die Anzahl der Kristallkeime die Anzahl der Partikel bestimmt und bei gegebener Gesamtstoffmenge damit auch deren Größe.

Um die Anzahl der Einflussfaktoren zu minimieren wurde auf Basis von Vorarbeiten von Voß et al. zunächst das Syntheseverfahren für β -NaSEF₄-Partikel mit SE=Gd und SE=Y drastisch vereinfacht und auf die Reaktion von in Ölsäure/Octadecen gelösten Seltenerdoleaten mit einem Überschuss an pulverförmigen Natriumfluorid reduziert. Auch auf diese Weise werden monodisperse β -NaGdF₄- bzw. β -NaYF₄-Partikel erhalten. Überraschenderweise zeigte sich, dass die Morphologie des verwendeten NaF-Pulvers einen starken Einfluss auf die Keimbildung hat: Durch Gefriertrocknung einer wässrigen NaF-Lösung hergestelltes NaF-Pulver führt zur Bildung einer viel größeren Anzahl von Keimen und damit viel kleineren Partikeln als die Verwendung einer gleichen Menge an handelsüblichen, makrokristallinem NaF-Pulver. Untersuchungen mittels Röntgenpulverdiffraktometrie zeigen, dass das gefriergetrocknete NaF eine sehr viel kleinere Kristallitgröße aufweist. Der Verdacht, dass die Gesamtoberfläche des eingesetzten NaF-Pulvers die Keimbildung bestimmt, ließ sich dadurch erhärten, dass die mit gefriergetrocknetem NaF erzielten kleinen Partikelgrößen auch mit makrokristallinem NaF-Pulver erreicht werden können, wenn dessen Menge in der Synthese verzehnfacht wird. Gleichzeitig wurde damit eine sehr einfache Methode der Größenkontrolle in dem bereits stark vereinfachten Syntheseverfahren erreicht. Die Menge des bei der Synthese eingesetzten NaF-Pulvers bestimmt die Partikelgröße. Die Größe der β -NaGdF₄-Partikel kann so systematisch zwischen zwischen 3 und 12 nm variiert werden und die Größe von β -NaYF₄-Partikeln zwischen 35 nm x 49 nm und 466 nm x 311.

Der große Unterschied zwischen den beiden Größenbereichen zeigt bereits den zweiten Parameter, der die Keimbildung bestimmt: Ungeachtet der chemischen Ähnlichkeit der Seltenen Erden hat die Wahl des Seltenerdions entscheidenden Einfluss

auf die Partikelgröße und damit die Keimbildung der β -NaSEF₄-Partikel. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dies durch Variation des Seltenerdions, d.h. durch die Synthese von β -NaSEF₄-Partikeln mit SE=Sm-Lu für verschiedene, jeweils konstante Verhältnisse von SE zu NaF gezeigt: Für jedes SE/NaF-Verhältnis erhöht sich die Partikelgröße systematisch von Gd zu Lu und, sehr viel schwächer, von Gd zu Sm. Dies erklärt auch, warum die Dotierung von β -NaGdF₄-Partikeln mit schwereren Lanthanoiden wie Yb und Er die Partikelgröße erhöht.

Schließlich zeigt der Vergleich mit einem anderen Syntheseverfahren von Rinkel et al., mit dem auch kleine β -NaSEF₄-Partikel der schweren Lanthanoide zugänglich sind, dass noch mindestens ein dritter, bis heute unbekannter Parameter existieren muss, der die Keimbildung beeinflusst.

Im letzten Teil der Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Synthesebedingungen, die zu sehr geringer Keimbildung führen, auch sehr gut geeignet sind um eine Hülle von zum Beispiel β -NaYF₄ auf β -NaSEF₄-Partikeln abzuscheiden. Diese Hülle verbessert wie ebenfalls gezeigt wird, die optischen Eigenschaften von β -NaGdF₄:Yb,Er-Partikeln, die Aufwärtskonversion unter Anregung mit nahinfrarotem Licht zeigen.

Anhang

Verwendete Chemikalien

Folgende Chemikalien wurden im Rahmen dieser Arbeit verwendet:

- Yttriumoxid (Intematix, 99,9%)
- Samariumoxid (Sigma, 99,9%)
- Europiumoxid (Intematix, 99,9%)
- Gadoliniumoxid (Intematix, 99,9%)
- Terbiumoxid (Xinglu Chemicals, 99,99%)
- Dysprosiumoxid (Sigma, 99,9%)
- Holmiumoxid (Chemos, 99,9%)
- Erbiumoxid (Chemos, 99,9%)
- Thuliumoxid (Chemos, 99,9%)
- Ytterbiumoxid (Chemos, 99,9%)
- Lutetiumoxid (Xinglu Chemicals, 99,99%)
- Natriumfluorid (Sigma Aldrich)
- Natriumoleat (Sigma Aldrich, >82%)
- Ammoniumfluorid (Alpha-Aesar, zur Analyse)
- Ölsäure (Fischer, pur)
- 1-Octadecen (Alpha-Aesar, technisch)
- Essigsäure (Güssing, zur Analyse)
- Essigsäureanhydrid (Merck, zur Analyse)
- n-Hexan (Th. Geyer, >95%)
- Ethanol (AHK Alkoholhandel, 96%)

Probenname	Einwaage	Lösungsmittel	Synthesetemperatur	Synthesedauer	Produkt	In Abbildung
JC418	Gd-Acetat: 1,67 g NaF: 1,26 g	25 ml Ölsäure 25 ml Octadecen	200 °C	60 min	α -NaGdF ₄	6 (oben) 7 (links) 19
JC419	JC418: 1,07 g	5 ml Ölsäure 5 ml Octadecen	300 °C	50 min	β -NaGdF ₄	6 (unten) 7 (rechts) 19
JC417	Gd-Acetat: 1,67 g NaF (gefriergetrocknet): 1,26 g	25 ml Ölsäure 25 ml Octadecen	200 °C	60 min	β -NaGdF ₄	10 (oben) 11 (links)
FR06	Gd-Acetat: 1,67 g NaF: 12,6 g	25 ml Ölsäure 25 ml Octadecen	200 °C	60 min	β -NaGdF ₄	10 (unten) 11 (rechts) 19
JC348	Y-Acetat: 1,33 g NaF: 1,26 g	25 ml Ölsäure 25 ml Octadecen	200 °C	60 min	α -NaYF ₄	12 (oben) 27
JC356_2	JC348: 0,94 g	5 ml Ölsäure 5 ml Octadecen	300 °C	5 h	β -NaYF ₄	12 (unten) 15 (links) 20 + 28 + 30
JC428	Y-Acetat: 1,33 g NaF (gefriergetrocknet): 1,26 g	25 ml Ölsäure 25 ml Octadecen	200 °C	60 min	α -NaYF ₄	13 (oben)
JC429	JC428: 0,94 g	5 ml Ölsäure 5 ml Octadecen	300 °C	60 min	β -NaYF ₄	14 (oben) 15 (Mitte)
JC401	Y-Acetat: 1,33 g NaF: 12,6 g	25 ml Ölsäure 25 ml Octadecen	200 °C	60 min	α -NaYF ₄	13 (unten) 25
JC402	JC401: 0,94 g	5 ml Ölsäure 5 ml Octadecen	300 °C	60 min	β -NaYF ₄	14 (unten) 15 (rechts) 20 26
JC485	Y-Acetat: 1,33 g NaF + NH ₄ OA: 3,05 g	25 ml Ölsäure 25 ml Octadecen	200 °C	60 min	α -NaYF ₄	17 (oben)
JC486	JC485: 0,94 g	5 ml Ölsäure 5 ml Octadecen	300 °C	60 min	β -NaYF ₄	17 (unten) 18

5 Zusammenfassung und Ausblick

Probenname	Einwaage	Lösungsmittel	Synthesetemperatur	Synthesedauer	Produkt	In Abbildung
JC420	Gd-Acetat: 1,67 g NaF: 2,1 g	25 ml Ölsäure 25 ml Octadecen	200 °C	60 min	α -NaGdF ₄	19
JC421	JC420: 1,07 g	5 ml Ölsäure 5 ml Octadecen	300 °C	40 min	β -NaGdF ₄	19
FR34	Gd-Acetat: 1,67 g NaF: 3,15 g	25 ml Ölsäure 25 ml Octadecen	200 °C	60 min	α -NaGdF ₄	19
FR35	FR34: 1,07 g	5 ml Ölsäure 5 ml Octadecen	300 °C	25 min	β -NaGdF ₄	19
FR20	Gd-Acetat: 1,67 g NaF: 6,3 g	25 ml Ölsäure 25 ml Octadecen	200 °C	60 min	β -NaGdF ₄	19
FR25	FR20: 0,85 g	5 ml Ölsäure 5 ml Octadecen	300 °C	1 min	β -NaGdF ₄	19
JC349	Y-Acetat: 1,33 g NaF: 2,1 g	25 ml Ölsäure 25 ml Octadecen	200 °C	60 min	α -NaYF ₄	20
JC357	JC349: 0,94 g	5 ml Ölsäure 5 ml Octadecen	300 °C	4 h	β -NaYF ₄	20
JC351_2	Y-Acetat: 1,33 g NaF: 3,15 g	25 ml Ölsäure 25 ml Octadecen	200 °C	60 min	α -NaYF ₄	20
JC359_2	JC351_2: 0,94 g	5 ml Ölsäure 5 ml Octadecen	300 °C	2 h 50 min	β -NaYF ₄	20
JC352	Y-Acetat: 1,33 g NaF: 6,3 g	25 ml Ölsäure 25 ml Octadecen	200 °C	60 min	α -NaYF ₄	20
JC360	JC352: 0,94 g	5 ml Ölsäure 5 ml Octadecen	300 °C	90 min	β -NaYF ₄	20

Probenname	Einwaage	Lösungsmittel	Synthesetemperatur	Synthesedauer	Produkt	In-Abbildung
CE03	Gd-Acetat: 1,3 g Yb-Acetat: 0,35 g Er-Acetat: 0,034 g NaF: 1,26 g	25 ml Ölsäure 25 ml Octadecen	200 °C	60 min	α -NaGdF ₄ :Yb,Er	21
CE04	CE03: 1,08 g	5 ml Ölsäure 5 ml Octadecen	300 °C	60 min	β -NaGdF ₄ :Yb,Er	21 22 (rot)
CE08	Gd-Acetat: 1,3 g Yb-Acetat: 0,35 g Er-Acetat: 0,034 g NaF: 2,1 g	25 ml Ölsäure 25 ml Octadecen	200 °C	60 min	α -NaGdF ₄ :Yb,Er	21
CE14	CE08: 1,08 g	5 ml Ölsäure 5 ml Octadecen	300 °C	45 min	β -NaGdF ₄ :Yb,Er	21 22 (orange)
CE09	Gd-Acetat: 1,3 g Yb-Acetat: 0,35 g Er-Acetat: 0,034 g NaF: 3,15 g	25 ml Ölsäure 25 ml Octadecen	200 °C	60 min	α -NaGdF ₄ :Yb,Er	21
CE15	CE09: 1,08 g	5 ml Ölsäure 5 ml Octadecen	300 °C	30 min	β -NaGdF ₄ :Yb,Er	21 22 + 23 (gelb)
CE17	Gd-Acetat: 1,3 g Yb-Acetat: 0,35 g Er-Acetat: 0,034 g NaF: 6,3 g	25 ml Ölsäure 25 ml Octadecen	200 °C	60 min	α + β -NaYF ₄ :Yb,Er	21
CE21	CE17: 0,87 g	5 ml Ölsäure 5 ml Octadecen	300 °C	20	β -NaYF ₄ :Yb,Er	21 22 + 23 (grün)
CE11	Gd-Acetat: 1,3 g Yb-Acetat: 0,35 g Er-Acetat: 0,034 g NaF: 12,6 g	25 ml Ölsäure 25 ml Octadecen	200 °C	60 min	α + β -NaYF ₄ :Yb,Er	21
CE16	CE11: 0,87 g	5 ml Ölsäure 5 ml Octadecen	300 °C	8 min	β -NaYF ₄ :Yb,Er	21 22 + 23 (blau)

5 Zusammenfassung und Ausblick

Probenname	Einwaage	Lösungsmittel	Synthesetemperatur	Synthesedauer	Produkt	In Abbildung
JC510	Sm-Acetat: 1,64 g NaF: 12,6 g	25 ml Ölsäure 25 ml Octadecen	200 °C	60 min	β -NaSmF ₄	25 29 + 34
PR94	Eu-Acetat: 1,65 g NaF: 12,6 g	25 ml Ölsäure 25 ml Octadecen	200 °C	60 min	β -NaEuF ₄	25 29 + 34
KR544	Gd-Acetat: 1,67 g NaF: 12,6 g	25 ml Ölsäure 25 ml Octadecen	200 °C	60 min	β -NaGdF ₄	25 29 + 34
KR543	Tb-Acetat: 1,68 g NaF: 12,6 g	25 ml Ölsäure 25 ml Octadecen	200 °C	60 min	β -NaTbF ₄	25 29 + 34
KR542_a	Dy-Acetat: 1,7 g NaF: 12,6 g	25 ml Ölsäure 25 ml Octadecen	200 °C	60 min	α + β -NaDyF ₄	25
KR542_b	KR542_a: 1,09 g	5 ml Ölsäure 5 ml Octadecen	300 °C	10 min	β -NaDyF ₄	26 30 + 35
KR541_a	Ho-Acetat: 1,71 g NaF: 12,6 g	25 ml Ölsäure 25 ml Octadecen	200 °C	60 min	α -NaHoF ₄	25
KR541_b	KR541_a: 1,1 g	5 ml Ölsäure 5 ml Octadecen	300 °C	60 min	β -NaHoF ₄	26 30 + 35
KR540_a	Er-Acetat: 1,72 g NaF: 12,6 g	25 ml Ölsäure 25 ml Octadecen	200 °C	60 min	α -NaErF ₄	25
KR540_b	KR540_a: 1,11 g	5 ml Ölsäure 5 ml Octadecen	300 °C	60 min	β -NaErF ₄	26 30 + 35
KR538_a	Tm-Acetat: 1,73 g NaF: 12,6 g	25 ml Ölsäure 25 ml Octadecen	200 °C	60 min	α -NaTmF ₄	25
KR538_b	KR538_a: 1,12 g	5 ml Ölsäure 5 ml Octadecen	300 °C	60 min	β -NaTmF ₄	26 30 + 35
KR536_a	Yb-Acetat: 1,75 g NaF: 12,6 g	25 ml Ölsäure 25 ml Octadecen	200 °C	60 min	α -NaYbF ₄	25
KR536_b	KR536_a: 1,13 g	5 ml Ölsäure 5 ml Octadecen	300 °C	3 h	β -NaYbF ₄	26 30 + 35
KR535_a	Lu-Acetat: 1,76 g NaF: 12,6 g	25 ml Ölsäure 25 ml Octadecen	200 °C	60 min	α -NaLuF ₄	25
KR535_b	KR535_a: 1,14 g	5 ml Ölsäure 5 ml Octadecen	300 °C	3 h	β -NaLuF ₄	26 30 + 35

Probenname	Einwaage	Lösungsmittel	Synthesetemperatur	Synthesedauer	Produkt	In Abbildung
JC511	Sm-Acetat: 1,64 g NaF: 1,26 g	25 ml Ölsäure 25 ml Octadecen	200 °C	60 min	α -NaSmF ₄	27
JC512	JC511: 1,04 g	5 ml Ölsäure 5 ml Octadecen	300 °C	20 min	β -NaSmF ₄	28 29
PR115	Eu-Acetat: 1,65 g NaF: 1,26 g	25 ml Ölsäure 25 ml Octadecen	200 °C	60 min	α -NaEuF ₄	27
PR116	PR115: 1,05 g	5 ml Ölsäure 5 ml Octadecen	300 °C	30 min	β -NaEuF ₄	28 29
JC467	Gd-Acetat: 1,67 g NaF: 1,26 g	25 ml Ölsäure 25 ml Octadecen	200 °C	60 min	α -NaGdF ₄	27
JC468	JC467: 1,07	5 ml Ölsäure 5 ml Octadecen	300 °C	15 min	β -NaGdF ₄	28 29
JC497	Tb-Acetat: 1,68 g NaF: 1,26 g	25 ml Ölsäure 25 ml Octadecen	200 °C	60 min	α -NaTbF ₄	27
JC498	JC497: 1,08 g	5 ml Ölsäure 5 ml Octadecen	300 °C	30 min	β -NaTbF ₄	28 29
JC499	Dy-Acetat: 1,7 g NaF: 1,26 g	25 ml Ölsäure 25 ml Octadecen	200 °C	60 min	α -NaDyF ₄	27
JC500	JC499: 1,09 g	5 ml Ölsäure 5 ml Octadecen	300 °C	60 min	β -NaDyF ₄	28 30
JC501	Ho-Acetat: 1,71 g NaF: 1,26 g	25 ml Ölsäure 25 ml Octadecen	200 °C	60 min	α -NaHoF ₄	27
JC502	JC501: 1,1 g	5 ml Ölsäure 5 ml Octadecen	300 °C	2 h	β -NaHoF ₄	28 30
JC503	Er-Acetat: 1,72 g NaF: 1,26 g	25 ml Ölsäure 25 ml Octadecen	200 °C	60 min	α -NaErF ₄	27
JC504	JC503: 1,11 g	5 ml Ölsäure 5 ml Octadecen	300 °C	4 h	β -NaErF ₄	28 30
JC505	Tm-Acetat: 1,73 g NaF: 1,26 g	25 ml Ölsäure 25 ml Octadecen	200 °C	60 min	α -NaTmF ₄	27
JC506	JC505: 1,12 g	5 ml Ölsäure 5 ml Octadecen	300 °C	6 h 30 min	β -NaTmF ₄	28 30

5 Zusammenfassung und Ausblick

Probenname	Einwaage	Lösungsmittel	Synthesetemperatur	Synthesedauer	Produkt	In Abbildung
JC509	Sm-Acetat: 1,64 g NaOA: 12,2 g NH ₄ F: 2 g	50 ml Ölsäure 50 ml Octadecen	200 °C	60 min	β-NaSmF ₄	32 34
PR114	Eu-Acetat: 1,65 g NaOA: 12,2 g NH ₄ F: 2 g	50 ml Ölsäure 50 ml Octadecen	200 °C	60 min	β-NaEuF ₄	32 34
KR553	Gd-Acetat: 1,67 g NaOA: 12,2 g NH ₄ F: 2 g	50 ml Ölsäure 50 ml Octadecen	200 °C	60 min	β-NaGdF ₄	32 34
KR551	Tb-Acetat: 1,68 g NaOA: 12,2 g NH ₄ F: 2 g	50 ml Ölsäure 50 ml Octadecen	200 °C	60 min	β-NaTbF ₄	32 34
JC513	Dy-Acetat: 1,7 g NaOA: 12,2 g NH ₄ F: 2 g	50 ml Ölsäure 50 ml Octadecen	200 °C	60 min	α+β-NaDyF ₄	32
JC514	JC513: 1,09 g	5 ml Ölsäure 5 ml Octadecen	300 °C	10 min	β-NaDyF ₄	33 35
KR549_a	Ho-Acetat: 1,71 g NaOA: 12,2 g NH ₄ F: 2 g	50 ml Ölsäure 50 ml Octadecen	200 °C	60 min	α-NaHoF ₄	32
KR549_b	KR549_a: 1,1 g	5 ml Ölsäure 5 ml Octadecen	300 °C	60 min	β-NaHoF ₄	33 35
KR548_a	Er-Acetat: 1,72 g NaOA: 12,2 g NH ₄ F: 2 g	50 ml Ölsäure 50 ml Octadecen	200 °C	60 min	α-NaErF ₄	32
KR548_b	KR548_a: 1,11 g	5 ml Ölsäure 5 ml Octadecen	300 °C	60 min	β-NaErF ₄	33 35
KR547_a	Tm-Acetat: 1,73 g NaOA: 12,2 g NH ₄ F: 2 g	50 ml Ölsäure 50 ml Octadecen	200 °C	60 min	α-NaTmF ₄	32
KR547_b	KR547_a: 1,12 g	5 ml Ölsäure 5 ml Octadecen	300 °C	60 min	β-NaTmF ₄	33 35

Probenname	Einwaage	Lösungsmittel	Synthesetemperatur	Synthesedauer	Produkt	In Abbildung
KR546_a	Yb-Acetat: 1,75 g NaOA: 12,2 g NH ₄ F: 2 g	50 ml Ölsäure 50 ml Octadecen	200 °C	60 min	α-NaYbF ₄	32
KR546_b	KR546_a: 1,13 g	5 ml Ölsäure 5 ml Octadecen	300 °C	3 h	β-NaYbF ₄	33 35
KR545_a	Lu-Acetat: 1,76 g NaOA: 12,2 g NH ₄ F: 2 g	50 ml Ölsäure 50 ml Octadecen	200 °C	60 min	α-NaLuF ₄	32
KR545_b	KR545_a: 1,14 g	5 ml Ölsäure 5 ml Octadecen	300 °C	3 h	β-NaLuF ₄	33 35
DS36_a	Y-Acetat: 5,3 g NaOA: 48,7 g NH ₄ F: 8,14 g	200 ml Ölsäure 200 ml Octadecen	200 °C	60 min	α-NaYF ₄	32
DS36_b	DS36_b: 6,2 g	20 ml Ölsäure 20 ml Octadecen	300 °C	30 min	β-NaYF ₄	33 35
JC495	Y-Acetat: 1,33 g NaOA: 9,1 g NH ₄ F: 1,1 g	50 ml Ölsäure 50 ml Octadecen	200 °C	60 min	α-NaYF ₄	37
JC496	JC495: 0,94 g	5 ml Ölsäure 5 ml Octadecen	300 °C	30 min	β-NaYF ₄	37
JC485	Y-Acetat: 1,33 g NaF (gefriergetrocknet): 1,26 g	50 ml Ölsäure 50 ml Octadecen	200 °C	60 min	α-NaYF ₄	38
JC486	JC485: 0,94 g	5 ml Ölsäure 5 ml Octadecen	300 °C	60 min	β-NaYF ₄	38
JC332	Gd-Acetat: 5 g NaF: 3,8 g	75 ml Ölsäure 75 ml Octadecen	200 °C	60 min	α-NaGdF ₄	
JC333	Gd-Acetat: 1,3 g Yb-Acetat: 0,35 g Er-Acetat: 0,034 g NaF: 12,6 g	25 ml Ölsäure 25 ml Octadecen	200 °C	60 min	α+β-NaGdF ₄ :Yb,Er	39

5 Zusammenfassung und Ausblick

Probenname	Einwaage	Lösungsmittel	Synthesetemperatur	Synthesedauer	Produkt	In Abbildung
JC334	JC333: 1,08 g	5 ml Ölsäure 5 ml Octadecen	300 °C	8 min	β -NaGdF ₄ :Yb,Er	39
JC335	JC334: 0,173 g JC332: 1,79 g	8 ml Ölsäure 8 ml Octadecen	300 °C	35 min	β -NaGdF ₄ :Yb,Er/NaGdF ₄	39
JC391	Gd-Acetat: 1,3 g Yb-Acetat: 0,35 g Er-Acetat: 0,034 g NaF: 2,1 g	25 ml Ölsäure 25 ml Octadecen	200 °C	60 min	α -NaGdF ₄ :Yb,Er	40
JC392	JC391: 1,08 g	5 ml Ölsäure 5 ml Octadecen	300 °C	40 min	β -NaGdF ₄ :Yb,Er	40
JC393	JC392: 1,44 g JC332: 1,79 g	8 ml Ölsäure 8 ml Octadecen	300 °C	50 min	β -NaGdF ₄ :Yb,Er/NaGdF ₄	40
JC461	Y-Acetat: 4 g NaF: 3,8 g	75 ml Ölsäure 75 ml Octadecen	200 °C	60 min	α -NaYF ₄	
JC459	Gd-Acetat: 1,3 g Yb-Acetat: 0,35 g Er-Acetat: 0,034 g NaF: 12,6 g	25 ml Ölsäure 25 ml Octadecen	200 °C	60 min	α + β -NaGdF ₄ :Yb,Er	41
JC460	JC459: 1,08 g	5 ml Ölsäure 5 ml Octadecen	300 °C	8 min	β -NaGdF ₄ :Yb,Er	41 44 + 46
JC464	JC460: 1,73 g JC461: 1,3 g	8 ml Ölsäure 8 ml Octadecen	300 °C	30 min	β -NaGdF ₄ :Yb,Er/NaYF ₄	41 45 + 46
JC455	Gd-Acetat: 1,3 g Yb-Acetat: 0,35 g Er-Acetat: 0,034 g NaF: 2,1 g	25 ml Ölsäure 25 ml Octadecen	200 °C	60 min	α -NaGdF ₄ :Yb,Er	42
JC456	JC455: 1,08 g	5 ml Ölsäure 5 ml Octadecen	300 °C	45 min	β -NaGdF ₄ :Yb,Er	42 44 + 47
JC462_2	JC456: 1,44 g JC461: 1,3 g	8 ml Ölsäure 8 ml Octadecen	300 °C	60 min	β -NaGdF ₄ :Yb,Er/NaYF ₄	42 45 + 47

Probenname	Einwaage	Lösungsmittel	Synthesetemperatur	Synthesedauer	Produkt	In Abbildung
JC459	Gd-Acetat: 1,3 g Yb-Acetat: 0,35 g Er-Acetat: 0,034 g NaF: 2,1 g	25 ml Ölsäure 25 ml Octadecen	200 °C	60 min	α -NaGdF ₄ :Yb,Er	43
JC460	JC459: 1,08 g	5 ml Ölsäure 5 ml Octadecen	300 °C	60 min	β -NaGdF ₄ :Yb,Er	43 44 + 48
JC464_3	JC460: 1,44 g JC461: 1,3 g	8 ml Ölsäure 8 ml Octadecen	300 °C	90 min	β -NaGdF ₄ :Yb,Er/NaYF ₄	43 45 + 48

Literatur

1. Riedel, E. & Janiak, C. *Anorganische Chemie* (De Gruyter, 2015).
2. Norris, D. J., Efros, A. L., Rosen, M. & Bawendi, G. Size dependence of exciton fine Structure in CdSe quantum dots. *Physical Review B* **53**, 16347–16354 (1996).
3. Thoma, R. E., Insley, H. & Hebert, G. M. The Sodium Fluoride-Lanthanide Trifluoride Systems. *Inorganic Chemistry* **5**, 1222–1889 (1966).
4. Mai, H. X. *u. a.* High-quality sodium rare-earth fluoride nanocrystals: Controlled synthesis and optical properties. *Journal of the American Chemical Society* **128**, 6426–6436 (2006).
5. Li, X. M., Wang, R., Zhang, F. & Zhao, D. Y. Engineering Homogeneous Doping in Single Nanoparticle To Enhance Upconversion Efficiency. *Nano Letters* **14**, 3634–3639 (2014).
6. Wang, F., Wang, J. A. & Liu, X. G. Direct Evidence of a Surface Quenching Effect on Size-Dependent Luminescence of Upconversion Nanoparticles. *Angewandte Chemie-International Edition* **49**, 7456–7460 (2010).
7. Ramasamy, P., Chandra, P., Rhee, S. W. & Kim, J. Enhanced upconversion luminescence in NaGdF₄:Yb,Er nanocrystals by Fe³⁺ doping and their application in bioimaging. *Nanoscale* **5**, 8711–8717 (2013).
8. Johnson, N. J. J., Oakden, W., Stanisz, G. J., Prosser, R. S. & van Veggel, F. C. J. M. Size-Tunable, Ultrasmall NaGdF₄ Nanoparticles: Insights into their T-1 MRI Contrast Enhancement (vol 23, pg 3714, 2011). *Chemistry of Materials* **23**, 4877–4877 (2011).
9. Hu, J. S. *u. a.* Core/shell upconversion nanoparticles with intense fluorescence for detecting doxorubicin in vivo. *RSC Advances* **8**, 21505–21512 (2018).
10. Ryu, J. *u. a.* Facile Synthesis of Ultrasmall and Hexagonal NaGdF₄: Yb³⁺, Er³⁺ Nanoparticles with Magnetic and Upconversion Imaging Properties. *Journal of Physical Chemistry C* **114**, 21077–21082 (2010).
11. Dong, C., Pichaandi, J., Regier, T. & van Veggel, F. C. J. M. Nonstatistical Dopant Distribution of Ln(3+)-Doped NaGdF₄ Nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C* **115**, 15950–15958 (2011).
12. Duhnen, S. & Haase, M. Study on the Intermixing of Core and Shell in NaEuF₄/NaGdF₄ Core/Shell Nanocrystals. *Chemistry of Materials* **27**, 8375–8386 (2015).
13. Vetrone, F., Naccache, R., Mahalingam, V., Morgan, C. G. & Capobianco, J. A. The Active-Core/Active-Shell Approach: A Strategy to Enhance the Upconversion Luminescence in Lanthanide-Doped Nanoparticles. *Advanced Functional Materials* **19**, 2924–2929 (2009).

14. Naccache, R., Vetrone, F., Mahalingam, V., Cuccia, L. A. & Capobianco, J. A. Controlled Synthesis and Water Dispersibility of Hexagonal Phase NaGdF₄:Ho³⁺/Yb³⁺ Nanoparticles. *Chemistry of Materials* **21**, 717–723 (2009).
15. Duhnen, S., Rinkel, T. & Haase, M. Size Control of Nearly Monodisperse beta-NaGdF₄ Particles Prepared from Small alpha-NaGdF₄ Nanocrystals. *Chemistry of Materials* **27**, 4033–4039 (2015).
16. Voss, B., Nordmann, J., Uhl, A., Komban, R. & Haase, M. Effect of the crystal structure of small precursor particles on the growth of beta-NaREF₄ (RE = Sm, Eu, Gd, Tb) nanocrystals. *Nanoscale* **5**, 806–812 (2013).
17. Shi, R. K. *u. a.* Tuning hexagonal NaYbF₄ nanocrystals down to sub-10 nm for enhanced photon upconversion. *Nanoscale* **9**, 13739–13746 (2017).
18. Shen, J. W., Wang, Z. Q., Wei, X. X., Liu, J. W. & Wei, Y. M. Revealing the in situ NaF generation balance for user-friendly controlled synthesis of sub-10 nm monodisperse low-level Gd³⁺-doped beta-NaYbF₄:Er. *RSC Advances* **8**, 9611–9617 (2018).
19. Shen, J. W., Wang, Z. Q., Liu, J. W. & Li, H. Nano-sized NaF inspired intrinsic solvothermal growth mechanism of rare-earth nanocrystals for facile control synthesis of high-quality and small-sized hexagonal NaYbF₄:Er. *Journal of Materials Chemistry C* **5**, 9579–9587 (2017).
20. Wang, F. *u. a.* Tuning upconversion through energy migration in core-shell nanoparticles. *Nature Materials* **10**, 968–973 (2011).
21. Zheng, S. H. *u. a.* Lanthanide-doped NaGdF₄ core-shell nanoparticles for non-contact self-referencing temperature sensors. *Nanoscale* **6**, 5675–5679 (2014).
22. Abel, K. A., Boyer, J. C. & van Veggel, F. C. J. M. Hard Proof of the NaYF₄/NaGdF₄ Nanocrystal Core/Shell Structure. *Journal of the American Chemical Society* **131**, 14644–14645 (2009).
23. Wang, F., Deng, R. R. & Liu, X. G. Preparation of core-shell NaGdF₄ nanoparticles doped with luminescent lanthanide ions to be used as upconversion-based probes. *Nature Protocols* **9**, 1634–1644 (2014).
24. Homann, C., Bolze, J. & Haase, M. Colloidal Crystals of NaYF₄ Upconversion Nanocrystals Studied by Small-Angle X-Ray Scattering (SAXS). *Particle and Particle Systems Characterization* **36**, 1800391 (2019).
25. Rinkel, T., Nordmann, J., Raj, A. N. & Haase, M. Ostwald-ripening and particle size focussing of sub-10 nm NaYF₄ upconversion nanocrystals. *Nanoscale* **6**, 14523–14530 (2014).
26. Wang, F. *u. a.* Simultaneous phase and size control of upconversion nanocrystals through lanthanide doping. *Nature* **463**, 1061–1065 (2010).

27. Haase, M. & Schafer, H. Upconverting Nanoparticles. *Angewandte Chemie-International Edition* **50**, 5808–5829 (2011).
28. Liang, L. L., Qin, X., Zheng, K. Z. & Liu, X. G. Energy Flux Manipulation in Upconversion Nanosystems. *Accounts of Chemical Research* **52**, 228–236 (2019).
29. Qin, X., Xu, J. H., Wu, Y. M. & Liu, X. G. Energy-Transfer Editing in Lanthanide-Activated Upconversion Nanocrystals: A Toolbox for Emerging Applications. *Acs Central Science* **5**, 29–42 (2019).
30. Wang, J. & Deng, R. R. Energy Transfer in Dye-Coupled Lanthanide-Doped Nanoparticles: From Design to Application. *Chemistry-an Asian Journal* **13**, 614–625 (2018).
31. Wang, Y. *u. a.* Remote manipulation of upconversion luminescence. *Chemical Society Reviews* **47**, 6473–6485 (2018).
32. Li, C. X. *u. a.* Current progress in the controlled synthesis and biomedical applications of ultrasmall (< 10 nm) NaREF₄ nanoparticles. *Dalton Transactions* **47**, 8538–8556 (2018).
33. Duan, C. C., Liang, L. E., Li, L., Zhang, R. & Xu, Z. P. Recent progress in upconversion luminescence nanomaterials for biomedical applications. *Journal of Materials Chemistry B* **6**, 192–209 (2018).
34. Lyu, L. N. *u. a.* Near-infrared light-mediated rare-earth nanocrystals: recent advances in improving photon conversion and alleviating the thermal effect. *Npg Asia Materials* **10**, 685–702 (2018).
35. Wiesholler, L. M. & Hirsch, T. Strategies for the design of bright upconversion nanoparticles for bioanalytical applications. *Optical Materials* **80**, 253–264 (2018).
36. Wilhelm, S. Perspectives for Upconverting Nanoparticles. *Acs Nano* **11**, 10644–10653 (2017).
37. Resch-Genger, U. & Gorris, H. H. Perspectives and challenges of photon-upconversion nanoparticles - Part I: routes to brighter particles and quantitative spectroscopic studies. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **409**, 5855–5874 (2017).
38. Wang, X. D. *u. a.* Dye-sensitized lanthanide-doped upconversion nanoparticles. *Chemical Society Reviews* **46**, 4150–4167 (2017).
39. Xie, X. J. *u. a.* Emerging approximate to 800 nm Excited Lanthanide-Doped Upconversion Nanoparticles. *Small* **13** (2017).
40. Khan, M. A. & Idriss, H. Advances in plasmon-enhanced upconversion luminescence phenomena and their possible effect on light harvesting for energy applications. *Wiley Interdisciplinary Reviews-Energy and Environment* **6** (2017).

41. Nadort, A., Zhao, J. B. & Goldys, E. M. Lanthanide upconversion luminescence at the nanoscale: fundamentals and optical properties. *Nanoscale* **8**, 13099–13130 (2016).
42. Wang, C. L., Li, X. M. & Zhang, F. Bioapplications and biotechnologies of upconversion nanoparticle-based nanosensors. *Analyst* **141**, 3601–3620 (2016).
43. Chen, C. L., Li, C. G. & Shi, Z. Current Advances in Lanthanide-Doped Upconversion Nanostructures for Detection and Bioapplication. *Advanced Science* **3** (2016).
44. Bagheri, A., Arandiyani, H., Boyer, C. & Lim, M. Lanthanide-Doped Upconversion Nanoparticles: Emerging Intelligent Light-Activated Drug Delivery Systems. *Advanced Science* **3** (2016).
45. Lei, L., Zhang, J. J. & Xu, S. Q. The progress of single-band upconversion nanomaterials. *Rsc Advances* **6**, 81076–81084 (2016).
46. Huang, K., Idris, N. M. & Zhang, Y. Engineering of Lanthanide-Doped Upconversion Nanoparticles for Optical Encoding. *Small* **12**, 836–852 (2016).
47. Chan, E. M., Levy, E. S. & Cohen, B. E. Rationally Designed Energy Transfer in Upconverting Nanoparticles. *Advanced Materials* **27**, 5753–5761 (2015).
48. Bettinelli, M., Carlos, L. D. & Liu, X. G. LANTHANIDE-DOPED upconversion nanoparticles. *Physics Today* **68** (2015).
49. Chen, X., Peng, D. F., Ju, Q. & Wang, F. Photon upconversion in core-shell nanoparticles. *Chemical Society Reviews* **44**, 1318–1330 (2015).
50. Tu, L. P., Liu, X. M., Wu, F. & Zhang, H. Excitation energy migration dynamics in upconversion nanomaterials. *Chemical Society Reviews* **44**, 1331–1345 (2015).
51. Li, X. M., Zhang, F. & Zhao, D. Y. Lab on upconversion nanoparticles: optical properties and applications engineering via designed nanostructure. *Chemical Society Reviews* **44**, 1346–1378 (2015).
52. Zheng, W. *u. a.* Lanthanide-doped upconversion nano-bioprobes: electronic structures, optical properties, and biodetection. *Chemical Society Reviews* **44**, 1379–1415 (2015).
53. Liu, X. W. *u. a.* Probing the nature of upconversion nanocrystals: instrumentation matters. *Chemical Society Reviews* **44**, 1479–1508 (2015).
54. Liu, G. K. Advances in the theoretical understanding of photon upconversion in rare-earth activated nanophosphors. *Chemical Society Reviews* **44**, 1635–1652 (2015).
55. Chen, G. Y., Agren, H., Ohulchanskyy, T. Y. & Prasad, P. N. Light upconverting core-shell nanostructures: nanophotonic control for emerging applications. *Chemical Society Reviews* **44**, 1680–1713 (2015).

56. Park, W., Lu, D. W. & Ahn, S. M. Plasmon enhancement of luminescence upconversion. *Chemical Society Reviews* **44**, 2940–2962 (2015).
57. Li, Z. J. *u. a.* Upconverting NIR Photons for Bioimaging. *Nanomaterials* **5**, 2148–2168 (2015).
58. Zhou, B., Shi, B. Y., Jin, D. Y. & Liu, X. G. Controlling upconversion nanocrystals for emerging applications. *Nature Nanotechnology* **10**, 924–936 (2015).
59. Sun, L. D., Dong, H., Zhang, P. Z. & Yan, C. H. Upconversion of Rare Earth Nanomaterials. *Annual Review of Physical Chemistry, Vol 66* **66**, 619–642 (2015).
60. DaCosta, M. V., Doughan, S., Han, Y. & Krull, U. J. Lanthanide upconversion nanoparticles and applications in bioassays and bioimaging: A review. *Analytica Chimica Acta* **832**, 1–33 (2014).
61. Sedlmeier, A. & Gorris, H. H. Surface modification and characterization of photon-upconverting nanoparticles for bioanalytical applications. *Chemical Society Reviews* **44**, 1526–1560 (2014).
62. Krämer, K. W. *u. a.* Hexagonal Sodium Yttrium Fluoride Based Green and Blue Emitting Upconversion Phosphors. *Chemistry of Materials* **16**, 1244–1251 (2004).
63. Gargas, D. J. *u. a.* Engineering bright sub-10-nm upconverting nanocrystals for single-molecule imaging. *Nature Nanotechnology* **9**, 300–305 (2014).
64. Wen, S. H. *u. a.* Advances in highly doped upconversion nanoparticles. *Nature Communications* **9**, 2415 (2018).
65. Homann, C. *u. a.* NaYF₄:Yb,Er/NaYF₄ Core/Shell Nanocrystals with High Upconversion Luminescence Quantum Yield. *Angewandte Chemie International Edition* **57**, 8765–8769 (2018).
66. Rinkel, T., Raj, A. N., Duhnen, S. & Haase, M. Synthesis of 10nm-NaYF₄:Yb,Er/NaYF₄ Core/Shell Upconversion Nanocrystals with 5nm Particle Cores. *Angewandte Chemie-International Edition* **55**, 1164–1167 (2016).
67. Voss, B. & Haase, M. Intrinsic Focusing of the Particle Size Distribution in Colloids Containing Nanocrystals of Two Different Crystal Phases. *Acs Nano* **7**, 11242–11254 (2013).
68. LaMer, V. K. & Dinegar, R. H. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *Journal of The American Chemical Society* **72**, 4847–4854 (1950).
69. Goesmann, H. & Feldmann, C. Nanoparticulate Functional Materials. *Angewandte Chemie International Edition* **49**, 1362–1395 (2010).

70. Sugimoto, T. Preparation of Monodispersed Colloidal Particles. *Advances in Colloid and Interface Science* **28**, 65–108 (1987).
71. Sugimoto, T. The Theory of the Nucleation of Monodisperse Particles in Open Systems and Its Application to AgBr Systems. *Journal of Colloid and Interface Science* **150**, 208–225 (1992).
72. Wagner, C. Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösne (Ostwald-Reifung). *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **65**, 581–591 (1961).
73. May, P. B., Suter, J. D., May, P. S. & Berry, M. T. The Dynamics of Nanoparticle Growth and Phase Change During Synthesis beta-NaYF₄. *Journal of Physical Chemistry C* **120**, 9482–9489 (2016).

Tabellenverzeichnis

1	Übersicht über NaF-Mengen bei der Synthese der Ausgangspartikel bei 200 °C sowie Umwandlungszeiten bei 300 °C für die Synthese der finalen NaGdF ₄ -Partikel. Die Einwaage bezieht sich auf jeweils 5 mmol Gd.	36
2	Übersicht über NaF-Mengen bei der Synthese der Ausgangspartikel bei 200 °C sowie Umwandlungszeiten bei 300 °C für die Synthese der finalen NaYF ₄ -Partikel. Die Einwaage bezieht sich auf jeweils 5 mmol Yttrium.	38
3	Übersicht über NaF-Mengen bei der Synthese der Ausgangspartikel bei 200 °C sowie Umwandlungszeiten bei 300 °C für die Synthese der finalen dotierten Partikel. Die Einwaage bezieht sich auf jeweils 5 mmol Seltene Erden.	40
4	Übersicht über PDF-Karten, die zur Identifizierung der NaSEF ₄ -Kristallstrukturen verwendet wurden.	45
5	Übersicht über Umwandlungszeit, mittlere Größe und ggf. Durchmesser einer volumengleichen Kugel der verschiedenen NaSEF ₄ , welche mit einem SE-Ion:NaF-Verhältnis von 1:60 hergestellt wurde.	47
6	Übersicht über Umwandlungszeit, mittlere Größe (ggf. Durchmesser einer volumengleichen Kugel) der verschiedenen NaSEF ₄ , welche mit einem SE-Ion:NaF-Verhältnis von 1:6 hergestellt wurde.	49
7	Übersicht über Umwandlungszeit, mittlere Größe und ggf. Durchmesser einer volumengleichen Kugel der verschiedenen NaSEF ₄ , welche mit einem Na-Oleat:SE-Ion:NH ₄ F-Verhältnis von 8:1:11 hergestellt wurde.	59

Abbildungsverzeichnis

1	Reaktionsschema nach LaMer und Dinegar. Entnommen aus [69] . . .	7
2	Wachstumsgeschwindigkeit sphärischer Partikel in Abhängigkeit vom Partikelradius bei konstanter hoher Monomerübersättigung. Links für diffusionskontrolliertes Wachstum und rechts für kinetisch kontrolliertes Wachstum.	11
3	Optische Übergänge und Energieübertragung bei Ytterbium- und Erbium-dotierten Materialien nach Anregung mit 980 nm.	14
4	Emissionsspektrum von aufwärtskonvertierenden NaGdF ₄ dotiert mit Ytterbium und Erbium. Die verschiedenen Emissionen sind den entsprechenden Übergängen des Erbiumions zugeordnet (siehe Abbildung 3).	15
5	Röntgenabsorption von verschiedenen NaSEF ₄ -Materialien. Die graue Linie zeigt die Energie der für die Diffraktogramme verwendeten Cu K _α Strahlung.	17
6	Röntgendiffraktogramme von NaGdF ₄ . Oben: NaGdF ₄ hergestellt mit unbehandeltem NaF bei 200°C in Ölsäure und Octadecen. Die Ankerlinien zeigen die Referenzkarte für α-NaGdF ₄ (ICSD-Nr: 027-0698). Unten: NaGdF ₄ bei 300°C umgewandelt. Die Ankerlinien zeigen die Referenzkarte von β-NaGdF ₄ (pdf-Nr: 98-042-4380).	24
7	TEM-Bilder von NaGdF ₄ . Links: α-NaGdF ₄ hergestellt mit unbehandeltem NaF bei 200 °C in Ölsäure und Octadecen. Rechts: β-NaGdF ₄ umgewandelt aus α-NaGdF ₄ bei 300 °C. Die Skalenbalken entsprechen 20 nm.	25
8	Röntgendiffraktogramme von handelsüblichem NaF (oben) und gefriergetrocknetem (unten). Die Ankerlinien zeigen die Referenzkarte von kubischem NaF (pdf-Nummer: 98-005-3821).	26
9	Detailaufnahme der Röntgendiffraktogramme von handelsüblichem NaF (links) und gefriergetrocknetem NaF (rechts).	26
10	Röntgendiffraktogramme von NaGdF ₄ hergestellt bei 200 °C mit gefriergetrocknetem NaF (oben) und mit einem großen Überschuss an handelsüblichem, makrokristallinem NaF (unten). Die Ankerlinien zeigen die Referenzkarte von β-NaGdF ₄ (pdf-Nummer: 98-042-4380).	27
11	TEM-Bilder mit dazugehörigen Größenverteilungen von NaGdF ₄ hergestellt bei 200 °C mit gefriergetrocknetem NaF (links) und mit einem großen Überschuss an NaF (rechts). Die Skalenbalken entsprechen 20 nm.	28

12	Röntgendiffraktogramme von NaYF_4 . Oben: NaYF_4 hergestellt mit unbehandeltem NaF bei $200\text{ }^\circ\text{C}$ in Ölsäure und Octadecen. Die Ankerlinien zeigen die Referenzkarte für $\alpha\text{-NaYF}_4$ (pdf-Nr: 98-007-7100). Unten: NaYF_4 bei $300\text{ }^\circ\text{C}$ umgewandelt. Die Ankerlinien zeigen die Referenzkarte von $\beta\text{-NaYF}_4$ (pdf-Nr: 98-005-1916).	28
13	Röntgendiffraktogramme von NaYF_4 . Oben: NaYF_4 hergestellt mit gefriergetrocknetem NaF bei $200\text{ }^\circ\text{C}$ in Ölsäure und Octadecen. Unten: NaYF_4 hergestellt mit großem Überschuss von NaF bei $200\text{ }^\circ\text{C}$ in Ölsäure und Octadecen. Die Ankerlinien oben und unten zeigen die Referenzkarte von $\alpha\text{-NaYF}_4$ (pdf-Nr: 98-007-7100).	29
14	Röntgendiffraktogramme von NaYF_4 . Oben: NaYF_4 bei $300\text{ }^\circ\text{C}$ umgewandelt aus dem α -Material, welches hergestellt wurde mit gefriergetrocknetem NaF bei $200\text{ }^\circ\text{C}$ in Ölsäure und Octadecen. Unten: NaYF_4 bei $300\text{ }^\circ\text{C}$ umgewandelt aus dem α -Material, welches hergestellt wurde mit großem Überschuss von NaF bei $200\text{ }^\circ\text{C}$ in Ölsäure und Octadecen. Die Ankerlinien oben und unten zeigen die Referenzkarte von $\beta\text{-NaYF}_4$ (pdf-Nr: 98-005-1916).	30
15	TEM-Bilder von NaYF_4 . Links: β -Partikel umgewandelt aus $\alpha\text{-NaYF}_4$ hergestellt mit unbehandeltem NaF . Mitte: β -Partikel umgewandelt aus $\alpha\text{-NaYF}_4$ hergestellt mit gefriergetrocknetem NaF . Rechts: β -Partikel umgewandelt aus $\alpha\text{-NaYF}_4$ hergestellt mit großem Überschuss an NaF . Die hellgraue Verteilung zeigt jeweils die a-bzw. b-Achse, die schwarze Verteilung c-Achse. Die Skalenbalken betragen 200 nm	31
16	Röntgendiffraktogramme der drei verschiedenen NaF -Pulver. Handelsübliches NaF (oben), gefriergetrocknetes NaF (Mitte) und frisch aus methanolischem Na-Oleat- und $\text{NH}_4\text{F-Lösung}$ gefälltes NaF (unten). Die Ankerlinien zeigen die Referenzkarte von kubischem NaF (pdf-Nummer: 98-005-3821). Die hellgraue Linie zeigt das Residuum des Diffraktogramms und der Rietveld-Anpassung.	32
17	Oben: Röntgendiffraktogramm der Partikel, welche bei $200\text{ }^\circ\text{C}$ mit frisch aus methanolischen Lösungen gefälltem NaF synthetisiert wurden. Die Ankerlinien zeigen die Referenzkarte von $\alpha\text{-NaYF}_4$ (pdf-Nr: 98-007-7100). Unten: Röntgendiffraktogramme der daraus bei $300\text{ }^\circ\text{C}$ umgewandelten Partikel. Die Ankerlinien zeigen die Referenzkarte von $\beta\text{-NaYF}_4$ (pdf-Nr: 98-005-1916).	33
18	TEM-Bild und Größenverteilung von NaYF_4 -Partikeln umgewandelt aus $\alpha\text{-NaYF}_4$, welches mit frisch aus methanolischen Lösungen gefälltem NaF bei $200\text{ }^\circ\text{C}$ synthetisiert wurde. Der Skalenbalken beträgt 50 nm	34

-
- 19 Übersicht über die mit verschiedenen Mengen NaF hergestellten NaGdF₄-Nanopartikel. Oben: Röntgendiffraktogramme der Vorläuferpartikel (links) und der finalen Partikel (rechts) mit Ankerlinien der Referenzkarten von α -NaGdF₄ in grau (ICSD-Nr: 027-0698) und β -NaGdF₄ in schwarz (pdf-Nummer: 98-042-4380). Unten: TEM-Bilder und dazugehörige Größenverteilungen der finalen Partikel. In den TEM-Bildern ist jeweils das Gd/NaF-Verhältnis angegeben, die Skalenbalken entsprechen 50 nm. Die Partikelgröße sinkt systematisch mit steigender NaF-Menge. 37
- 20 Übersicht über die mit unterschiedlichen NaF-Mengen hergestellten NaYF₄-Nanopartikel. Oben: Röntgendiffraktogramme der Vorläuferpartikel (links) und der finalen Partikel (rechts) mit Ankerlinien der Referenzkarten von α -NaYF₄ in grau (pdf-Nr: 98-007-7100) und β -NaYF₄ in schwarz (pdf-Nummer: 98-005-4380). Unten: TEM-Bilder und dazugehörige Größenverteilungen der finalen Partikel. In den TEM-Bildern ist jeweils das Y/NaF-Verhältnis angegeben, die Skalenbalken entsprechen 200 nm. Die Partikelgröße sinkt systematisch mit steigender NaF-Menge. 39
- 21 Übersicht über die mit unterschiedlichen NaF-Mengen hergestellten dotierten NaGdF₄-Nanopartikel. Oben: Röntgendiffraktogramme der Vorläuferpartikel (links) und der finalen Partikel (rechts) mit Ankerlinien der Referenzkarten von α -NaGdF₄ in grau (ICSD-Nr: 027-0698) und β -NaGdF₄ in schwarz (pdf-Nummer: 98-042-4380). Unten: TEM-Bilder und dazugehörige Größenverteilungen der finalen Partikel. In den TEM-Bildern ist jeweils das Gd/NaF-Verhältnis angegeben, die Skalenbalken entsprechen 50 nm. Die Partikelgröße sinkt systematisch mit steigender NaF-Menge. 41
- 22 Er³⁺-Emissionsspektren aller dotierten, aufwärtskonvertierenden Partikel mit verschiedenen Größen, welche aus unterschiedlichen SE:NaF-Verhältnissen hergestellt wurden. Anregung bei 968 nm mit 2,35 W/cm². 42
- 23 Er³⁺-Emissionsspektren der drei kleinsten dotierten, aufwärtskonvertierenden Partikel im Vergleich. Anregung bei 968 nm mit 2,35 W/cm². 43
- 24 Normierte Integrale der Emissionsintensität aus Abbildung 22 in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser. Bei nicht-sphärischen Partikeln ist der Durchmesser einer volumengleichen Kugel angegeben. 44
- 25 Röntgendiffraktogramme verschiedener NaSEF₄, welche alle mit der 60-fachen Menge an NaF bei 200 °C hergestellt wurden. Die hellgrauen Ankerlinien stellen die kubischen und die dunkelgrauen die hexagonalen Karten der jeweiligen NaSEF₄ dar (siehe auch Tabelle 4). 46

26	Röntgendiffraktogramme der Partikel, nach Umwandlung bei 300 °C in Ölsäure und Octadecen zur β -Phase, sofern die bei 200 °C und einem SE:NaF-Verhältnis von 1:60 erhaltenen Partikel laut Abbildung 25 noch nicht vollständig in der hexagonalen Phase vorliegen. Die dunkelgrauen Ankerlinien stellen die hexagonalen Karten der jeweiligen NaSEF_4 dar (siehe auch Tabelle 4).	48
27	Röntgendiffraktogramme verschiedener NaSEF_4 -Partikel, welche alle mit einem 1:6-Verhältnis von SE zu NaF bei 200 °C hergestellt wurden. Die hellgrauen Ankerlinien stellen die kubischen Karten der jeweiligen NaSEF_4 dar (siehe auch Tabelle 4). Alle Materialien zeigen stark verbreiterte Reflexe, die auf eine geringe Partikelgröße hindeuten.	51
28	Röntgendiffraktogramme nach Umwandlung der bei 200 °C hergestellten Partikel in Ölsäure und Octadecen bei 300 °C. Dieser Schritt wurde nur durchgeführt, wenn die Vorläuferpartikel laut Abbildung 27 noch nicht vollständig in der hexagonalen Phase vorliegen. Die dunkelgrauen Ankerlinien stellen die pdf-Karten der hexagonalen Phase der jeweiligen NaSEF_4 dar (siehe auch Tabelle 4).	52
29	Übersicht über die relative Häufigkeit der mittleren Größen der NaSEF_4 -Nanopartikel mit SE-Ionen der Gruppe II, welche mit verschiedenen Methoden hergestellt wurden. Die Skalenbalken entsprechen alle 50 nm.	53
30	Übersicht über die relative Häufigkeit der mittleren Größen der NaSEF_4 -Nanopartikel mit SE-Ionen der Gruppe III, welche mit verschiedenen Methoden hergestellt wurden. Die Skalenbalken entsprechen alle 50 nm.	54
31	Übersicht über die mittleren Größen der NaSEF_4 -Nanopartikel ggf. als volumengleiche Kugel, welche mit einem SE:NaF-Verhältnis von 1:6 (hellgraue Kurve) bzw. 1:60 (dunkelgraue Kurve) hergestellt wurden. NaYF_4 kann entsprechend der Größe der Partikel zwischen NaErF_4 und NaTmF_4 eingeordnet werden.	55
32	Röntgendiffraktogramme verschiedener NaSEF_4 , welche alle mit einem Na-Oleat:SE-Ionen: NH_4F -Verhältnis von 8:1:11 hergestellt wurden. Die hellgrauen Ankerlinien stellen die kubischen und die dunkelgrauen die hexagonalen Karten der jeweiligen NaSEF_4 dar (siehe auch Tabelle 4).	57
33	Röntgendiffraktogramme der Partikel, die bei 300 °C in Ölsäure und Octadecen umgewandelt wurden, wenn die Vorläuferpartikel laut Abbildung 32 noch nicht vollständig in der hexagonalen Phase vorliegen. Die dunkelgrauen Ankerlinien stellen die hexagonalen Karten der jeweiligen NaSEF_4 dar (siehe auch Tabelle 4).	58

-
- 34 Übersicht über die relative Häufigkeit der mittleren Größen der NaSEF₄-Nanopartikel mit SE-Ionen der Gruppe II, welche mit verschiedenen Methoden hergestellt wurden. Die Skalenbalken entsprechen alle 50 nm. 61
- 35 Übersicht über die relative Häufigkeit der mittleren Größen der NaSEF₄-Nanopartikel mit SE-Ionen der Gruppe II, welche mit verschiedenen Methoden hergestellt wurden. Die Skalenbalken entsprechen alle 50 nm. 62
- 36 Übersicht über die mittleren Größen der NaSEF₄-Nanopartikel ggf. als volumengleiche Kugel, welche mit einem SE:NaF-Verhältnis von 1:6 (hellgraue Kurve) bzw. 1:60 (dunkelgraue Kurve) bzw. nach der Rinkelschen Synthese mit einem Na:SE:F-Verhältnis von 8:1:11 (schwarze Kurve) hergestellt wurden. NaYF₄ kann entsprechend der Größe der Partikel zwischen NaErF₄ und NaTmF₄ eingeordnet werden. . . . 63
- 37 Oben: Röntgendiffraktogramm der Partikel hergestellt nach der Synthese von Rinkel et al. mit einem Na:RE:F-Verhältnis von 6:1:6. Die Ankerlinien zeigen die Referenzkarte für α-NaYF₄ (pdf-Nr: 98-007-7100). Unten: Röntgendiffraktogramm der Partikel, die bei 300 °C aus den oben gezeigte Partikeln hergestellt wurden. Die Ankerlinien zeigen die Referenzkarte für β-NaYF₄ (pdf-Nr: 98-005-1916). Der Skalenbalken entspricht 50 nm. 65
- 38 Oben: Röntgendiffraktogramm der Partikel hergestellt mit halber Konzentration. Die Ankerlinien zeigen die Referenzkarte für α-NaYF₄ (pdf-Nr: 98-007-7100). Unten: Röntgendiffraktogramm der Partikel, die bei 300 °C aus den oben gezeigte Partikeln hergestellt wurden. Die Ankerlinien zeigen die Referenzkarte für β-NaYF₄ (pdf-Nr: 98-005-1916). Der Skalenbalken entspricht 50 nm. 66
- 39 Kleine dotierte NaGdF₄-Nanopartikel mit NaGdF₄-Schale. Oben: Röntgendiffraktogramm der Vorläuferpartikel der Kernpartikel, hergestellt mit einem SE-zu-NaF-Verhältnis von 1:60 bei 200 °C. Mitte: Röntgendiffraktogramm, TEM-Bild und Größenverteilung, der daraus bei 300 °C erhaltenen β-NaGdF₄:Yb,Er-Kernpartikel. Unten: Röntgendiffraktogramm, TEM-Bild und Größenverteilung der NaGdF₄:Yb,Er/NaGdF₄ Kern-Schale-Partikel. Die Skalenbalken entsprechen 50 nm. 69
- 40 Größere Yb,Er-dotierte NaGdF₄-Nanopartikel mit NaGdF₄-Schale. Oben: Röntgendiffraktogramm der als Vorstufe verwendeten α-NaGdF₄:Yb,Er-Partikeln, hergestellt mit einem SE-zu-NaF-Verhältnis von 1:10. Mitte: Röntgendiffraktogramm, TEM-Bild und Größenverteilung der daraus hergestellten β-NaGdF₄:Yb,Er-Kernpartikel. Unten: Röntgendiffraktogramm, TEM-Bild und Größenverteilung der NaGdF₄:Yb,Er/NaGdF₄ Kern-Schale-Partikel. Die Skalenbalken entsprechen 50 nm. . . 70

41	Kleine Yb,Er-dotierte NaGdF ₄ -Nanopartikel mit NaYF ₄ -Schale. Oben: Röntgendiffraktogramm der als Ausgangsmaterial verwendete α-NaGdF ₄ :Yb,Er-Partikel, hergestellt mit einem SE-zu-NaF-Verhältnis von 1:60. Mitte: Röntgendiffraktogramm, TEM-Bild und Größenverteilung der daraus hergestellten β-NaGdF ₄ :Yb,Er-Kernpartikel. Unten: Röntgendiffraktogramm, TEM-Bild und Größenverteilung der β-NaGdF ₄ :Yb,Er/NaYF ₄ Kern-Schale-Partikel. Die Skalenbalken entsprechen 50 nm. . .	71
42	Mittlere Yb,Er-dotierte NaGdF ₄ -Nanopartikel mit NaYF ₄ -Schale. Oben: Röntgendiffraktogramm der als Ausgangsmaterial verwendete α-NaGdF ₄ :Yb,Er-Partikel, hergestellt mit einem SE-zu-NaF-Verhältnis von 1:10. Mitte: Röntgendiffraktogramm, TEM-Bild und Größenverteilung der daraus hergestellten β-NaGdF ₄ :Yb,Er-Kernpartikel. Unten: Röntgendiffraktogramm, TEM-Bild und Größenverteilung der β-NaGdF ₄ :Yb,Er/NaYF ₄ Kern-Schale-Partikel. Die Skalenbalken entsprechen 50 nm. . .	73
43	Große Yb,Er-dotierte NaGdF ₄ -Nanopartikel mit NaYF ₄ -Schale. Oben: Röntgendiffraktogramm der als Ausgangsmaterial verwendete α-NaGdF ₄ :Yb,Er-Partikel, hergestellt mit einem SE-zu-NaF-Verhältnis von 1:6. Mitte: Röntgendiffraktogramm, TEM-Bild und Größenverteilung der daraus hergestellten β-NaGdF ₄ :Yb,Er-Kernpartikel. Unten: Röntgendiffraktogramm, TEM-Bild und Größenverteilung der β-NaGdF ₄ :Yb,Er/NaYF ₄ Kern-Schale-Partikel. Die Skalenbalken entsprechen 50 nm. . .	76
44	Emissionsspektren von NaGdF ₄ :Yb,Er-Kernpartikeln unterschiedlicher Größe. Die als Vorstufe verwendeten α-NaGdF ₄ :Yb,Er-Partikel wurden mit dem angegebenen SE/NaF-Verhältnis hergestellt. Angeregt wurde bei 968 nm mit 1,18 W/cm ²	77
45	Emissionsspektren der NaGdF ₄ :Yb,Er/NaYF ₄ -Kern-Schale-Partikel, hergestellt aus den Kernen aus Abbildung 44. Angeregt wurde mit 1,18 W/cm ² und 968 nm.	78
46	Emissionsspektren der NaGdF ₄ :Yb,Er-Kerne und der NaGdF ₄ :Yb,Er/NaYF ₄ -Kern-Schale-Partikel, deren α-NaGdF ₄ :Yb,Er-Ausgangsmaterial mit einem SE/NaF-Verhältnis von 1:60 hergestellt wurden. Angeregt wurde bei 968 nm mit 1,18 W/cm ²	79
47	Emissionsspektren der NaGdF ₄ :Yb,Er-Kerne und der NaGdF ₄ :Yb,Er/NaYF ₄ -Kern-Schale-Partikel, deren α-NaGdF ₄ :Yb,Er-Ausgangsmaterial mit einem SE/NaF-Verhältnis von 1:10 hergestellt wurden. Angeregt wurde bei 968 nm mit 1,18 W/cm ²	80
48	Emissionsspektren der NaGdF ₄ :Yb,Er-Kerne und der NaGdF ₄ :Yb,Er/NaYF ₄ -Kern-Schale-Partikel, deren α-NaGdF ₄ :Yb,Er-Ausgangsmaterial mit einem SE/NaF-Verhältnis von 1:6 hergestellt wurden. Angeregt wurde bei 968 nm mit 1,18 W/cm ²	81

Danksagung

Zuletzt möchte ich noch einigen Personen danken:

- Prof. Haase als Erstprüfer für die ausgezeichnete Betreuung während der gesamten Arbeit
- Prof. Beginn für die Übernahme des Zweitgutachtens
- Philipp Rissiek, Christian Homann, Dennis Schöpfer und Jannis Wehmeier für eine entspannte Arbeitsatmosphäre
- Kerstin Rücker, Marianne Gather, Karsten Kömpe, Henning Eickmeier, Franziska Heil, Carolin Egbers und Frederike Carl für Unterstützung bei Synthesen, Messungen und für den wissenschaftlichen Austausch
- Anna Hodge für die Hilfe in administrativen Fragen
- meinem Mann, meiner Familie und meinen Freunden für die mentale Unterstützung während der gesamten Zeit

Erklärung über die Eigenständigkeit der erbrachten wissenschaftlichen Leistung

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.

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

Osnabrück, den 09.10.2020