

Europium als strukturelle Sonde zur Analyse neuartiger Materialien

Antonia Isabell Menski

Univ.-Diss.

**zur Erlangung des akademischen Grades
"doctor rerum naturalium"
(Dr. rer. nat.)
in der Wissenschaftsdisziplin "Physikalische Chemie"**

**eingereicht an der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
Institut für Chemie
der Universität Potsdam**

Ort und Tag der Disputation: Potsdam, 05.03.2019

Soweit nicht anders gekennzeichnet ist dieses Werk unter einem Creative Commons Lizenzvertrag lizenziert:
Namensnennung – Keine kommerzielle Nutzung – Keine Bearbeitungen 4.0 International.
Dies gilt nicht für zitierte Inhalte anderer Autoren.
Um die Bedingungen der Lizenz einzusehen, folgen Sie bitte dem Hyperlink:
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.de>

Betreuer: apl. Prof. Dr. M. U. Kumke

1. Gutachter: apl. Prof. Dr. M. U. Kumke
2. Gutachter: Prof. Dr. A. Taubert
3. Gutachter: Prof. Dr. K. Müller-Buschbaum

Online veröffentlicht auf dem
Publikationsserver der Universität Potsdam:
<https://doi.org/10.25932/publishup-42714>
<https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:kobv:517-opus4-427141>

1. Einleitung und Motivation	3
<i>Ceroxid-Nanopartikel für biologische Anwendungen</i>	3
<i>MOFs für biologische und katalytische Anwendungen</i>	7
2. Theoretische Grundlagen	10
2.1. <i>Die spektroskopische Untersuchung von Europium</i>	10
Stark-Aufspaltungen	12
Besonderheiten des 5D_0 - 7F_0 -Übergangs	13
Symmetriebetrachtungen mithilfe der Europium-Lumineszenz	14
Berechnung des Kristallfeldstärkeparameter	16
Das Asymmetrie-Verhältnis R	17
Lumineszenzkinetiken	17
Weiteres Anwendungspotential von Europium als spektroskopische Sonde	19
2.2. <i>Kristallographische Grundlagen</i>	20
Besonderheiten der Ceroxid-Struktur	23
3. Experimentelle Methoden	26
3.1. <i>Überblick über die untersuchten Proben</i>	26
3.1.1. Mit Ceroxid verwandte Mischoxide	26
3.1.2. Imidazol-basierte Metallorganische Netzwerke (MOFs)	27
3.2. <i>Synthesen und vorbereitende Analysen</i>	28
3.2.1. Mit Ceroxid verwandte Mischoxide	28
3.2.2. Synthese der hexanlöslichen Präkursoren	29
3.2.3. Analyse der hexanlöslichen Präkursoren	30
3.3. <i>Tieftemperatur-Spektroskopie</i>	35
Aufbau einer Anregungs-Emissionsmatrix	37
3.4. <i>Weitere spektroskopische Messungen</i>	39
3.5. <i>Röntgendiffraktometrie</i>	40

4. Ergebnisse	41
4.1. <i>Ceroxide und verwandte Mischoxide</i>	41
4.1.1. Exemplarische Betrachtung von $Ce_{0.5}Gd_{0.5}O_2:Eu$	41
4.1.2. Besonderheiten der Probe $Ti_{0.5}Sm_{0.5}O_2:Eu$	52
4.1.3. Vergleich der weiteren Mischoxide hinsichtlich ausgewählter Parameter	62
4.1.4. Aufkonversionseigenschaften von Ceroxid und verwandten Mischoxiden	71
4.1.5. Katalytische Grundcharakterisierung der Mischoxid-Proben	84
4.2. <i>Lanthanoid-Ionen dotierte Metallorganische Netzwerke (MOFs)</i>	90
4.2.1. Untersuchung der Lanthanoid-Dotierung von Imidazol-basierten MOFs am Beispiel von $NdEu@IFP1$	90
4.2.2. Untersuchung der Formiat-Bildung in Imidazol-basierten MOFs verschiedener Lanthanoid-Dotierung	109
5. Zusammenfassung und Ausblick	116
6. Danksagung	119
7. Eigenständigkeitserklärung	121
8. Anhang	122
9. Literatur	178

1. Einleitung und Motivation

Schon seit den 1980er Jahren sind Ceroxide^[1] und später auch die entsprechenden Nanopartikel als Katalysatoren in zahlreichen Industrieprozessen im Gebrauch, so zum Beispiel im Drei-Wege-Katalysator in Automobilen^[1], bei Wassergas-Shift-Reaktionen^[2] und in der Styrol-Synthese.

Weiterführend dazu hat sich in jüngerer Zeit ebenso die Verwendung in biologischen Systemen erschlossen, auf die im Folgenden eingegangen werden soll.

Ceroxid-Nanopartikel für biologische Anwendungen

Die Nutzung von Ceroxid-Nanopartikeln für biologische Anwendungen ist Gegenstand aktueller Forschung. Eine direkte Verwendung als Therapeutikum ist aufgrund der bemerkenswerten antioxidativen Eigenschaften^[3] möglich.

Oxidativer Stress ist als Ursache oder verstärkender Faktor zahlreicher Erkrankungen bekannt. Hierbei sollen sowohl neurodegenerative Erkrankungen (wie Alzheimer und Parkinson)^{[4][5]}, Tumore und Immunschwäche, als auch die Mutation von Zellen, welche in Krebserkrankungen resultieren kann, genannt werden. Im Körper werden die auslösenden reaktiven Sauerstoffspezies (ROS, vom engl. *reactive oxygen species*) als Stoffwechselprodukte der Zellen produziert und sind deswegen immer präsent. Im Speziellen zählen Superoxide (O_2^-), Wasserstoffperoxide (H_2O_2) und Hydroxyl-Radikale ($\cdot OH$) zu den reaktiven Sauerstoffspezies^[3]. Problematisch werden diese erst bei nicht ausreichender Verfügbarkeit antioxidativer Stoffe im Organismus, wie spezieller Enzyme oder niedermolekularer Antioxidantien, beispielsweise Vitamin C und E^[3]. Ceroxid-Nanopartikel können in diesem Kontext aufgrund der nachfolgend beschriebenen Eigenschaften als Vertreter dieser Enzyme agieren und so die Schäden durch überschüssige ROS abfangen.

Im Ceroxid-Gitter können die Cer-Ionen eine Oxidationszahl von +3 oder auch +4 annehmen. Dies ist von der Anzahl und Position von so genannten Sauerstofffehlstellen abhängig. Sauerstofffehlstellen entstehen durch Ungleichmäßigkeiten im Oxid-Gitter, die u.a. durch Dotanden hervorgerufen werden. Sie begünstigen die antioxidativen Eigenschaften und die Fähigkeit des Sauerstofftransportes im Material. Bevorzugt bildet sich das Ceroxid-Gitter bestehend aus Ce^{4+} -Ionen, die in einer Fluorit-Struktur kristallisieren. Hierbei ist jedes Cer-Atom von acht Sauerstoffatomen umgeben. Durch das Vorhandensein von

Sauerstofffehlstellen wird eine Konzentration von Ce^{3+} -Ionen bedingt. Auf die strukturelle Beschaffenheit des Ceroxid-Gitters wird in Kapitel 2.2 nochmals eingegangen.

Es ist bekannt, dass an der Oberfläche eines Materials die Konzentration an Ce^{3+} -Ionen größer ist als im Massenanteil (engl. *bulk*)^[3]. Aufgrund des erhöhten Oberflächen-Massenanteil-Verhältnisses in Nanopartikeln stellen sich diese als besonders favorisiert dar. Zur Untersuchung des $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ -Verhältnisses können Methoden wie die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS), die Röntgenabsorptionsspektroskopie und die UV-VIS-Absorptionsspektroskopie^[5] sowie die hochaufgelöste Lumineszenzspektroskopie^[6] zu Rate gezogen werden.

Aufgrund der Koexistenz beider Oxidationsstufen kann Ceroxid also sowohl für oxidative als auch reduktive Prozesse als Katalysator verwendet werden. Die Fähigkeit des schnellen Wechsels zwischen beiden Oxidationsstufen und der entsprechenden Anpassung an die Umgebung unterstreicht die optimale Regenerationsfähigkeit des Materials, die auch die Basis für zirkuläre Redoxreaktionen bildet. Durch geschickte Modifikationen des Materials kann eine mögliche Selbstregeneration des Ceroxid-Materials in Bezug auf seine antioxidativen Eigenschaften optimiert werden.

Wie in Abb. 1 schematisch gezeigt, soll das Prinzip der zirkulären Redoxreaktionen kurz anhand der Desaktivierung typischer ROS erläutert werden, die in biologischen Systemen durch die entsprechenden Enzyme katalysiert werden: Zur Reduktion von Superoxid werden Ceroxid-Nanopartikel mit einem hohen $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ -Verhältnis benötigt, da nur die Ce^{3+} -Ionen oxidiert werden können, um Peroxide zu produzieren. Umgekehrt wird für die Oxidation von Wasserstoffperoxid zu elementarem Sauerstoff das reduzierbare Ce^{4+} benötigt. Idealerweise könnte ein solcher Kreislauf zwei der gefährlichen ROS deaktivieren, ohne das Material nachhaltig zu verbrauchen.

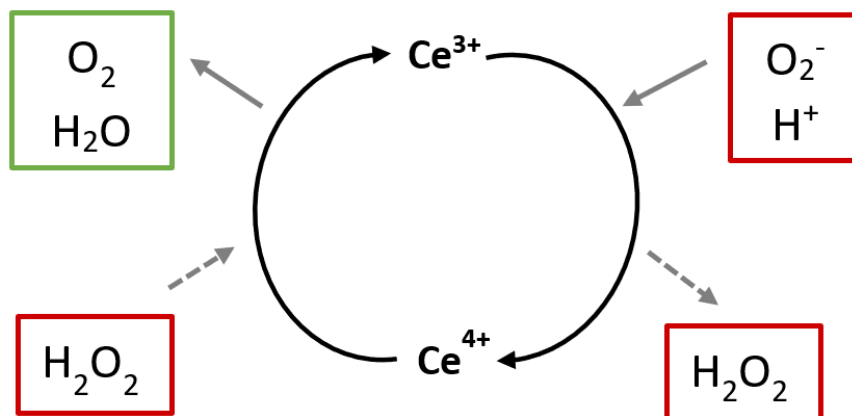


Abb. 1: Schematische Darstellung zum Prinzip der zirkulären Redoxreaktionen mit der Desaktivierung typischer ROS. Superoxid wird durch Ce^{3+} -Ionen zu Peroxid reduziert, was durch Ce^{4+} zu elementarem Sauerstoff oxidiert wird. (nach ^[5])

In der Praxis ist dieser Prozess natürlich komplizierter, da hierbei u.a. auch stöchiometrische Verhältnisse, pH-Werte und zusätzliche Reaktanden im System eine Rolle spielen. Zu beachten ist für die Planung solcher Zyklen außerdem, dass die Toxizität von Wasserstoffperoxid noch höher eingeschätzt werden muss als die von Superoxid, weshalb gerade das Wasserstoffperoxid sofort nach seiner Bildung weiterreagieren muss, um Schäden zu vermeiden.

Neben den Anwendungen als Enzym-Vertreter wurden Ceroxid-Nanopartikel auch bereits für den Einsatz in Immunoassays zur Detektion bestimmter Tumorzellen erprobt. Dabei übernehmen die anorganischen Nanopartikel die Rolle des Trägermaterials für die organischen Moleküle, die sensitiv für Tumorzellen sind. Dadurch, dass die Ceroxid-Nanopartikel die Oxidation der organischen Sensoren unterstützen, wird die Empfindlichkeit der kolometrischen Detektion erhöht. Die so modifizierten Immunoassay zeigten eine höhere Stabilität im Vergleich zu den etablierten Tests, sind aber bisher auf Anwendungen in sauren und neutralen pH-Bereichen begrenzt.^[5]

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit, die ebenfalls im Zusammenhang mit den eingangs erwähnten reaktiven Sauerstoffspezies steht, ist die Sensorik von Entzündungsprozessen mithilfe von Ceroxid-Nanopartikeln. Dazu werden die mit Polyacrylsäure umschlossenen Ceroxid-Nanopartikel gemeinsam mit funktionalisierten Eisen-Nanopartikeln, die eine Emission im NIR-Bereich zeigen, verwendet. Die Ceroxid-Nanopartikel können dabei das

Löschen der Fluoreszenz der Eisen-Nanopartikel durch die reaktiven Sauerstoffspezies bis zum Überschreiten einer gewissen Konzentration verhindern. Durch das dann sichtbare Löschen der Fluoreszenz wird eine lokal erhöhte ROS-Konzentration und somit eine Entzündungsreaktion detektiert.^[5] Ebenso ist die Verwendung als Entzündungshemmer unter Desaktivierung der reaktiven Sauerstoffspezies Gegenstand der Forschung.

Die Anforderungen, die an eine Anwendung in biologischen Systemen gestellt werden, unterscheiden sich signifikant von denen für industrielle Nutzung. Dies beginnt schon bei der Synthese und Aufarbeitung der Partikel, die möglichst in wässrigen Medien durchgeführt werden sollte und dabei aber auch die Einstellung der gewünschten Parameter wie Größe, Kristallinität und Oberflächenbeschaffenheit zu berücksichtigen hat.^[5] Eine typische Größe für Nanopartikel in biologischen Anwendungen liegt im Bereich von 3 nm bis 5 nm, was präparativ anspruchsvoll ist und nach speziellen Synthesemethoden verlangt. Zusätzlich sollte bei Anwendungen als Enzym-Vertreter die Kristallinität eher gering sein, da in Katalyse-Experimenten die Überlegenheit amorpher Ceroxid-Materialien gezeigt wurde.^[6] Außerdem ist immer zu beachten, dass die Ceroxid-Nanopartikel für eine reale Wirksamkeit sowohl lange genug im Blutkreislauf zirkulieren können müssen, als auch durch Modifikationen^[7] für die spezifischen Ziel-Zellen aufnehmbar sein müssen. Generell ist die Verweildauer von Nanopartikeln im Organismus nicht pauschal formulierbar, da diese von zahlreichen Faktoren abhängt. Hierzu zählen sowohl Form und Funktionalisierung der Nanopartikel selbst als auch die Struktur des Zielgewebes sowie dessen Reaktionen auf körperfremde Stoffe.^[8] Hierbei ist auch die Problematik der Agglomeration zu berücksichtigen, die bei Nanopartikeln generell und auch speziell bei Ceroxid-Nanopartikel auftritt und experimentelle Ergebnisse verzerren kann.^[3]

Bei der Etablierung neuer Materialien ist stets auch deren Toxizität zu berücksichtigen. Hierüber gibt es auch in der neueren Literatur noch widersprüchliche Aussagen, zumal die Toxizität auch von Größe, Form, Oberflächenstruktur und Dotierung der Nanopartikel abhängig ist und sich je nach möglichem Expositionsziel unterschiedlich verhält.^{[3][9]} Weitere Untersuchungen sind hier dringend nötig, um das Potential der Ceroxid-Nanopartikel vollends nutzen zu können.

Die zuvor vorgestellten Anwendungen geben einen kleinen Überblick über die vielfältigen Möglichkeiten der Nutzung von Ceroxid-Nanopartikeln im biologischen Kontext. Im stark wachsenden Forschungsfeld der Biomedizin, welches immer auf der Suche nach neuen Ansätzen und innovativen Materialien ist, werden Ceroxid-Nanopartikel und verwandte Materialien durch ihre herausragenden Eigenschaften in naher Zukunft sicherlich neben den bereits bestehenden noch viele Einsatzmöglichkeiten finden. Im Rahmen dieser Arbeit soll eine Grundlage in der Charakterisierung der Materialien gelegt werden, auf der weitere Untersuchungen zur Erhöhung der Biokompatibilität und der biologischen Nutzbarkeit aufbauen können.

MOFs für biologische und katalytische Anwendungen

Metall-organische Netzwerke (kurz: MOFs, engl.: *metal organic frameworks*) sind mikroporöse, kristalline Materialien, die aus organischen Strukturbildungselementen und Metallionen aufgebaut sind. Sie zeichnen sich durch eine hohe strukturelle Ordnung aus und eine durch Porosität bedingte große Oberfläche aus.^[10] Aufgrund der verschiedenen Koordinationspolyeder der Metallionen existiert eine hohe Vielfalt an MOF-Strukturen.

Bekannte Anwendungen existieren in der Gassorption, in der Sensorik, in der heterogenen Katalyse und als *drug delivery*-Reagenzien.^{[10][11][12]}

Die Anwendbarkeit von MOFs in der Gassorption ist insbesondere im Kontext erneuerbarer Energien als Speichermedium für Wasserstoff interessant. Die effiziente und sichere Speicherung von Wasserstoff zählt nach wie vor zu einer der größten Herausforderungen auf diesem Gebiet. Durch ihre überdurchschnittlich große Oberfläche zählen MOFs zu den vielversprechendsten Kandidaten für solche Anwendungen. Mithilfe von Oberflächenfunktionalisierungen kann die Speicherfunktion noch spezifischer kontrolliert werden. Auch die Synthesemethode zeigt einen signifikanten Einfluss auf die Leistungsfähigkeit des Gasspeichers im MOF.^[10]

MOFs in der heterogenen Katalyse haben unter anderem Potenzial für die Oxidation von organischen Materialien, für die Hydrierung und für die Umwandlung von Methan zu Essigsäure. Die Koordinationsumgebung und die organischen Strukturbildungselemente beeinflussen dabei entscheidend die Art der stattfindenden Reaktionen. Außerdem ist für die

katalytische Aktivität entscheidend, ob die Poren in den MOFs frei sind oder belegt sind, da diese als Wirkungsbereich der katalytischen Spezies dienen können.^[10]

Als *drug delivery*-Reagenzien sind die MOFs aufgrund ihrer strukturellen Besonderheiten spannend. Eine Anpassung der Porengröße^[13], der Größe der MOFs selbst und das Einführen funktioneller Gruppen in das System macht den spezifischen Transport von Wirkstoffen oder die Nutzung als Trägermaterial für Kontrastmittel^[14] möglich. Für den Einsatz als Therapeutika ist es auch möglich, die Wirkstoffe selbst als Bausteine für die MOFs zu verwenden und Netzwerkstrukturen dann gezielt am Einsatzort des Medikaments zu zersetzen.^[13] Das Aufrechterhalten der Biokompatibilität der MOFs bzw. die Beurteilung der Toxizität^[14] ist hierbei nach wie vor eine große Herausforderung. Bisher beruhen die Ergebnisse zum Einfluss einzelner Strukturparameter zu einem großen Teil auf Berechnungen und Simulationen. Hier sind neue Methoden zur Strukturuntersuchung vonnöten und können zu weiterführenden Erkenntnissen auf diesem Gebiet führen.^[10]

Eine weitere Einsatzmöglichkeit der MOFs zeigt sich im immer wichtiger werdenden Bereich der Umweltwissenschaft. Durch ihre Porenstruktur ist das Potential der MOFs zur Aufreinigung von Abwasser in den Fokus gerückt. Hierbei stellen die Beseitigung von überschüssigen Pflanzenschutzmitteln und Düngern, organischen Lösungsmitteln, Medikamenten oder auch Schwermetallen sowie die Adsorption von Öl vorstellbare Anwendungen dar.^[10] Nicht alle MOFs zeigen sich jedoch für den Einsatz in Wasser als ausreichend stabil und somit geeignet^[14], hier müssen zunächst weitergehende Entwicklungen abgewartet werden.

Für eine Anwendung von MOFs in der Sensorik werden insbesondere mit Lanthanoid-Ionen dotierte, lumineszente MOFs verwendet. Diese können beispielsweise zur Detektion flüchtiger organischer Verbindungen verwendet werden, indem eine Änderung von Intensität oder Position einer Emissionsbande dahingehend beobachtet wird. Einige MOF-Strukturen weisen eine hohe Temperatur- und Drucksensibilität auf und können daher als ebensolche Sensoren eingesetzt werden. Auch für den Einsatz in der Biosensorik wurden schon erste Untersuchungen durchgeführt^[13]. Dabei wurden die MOFs mit spezifischen Antikörpern beladen und auf diese Weise zur Detektion von Proteinen eingesetzt, was als Vorarbeit für einen zukünftigen Einsatz in der Tumordetektion verstanden werden kann. ^[10]

Um die genannten Anwendungen stetig weiterentwickeln zu können, ist eine genaue Kenntnis der Struktur- sowie Bindungsverhältnisse innerhalb des Netzwerkes sowie eine Untersuchung der Lage bevorzugter Bindungsstellen notwendig.

In dieser Arbeit soll insbesondere die Anwendung der MOFs als Weißlicht-Emittierer in den Fokus gerückt werden. Durch die Dotierung der organischen Gerüststruktur mit Lanthanoid-Ionen bzw. Kombinationen verschiedener Lanthanoid-Ionen in definierten Verhältnissen, kann die Farbe des emittierten Lichts exakt definiert und so auch die Farbtemperatur des weißen Lichts eingestellt werden.^[15] Abhängig davon, ob sich diese Ionen in den Kanälen oder in der MOF-Struktur einbauen, verändert sich auch deren Lumineszenz.

Die Struktur der MOFs lässt sich mittels hochaufgelöster Europium-Spektroskopie untersuchen: Während der Synthese der Imidazolat-basierten MOFs mit Dotierungen von Europium, Terbium, Samarium und Neodym unter erhöhtem Druck im Lösungsmittel DMF^[16] kann es durch die Zersetzung des Lösungsmittels zur Bildung von Formiat-Phasen kommen. Diese lassen sich spektroskopisch sehr gut von den klassischen MOF-Strukturen abgrenzen, wodurch eine dahingehende Charakterisierung dieser Materialien sowie eine Optimierung der Synthesen für zukünftige Anwendungen ermöglicht wird.

Die untersuchten MOFs wurden u.a. mit dem Ziel der Optimierung einer Mikrowellensynthese und der Beobachtung des Einflusses auf die Struktur dargestellt. Bemerkenswert an den MOFs mit der Bezeichnung IFP (kurz für: *Imidazolat Framework Potsdam*) ist deren hohe chemische und thermische Stabilität.^[15] Der Anteil der Synthese der MOFs und ein großer Teil der Strukturuntersuchung wurde vom AK Holdt (Universität Potsdam) durchgeführt, mit denen dieses Thema in Kooperation untersucht wurde.

Im Rahmen dieser Arbeit soll mithilfe spektroskopischer Methoden die Verteilung der Lanthanoid-Ionen im MOF-Gitter evaluiert werden, was sicherlich einen ersten Schritt für eine weiterführende Untersuchung zur Beschaffenheit der Poren darstellt.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Die spektroskopische Untersuchung von Europium

Europium hat einzigartige spektroskopische Eigenschaften und spielt als Lumineszenzsonde aller Proben eine herausragende Rolle in dieser Arbeit.

Die Lumineszenz von Europium wird vom jeweiligen Kristallfeld der Umgebung spezifisch beeinflusst, wodurch sich eine Verwendung als molekulare Sonde ergibt. Insbesondere werden die besonders schmalbandigen, definierten f-f-Übergänge und deren Lage bzw. Intensitätsverteilung in der optischen Sensorik genutzt. Aus deren spektraler Lage und Intensitätsverteilung können verschiedene photophysikalische Parameter erhalten werden, die für eine Speziation einzigartige Informationen auf molekularer Ebene liefern können.

Die Elektronenkonfiguration des Eu^{3+} -Ions ist im Grundzustand $[\text{Xe}] 4f^6 5s^0$ mit ${}^7F_{J=0-6}$ als energetisch niedrigstem spektroskopischen Term, der durch die Spin-Bahn-Kopplung (J-Aufspaltung) siebenfach entartet ist. Der erste angeregte Zustand ist der fünffach entartete Zustand ${}^5D_{J=0-4}$. Die einzelnen Terme zeigen dann noch eine weitere Aufspaltung durch das Kristallfeld, die als Stark-Aufspaltung bezeichnet wird. In Abb. 2 ist das Termschema des Europium(III)-Ions gezeigt.

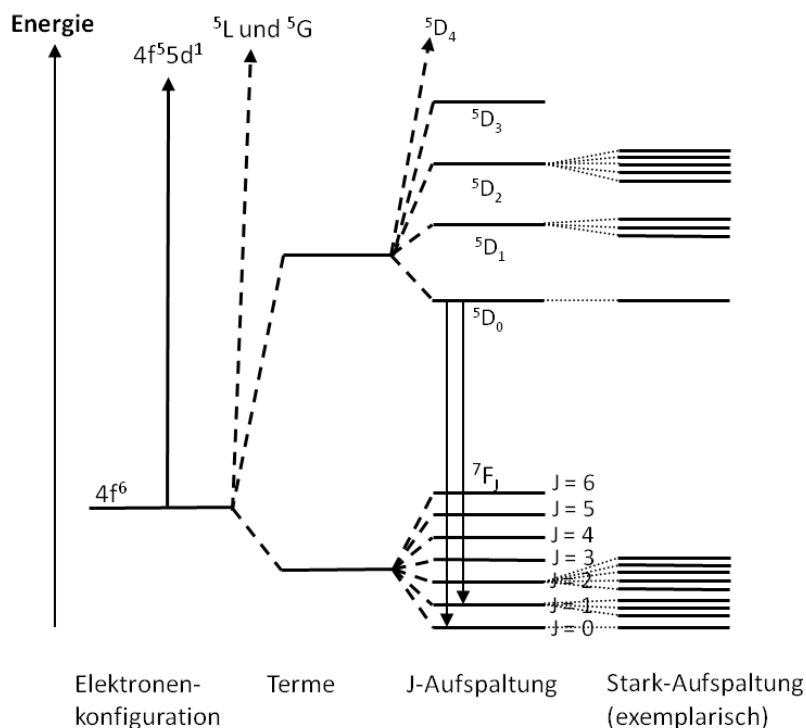


Abb. 2: Vereinfachtes Termschema des Europium(III)-Ions, die Stark-Aufspaltungen sind nur für ausgewählte Terme gezeigt.

Für die direkte Anregung von Europium bei Raumtemperatur wird üblicherweise der 7F_0 - 5L_6 -Übergang bei 395 nm genutzt, der sich in Absorptionsspektren mit einem Extinktionskoeffizienten von $2.5 \text{ L/mol}\cdot\text{cm}$ am deutlichsten hervorhebt^[17]. Aufgrund des Paritätsverbots der f-f-Übergänge sind deren Extinktionskoeffizienten mit Werten unter $1 \text{ L/mol}\cdot\text{cm}$ üblicherweise sehr klein^[18], was die Beobachtung dieser Übergänge erschwert.

Die Anregung von Übergängen mit weniger starker Absorption führt zwangsläufig auch zu weniger intensiver Emission. So ist der 5D_0 - 7F_0 -Übergang in punktsymmetrischen Kristallumgebungen vollständig verboten und auch in weniger symmetrischen Kristallumgebungen nur etwas weniger streng verboten, wodurch der Extinktionskoeffizient mit Werten geringer als $0.05 \text{ L/mol}\cdot\text{cm}$ sehr klein ist^{[19][17]}. Die durch die Anregung des 5D_0 - 7F_0 -Übergangs gewonnenen Informationen über Symmetrien bzw. Anzahl der Spezies rechtfertigen dennoch die Verwendung dieses Übergangs für die Anregung der Proben.

In diesem Zusammenhang soll der Begriff der Europium-Spezies kurz eingeführt werden, da dieser im Verlauf der Arbeit vielfach Verwendung findet. Eine Spezies bezeichnet eine Gruppe individueller Ionen, die identische Kristallumgebungen besitzen. Aufgrund der stark ausgeprägten Umgebungssensitivität der Europium-Lumineszenz unterscheiden sich die Spektren einzelner Spezies hinsichtlich Anzahl und Lage der sichtbaren Stark-Aufspaltungen.

Im Falle der sich überlagernden Lumineszenz mehrerer Spezies innerhalb einer bestimmten Probe stellt sich die Frage, welchen Anteil einzelne Spezies zur Gesamtlumineszenz beitragen.^[20] Zur Quantifizierung der Anteile wäre ein Vergleich der entsprechenden Integrale notwendig, der jedoch differenziert zu betrachten ist.

Die Gesamtintensität einer Lumineszenz I_{Ges} ergibt sich als Summe der jeweiligen Teilintensitäten I_1 und I_2 nach Formel (1). Hierbei bezeichnet α einen Geometriefaktor, d die Schichtdicke, I_0 die Intensität des eingestrahlt Lichts, ϵ_1 und ϵ_2 die Extinktionskoeffizienten sowie φ_1 und φ_2 die Quanteneffizienzen. Als Konzentrationen c_1 und c_2 sollen hier die gesuchten Anteile der einzelnen Spezies zur Gesamtlumineszenz definiert werden.

$$I_{Ges} = I_1 + I_2 = \alpha \cdot d \cdot I_0 \cdot (\epsilon_1 \cdot c_1 \cdot \varphi_{F1} + \epsilon_2 \cdot c_2 \cdot \varphi_{F2}) \quad (1)$$

Hierbei sind der Geometriefaktor α und die Schichtdicke d sowie die Intensität des eingestrahlten Lichts I_0 für beide Spezies gleich, da der Versuchsaufbau in beiden Fällen identisch ist. Sie können somit als Faktoren der Summe entnommen werden.

Zur Vereinfachung dieser Formel müssen einige Annahmen zu den Extinktionskoeffizienten und Quanteneffizienzen beider Spezies gemacht werden.

So muss davon ausgegangen werden, dass die Extinktionskoeffizienten ε_1 und ε_2 sich nicht signifikant unterscheiden, wenn es sich jeweils um verbotene Übergänge mit entsprechend kleinen Extinktionskoeffizienten handelt. Die Quanteneffizienzen berechnen sich nach Formel (2) als Verhältnis der Lumineszenzabklingzeit der jeweiligen Spezies τ_{F1} bzw. τ_{F2} und der Lumineszenzabklingzeit ohne jegliche Löschprozesse τ_{F0} .

$$\varphi_{F1} = \frac{\tau_{F1}}{\tau_{F0}} \quad \text{und} \quad \varphi_{F2} = \frac{\tau_{F2}}{\tau_{F0}} \quad (2)$$

Durch Umstellen der Gleichungen nach τ_{F0} und entsprechendes Gleichsetzen ergibt sich Formel (3), wonach das Verhältnis der Lumineszenzabklingzeiten der jeweiligen Spezies auch direkt das Verhältnis der Quanteneffizienzen bestimmt.

$$\frac{\varphi_{F2}}{\varphi_{F1}} = \frac{\tau_{F2}}{\tau_{F1}} \quad (3)$$

Da die Intensitäten (in diesem Fall die Integrale der jeweiligen Spektren) proportional zu den Quanteneffizienzen sind, kann das so gebildete Verhältnis zur Gewichtung der Anteile hinzugezogen werden. Dies ist jedoch nur unter der Voraussetzung möglich, dass die Lumineszenzabklingzeiten der einzelnen Spezies bekannt sind.

Wenn die Lumineszenzabklingzeiten beider Spezies gleich sind oder davon auszugehen ist, dass sie gleich sind, dann sind auch die Quanteneffizienzen gleich. Unter diesen Voraussetzungen kann dann direkt aus dem Integral der Intensitäten der jeweiligen Spektren auf den Beitrag zur Gesamtlumineszenz geschlossen werden.

Stark-Aufspaltungen

Der Stark-Effekt ist die elektrische Entsprechung des durch Magnetfelder induzierten Zeeman-Effekts. Durch das Vorhandensein eines nicht kugelsymmetrischen, äußeren elektrischen Feldes werden die Spektrallinien von Europium beeinflusst. Dabei werden die einzelnen

Komponenten durch das elektrische Feld in mehrere Linien aufgespalten. Die Anzahl der Stark-Aufspaltungen J kann nach (4) aus der Spinquantenzahl s und dem Bahndrehimpuls l berechnet werden.

$$J = \frac{2 \cdot s + 1}{2 \cdot l + 1} \quad (4)$$

Der energetische Unterschied der einzelnen Stark-Level liegt im Bereich von mehreren Hundert Wellenzahlen^[18] oder kleiner. Aus diesem Grund ist eine Beobachtung auch nur unter den in Kapitel 3.3 beschriebenen Bedingungen möglich.

In Tab. 1 sind ausgewählte Übergänge des Europium(III)-Ions mit charakteristischen Eigenschaften zusammengefasst.

Tab. 1: Ausgewählte Übergänge des Europium(III)-Ions mit charakteristischen Eigenschaften.

Übergang	Wellenlängenbereich	Maximale Anzahl an Stark-Aufspaltungen	Dipolcharakter
${}^5D_0-{}^7F_0$	570 nm – 585 nm	1	ED
${}^5D_0-{}^7F_1$	585 nm – 600 nm	3	MD
${}^5D_0-{}^7F_2$	610 nm – 630 nm	5	ED
${}^5D_0-{}^7F_3$	640 nm – 655 nm	7	ED

Der Dipolcharakter der einzelnen Übergänge trifft eine Aussage darüber, ob sie nach den Auswahlregeln von Laporte erlaubt sind. Elektrische Dipolübergänge (auch als induzierte elektrische Dipolübergänge bezeichnet, ED) gelten als verboten, magnetische Dipolübergänge als erlaubt. Dennoch können auch so genannte „verbotene“ Übergänge anregbar und beobachtbar sein, wenn die Kristallumgebung durch Verzerrungen keine perfekte Punktsymmetrie aufweist. Wie bereits beschrieben wird die Anregbarkeit jedoch durch die sehr kleinen Extinktionskoeffizienten limitiert. Die magnetischen Dipolübergänge (MD) stellen sich wesentlich intensiver dar, zeigen aber eine geringere Umgebungsabhängigkeit, was ihnen in der Verwendung von Europium als strukturelle Sonde die Funktion einer internen Referenz zuweist.

Besonderheiten des ${}^5D_0-{}^7F_0$ -Übergangs

In der Durchführung der Messungen wird ausgenutzt, dass der ${}^5D_0-{}^7F_0$ -Übergang des Europium(III)-Ions nicht-degeneriert ist, es also keine Stark-Aufspaltungen gibt. Dadurch lässt sich das Auftreten mehrerer Europium-Spezies aufgrund verschiedener Kristallumgebungen

spektroskopisch nachvollziehen. So kann bei der spektroskopischen Anregung des 5D_0 - 7F_0 -Übergangs der untersuchten Materialien mit einer exakt definierten Wellenlänge (wie im Kapitel 3.3 beschrieben) der Theorie folgend selektiv nur dieser eine Übergang angeregt werden. Zeigen sich im Spektrum dem widersprechende Signale (z.B. in Form von zu vielen Stark-Aufspaltungen für die einzelnen Übergänge), so kann daraus auf das Vorhandensein mehrerer Europium-Spezies mit individuellen Lagen der 5D_0 - 7F_0 -Übergänge geschlossen werden.

Der Unterschied in der Lage des 5D_0 - 7F_0 -Übergangs kann folgend den durch das verwendete Lasersystem bedingten Grenzen der spektralen Auflösung von $\Delta\lambda = 0.02 \text{ nm}^{[21]}$ im Bereich einiger Wellenzahlen liegen, wodurch der Unterschied in einem entsprechenden Anregungsspektrum nur als Schulter sichtbar wäre. Umgekehrt konnten auch bereits Unterschiede von bis zu 35 cm^{-1} im Bereich eines einzigen Kristalls mit verschiedenen geometrischen Strukturen beobachtet werden.^[22]

Verglichen mit dem freien Europium-Ion führt die Einbindung des Europium-Ions in einen Kristall mit entsprechenden Fehlstellen auf Basis des nephelauxetischen Effekts zu einer Rotverschiebung des 5D_0 - 7F_0 -Übergangs durch Erhöhung der Elektronendichte.^[23] Der Übergang kann dann bei höheren Wellenlängen bzw. bei niedrigeren Energien beobachtet werden. Eine Blauverschiebung würde sich demzufolge in niedrigeren Wellenlängen bzw. höheren Energien bemerkbar machen.

Während der 5D_0 - 7F_0 -Übergang des Europium-Ions in der Gasphase bei 17374 cm^{-1} liegt, so kann er für das Europium-Ion im Aquo-Komplex $\text{Eu}[(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ zu 17277 cm^{-1} ermittelt werden. Innerhalb der verschiedenen kristallinen Matrices existiert eine große Varianz der Werte, exemplarisch sei hier der $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ -Komplex genannt, dessen 5D_0 - 7F_0 -Übergang bei 17151 cm^{-1} liegt.^[18] Verschiebungen von mehr als 200 cm^{-1} sind demnach nicht ungewöhnlich.

Symmetriebetrachtungen mithilfe der Europium-Lumineszenz

Aus der Lage und den relativen Intensitäten der einzelnen Übergänge und ihrer Aufspaltungen können Aussagen über die Koordinationssphäre des Europium-Ions (beim Vorhandensein in Komplexen) bzw. über die Kristallumgebung getroffen werden. Eine in diesem Zusammenhang interessante und auch im Rahmen meiner Untersuchungen verwendete Vorarbeit stellt die in Abb. 3 gezeigte Übersicht dar^[24]. Diese enge Verbindung zwischen der Symmetrie eines

Kristalls und der Lumineszenz eines Europium-Ions in ebendieser Kristallumgebung wird im Rahmen der Auswertung in Kapitel 4 ausgenutzt.

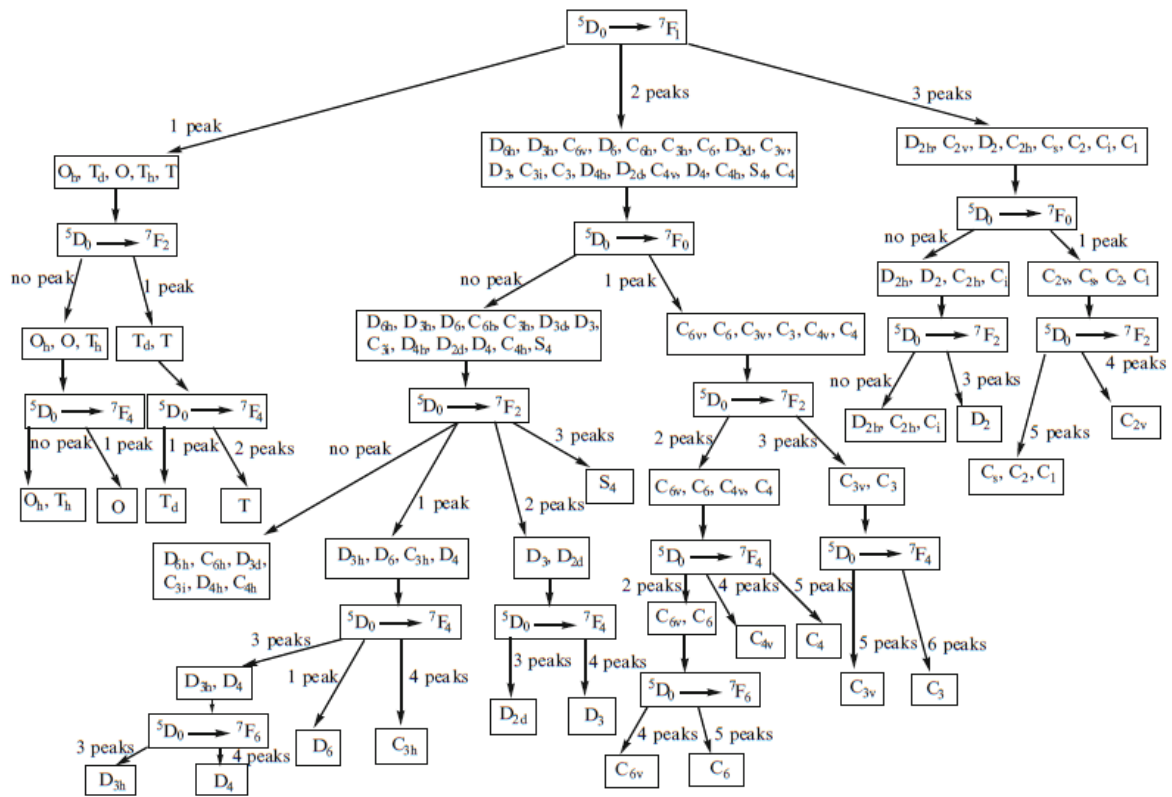


Abb. 3: Schema zur Ermittlung der Kristallsymmetrie anhand der beobachteten Anzahl von Stark-Aufspaltungen. (entnommen aus [24])

Der 5D_0 - 7F_1 -Übergang als erlaubter magnetischer Dipolübergang bestimmt die erste Stufe der Einteilung in kubische Punktgruppen (eine sichtbare Aufspaltung), hexagonale, tetragonale und trigonale Punktgruppen (zwei sichtbare Aufspaltungen) sowie orthorhombische, monokline und trikline Punktgruppen (drei sichtbare Aufspaltungen). Die nächste Stufe ergibt sich aus der generellen Sichtbarkeit des 5D_0 - 7F_0 -Übergang. Da im Rahmen der Methode der hochaufgelösten Spektroskopie ebendieser nicht-degenerierte Übergang angeregt wird, liegt der Schwerpunkt der Betrachtungen ohnehin auf Spezies mit vorhandenem 5D_0 - 7F_0 -Übergang. Da keine direkte Beobachtung erfolgen kann, wird indirekt über den Eindruck der Europium-Lumineszenz auf die Anregbarkeit und demzufolge auch auf das generelle Vorhandensein des 5D_0 - 7F_0 -Übergangs geschlossen. Alternativ dazu wäre die Sichtbarkeit dieses Übergangs über eine Anregung mit $\lambda_{ex} = 394 \text{ nm}$ bestimmbar, wobei in diesem Fall keine speziesselektive Anregung erfolgt. Die Analyse der nächsten Stufe mithilfe des 5D_0 - 7F_2 -Übergangs ist lediglich für einzelne Spektren möglich, da die spektroskopische Auflösung der einzelnen

Aufspaltungen nicht immer ausreichend ist. Eine Betrachtung des ${}^5D_0-{}^7F_4$ -Übergangs und des ${}^5D_0-{}^7F_6$ -Übergangs erfolgt im Rahmen dieser Arbeit nicht.

Bei der Analyse der Anzahl der Stark-Aufspaltungen eines Übergangs muss mit Bedacht vorgegangen werden. Im Fall eines großen Abstandes zwischen den einzelnen Aufspaltungen kann es zu einer Fehlzurordnung der Aufspaltungen zu den Übergängen kommen. Diese ist jedoch für das Europium extrem selten. Im Fall einer sehr kleinen Aufspaltung des Kristallfelds kann es zu einem Überlappen der einzelnen Stark-Aufspaltungen kommen. Dieser spektroskopische Überlapp würde eine geringere Anzahl an Aufspaltungen vortäuschen, wodurch in der Interpretation ggf. auf eine höhere Symmetrie als die gegebene geschlossen werden könnte. Dieses Problem lässt sich durch Herunterkühlen der Probe (wie in Kapitel 3.3 beschrieben) verringern, da sich auf diese Weise die Linienbreiten reduzieren. Bei Messungen mithilfe der hochaufgelösten Tieftemperatur-spektroskopie werden dadurch auch weitere Übergänge einzelner Eu^{3+} -Spezies beobachtbar, die bei Raumtemperatur überlagert sind oder nicht deutlich aufgelöst werden können.

Berechnung des Kristallfeldstärkeparameter

Neben den bereits beschriebenen Informationen, die aus der Beschaffenheit des ${}^5D_0-{}^7F_1$ -Übergangs gewonnen werden können, kann dieser zudem zur Berechnung des Kristallfeldstärkeparameters $N_V(B_{2q})$ (auch als Ligandenfeldstärkeparameter bezeichnet) nach Gleichung (5) verwendet werden.^[25]

$$N_V(B_{2q}) = \sqrt{\frac{\pi \cdot (2 + \alpha^2)}{0.3}} \cdot \Delta E \quad (5)$$

Hierbei ist ΔE die Energiedifferenz zwischen den außenstehenden Stark-Niveaus E_1 und E_3 . Der Parameter α ergibt sich nach Gleichung (6) mit E_2 als zentralem Stark-Niveau und E_b als arithmetischem Mittel der Energien der drei Stark-Niveaus des ${}^5D_0-{}^7F_1$ -Übergangs.^[26] Im Fall von weniger als drei sichtbaren Stark-Aufspaltungen wird für die Berechnung eine Entartung von E_1 und E_2 bzw. E_2 und E_3 angenommen.

$$\alpha = \frac{E_b - E_2}{0.5 \cdot \Delta E} \quad (6)$$

Ein größerer Kristallfeldstärkeparameter ist ein Zeichen für eine höhere Ladungsdichte um das Europium(III)-Ion. Diese kann durch eine erhöhte Koordinationszahl und durch geringere Abstände zu den anderen Gitterionen entstehen. Es besteht ein direkter Zusammenhang zwischen der Symmetrie um das Ion und dem Kristallfeldstärkeparameter. So wird für eine C_6 -Symmetrie generell ein größerer Kristallfeldstärkeparameter erwartet als für eine C_4 -Symmetrie, welche für den Parameter wiederum einen größeren Wert als bei einer C_2 -Symmetrie aufweist.^[27] Obwohl sowohl die Lage des 5D_0 - 7F_0 -Übergangs als auch der Kristallfeldstärkeparameter von der Koordinationsumgebung des Europium-Ions bestimmt werden, existiert zwischen beiden Parametern keine Korrelation.^[25]

Zu beachten ist, dass Gleichung (5) nur für schwache Ligandenfelder mit $\Delta E < 250 \text{ cm}^{-1}$ gilt und es im Falle höherer Aufspaltungen zu Abweichungen kommt.^[25]

Das Asymmetrie-Verhältnis R

Als Parameter der spektroskopischen Charakterisierung für Messungen sowohl bei ultratiefen Temperaturen als auch bei Raumtemperatur kann das Asymmetrie-Verhältnis verwendet werden. Das Asymmetrie-Verhältnis R berechnet sich nach (7) aus den Intensitäten des 5D_0 - 7F_1 - sowie des 5D_0 - 7F_2 -Übergangs.

$$R = \frac{I({}^5D_0 - {}^7F_2)}{I({}^5D_0 - {}^7F_1)} \quad (7)$$

Dabei wird eine geringe Intensität des 5D_0 - 7F_2 -Übergangs (und somit auch ein geringeres Asymmetrie-Verhältnis R) als Hinweis auf eine hohe Symmetrie gesehen. Es wäre jedoch zu kurz gedacht, R als Maß für die Asymmetrie der Koordinationssphäre anzusehen, da es zudem auch noch von der Art und Form der Liganden sowie von deren Polarisierbarkeit beeinflusst wird.^[18] Aus diesem Grund ist bei der Analyse von R die Anwendbarkeit zwar stets kritisch zu hinterfragen, generell handelt es sich jedoch dabei um einen auch bei Raumtemperatur bestimmbaren Parameter, der als Indikator für Änderungen in der Koordination des Europium-Ions dient.

Lumineszenzkinetiken

Neben der reinen Form von Spektren liefert auch die Veränderung der Europium-Lumineszenz über die Zeit wertvolle Informationen. Die Abklingzeit der Lumineszenz wird durch das Vorhandensein und die Effizienz verschiedener Desaktivierungsprozesse bestimmt. Diese

können u.a. aus Schwingungen von Liganden in der Umgebung des Europium-Ions (Desaktivierung über die OH-Schwingung) sowie aus Energietransfervorgängen (zwischen verschiedenen Lanthanoid-Ionen, zwischen mehreren Europium-Ionen) bestehen. Die Lumineszenzabklingzeiten von Europium-Ionen in Feststoffen liegen generell im Bereich weniger Millisekunden, wobei der exakte Wert in Abhängigkeit von der Umgebung des Ions signifikant variiert.

Die Desaktivierung der Europium-Lumineszenz aufgrund eines Energietransfers zwischen einzelnen Europium-Ionen wird als Cross-Relaxation bezeichnet und ist bei der Verwendung von Europium als Struktursonde unerwünscht, da aufgrund dessen die Besonderheit der speziesspezifischen Anregung verloren geht. Bei kleineren Dotierungen (1-2 % Europium) ist dieser Effekt zu vernachlässigen.

Die sich aus den Messungen der Lumineszenzkinetiken ergebenden Kurven werden mit einer entsprechenden Anzahl an Exponentialfunktionen angepasst. In diesem Zusammenhang sollte die Anzahl an verwendeten Exponentialfunktionen nach Möglichkeit dem jeweiligen physikalischen Hintergrund Rechnung tragen. Aus der Anpassung ergeben sich die Lumineszenzabklingzeiten τ und deren Wichtungsfaktoren A . Für eine Anpassung mit drei Exponentialfunktionen wird die mittlere Lumineszenzabklingzeit $\bar{\tau}$ nach Formel (8) berechnet.

$$\bar{\tau} = \frac{A_1 \cdot (\tau_1)^2 + A_2 \cdot (\tau_2)^2 + A_3 \cdot (\tau_3)^2}{A_1 \cdot \tau_1 + A_2 \cdot \tau_2 + A_3 \cdot \tau_3} \quad (8)$$

Analog wird der mittlere Fehler nach Formel (9) berechnet.

$$d\tau = \frac{dA_1 \cdot (d\tau_1)^2 + dA_2 \cdot (d\tau_2)^2 + dA_3 \cdot (d\tau_3)^2}{dA_1 \cdot d\tau_1 + dA_2 \cdot d\tau_2 + dA_3 \cdot d\tau_3} \quad (9)$$

Die f -Faktoren sind ein Maß für den Anteil, den die jeweiligen Lumineszenzabklingzeiten am Gesamtverlauf der Abklingkurve haben. Die Berechnung (10) ist analog auf f_2 und f_3 übertragbar.

$$f_1 = \frac{A_1 \cdot \tau_1}{A_1 \cdot \tau_1 + A_2 \cdot \tau_2 + A_3 \cdot \tau_3} \quad (10)$$

Lumineszenzabklingzeiten können sowohl bei Raumtemperatur als auch bei ultratiefen Temperaturen gemessen werden. Bei einem direkten Vergleich sollte daher beachtet werden,

dass bei tiefen Temperaturen andere Deaktivierungskanäle aktiv sind und im Rahmen dieser Messungen in der Regel auch mit dem 5D_0 - 7F_0 -Übergang ein anderer Übergang angeregt wird als der bei Raumtemperatur übliche 5L_6 - 7F_0 -Übergang.

Weiteres Anwendungspotential von Europium als spektroskopische Sonde

Die Verwendung von Europium als spektroskopische Sonde zeigt großes Potential, u.a. in Fällen, wo keine Einkristallröntgendiffraktometrie möglich ist, wie bei der Charakterisierung von Subdomänen in Gläsern^{[28][29]} oder Kristallen.^[18] Wie schon an anderer Stelle untersucht^[30], kann es auf diese Weise auch zur Strukturuntersuchung von Yttrium-stabilisierten Zirkoniumoxid-Nanopartikeln eingesetzt werden.^[31]

Europium(III)-Ionen können sich zudem als Sensor für die Beobachtung von Phasenübergängen eignen.^[18] Dabei könnte sowohl eine Veränderung in den Positionen der einzelnen Stark-Niveaus als auch ein Unterschied im Asymmetrie-Verhältnis R weiterführende Erkenntnisse liefern.

Die Kristallumgebung einzelner Europium-Ionen wird dabei auch durch das Einführen zusätzlicher Ionen in das Kristallgitter beeinflusst. Dadurch induzierte Fehlstellen können einen signifikanten Einfluss auf die Lumineszenzspektren zeigen und zu zusätzlichen Linien oder umgekehrt auch zum Löschen der Lumineszenz von Europium führen. Letzteres kann beispielsweise in Wechselwirkung mit Nd^{3+} -Ionen passieren.^[18] Im Zusammenhang mit der Untersuchung von Cer-Zirkoniumoxid-Materialien hinsichtlich katalytischer Parameter kann zudem angenommen werden, dass ebensolche Fehlstellen die katalytische Performance verbessern.

2.2. Kristallographische Grundlagen

Einen weiteren Kernaspekt dieser Arbeit wird die strukturelle Analyse der einzelnen Proben darstellen. Daher soll in diesem Kapitel kurz auf einige Grundlagen eingegangen werden.

Generell wird in 32 Punktgruppen, die sieben Kristallsystemen zugeordnet werden können, unterschieden. Die einzelnen Kristallsysteme werden durch ein gemeinsames Achsenkreuz definiert. Dieses wird durch drei Vektoren \vec{a} , \vec{b} und \vec{c} , die eine Elementarzelle aufspannen, definiert. Zur Charakterisierung der Elementarzelle werden die Beträge der Gitter-Translation $|\vec{a}| = a$, $|\vec{b}| = b$ und $|\vec{c}| = c$ sowie die Winkel α (zwischen \vec{b} und \vec{c}), β (zwischen \vec{a} und \vec{c}) und γ (zwischen \vec{a} und \vec{b}) verwendet. Die sieben Kristallsysteme mit ihrem jeweiligen Achsenkreuz und der Abkürzung nach Pearson-Symbolik sind in Tab. 2 zusammengefasst.^[32]

Tab. 2: Merkmale der sieben Kristallsysteme. Die Abkürzung ist nach Pearson-Symbolik definiert.

Kristallsystem	Abkürzung	Achsenkreuz
Triklin	a	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoklin	m	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta > 90^\circ$
Orthorhombisch	o	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	t	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal	-	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Hexagonal	h	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Kubisch	c	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Das trigonale und das hexagonale Kristallsystem sind eng verwandt und unterscheiden sich lediglich in Bezug auf die charakteristischen Drehachsen. Aus diesem Grund ist auch keine Abkürzung nach Pearson für das trigonale Kristallsystem definiert.

Das kubische Kristallsystem besitzt also die höchste Symmetrie. Danach folgen das tetragonale Kristallsystem, das orthorhombische Kristallsystem, das monokline Kristallsystem und schließlich das triklin Kristallsystem mit der geringsten Symmetrie ein. Das hexagonale Kristallsystem und das trigonale Kristallsystem lassen sich nicht direkt in diese Rangfolge einordnen. Es lässt sich aber festhalten, dass beide eine geringere Symmetrie als das kubische Kristallsystem besitzen, jedoch höher symmetrisch als das orthorhombische Kristallsystem sind. Das hexagonale Kristallsystem besitzt zudem eine höhere Symmetrie als das trigonale Kristallsystem, da die 3-zähligen Drehachsen des trigonalen Kristallsystems in den 6-zähligen Achsen des hexagonalen Kristallsystems enthalten sind. Diese Reihenfolge kann auch als Hierarchie der Kristallsymmetrien verstanden werden.^[33]

Die einzelnen Kristallsysteme können durch bestimmte Symmetrioperationen wieder in sich selbst überführt werden. Dabei sind die Drehung um eine Drehachse, die Spiegelung an einer Spiegelebene und die Inversion (Punktspiegelung) an einem Inversionszentrum zu nennen. Die Kopplung der Symmetrioperationen Drehung und Inversion ergibt die Drehinversion und die Kopplung von Drehung und Spiegelung an einer Ebene senkrecht zur Drehachse ergibt die Drehspiegelung.

Die Zähligkeit der Drehachse ergibt sich aus dem Quotienten des Vollkreises von 360° und dem möglichen Drehwinkel. Auf diese Weise können lediglich 1-, 2-, 3-, 4- und 6-zählige Drehachsen gebildet werden, andere Konstellationen sind nicht möglich.

In der Schönflies-Symbolik werden die Punktgruppen für diese n-zähligen Drehachsen mit C_n abgekürzt. Wenn zu den n-zähligen Drehachsen senkrecht noch n 2-zählige Drehachsen vorhanden sind, so wird das Symbol D_n verwendet. Für Raumgruppen mit n-zähligen Drehspiegelachsen ist das Symbol S_n vorgesehen.^[32]

Für die Punktgruppen, die alle in einem Oktaeder möglichen Drehachsen enthalten (drei 4-zählige Drehachsen, vier 3-zählige Drehachsen sowie sechs 2-zählige Drehachsen), wird das Symbol O verwendet. Analog wird für Raumgruppen, die alle in einem Tetraeder möglichen Drehachsen enthalten (vier 3-zählige Drehachsen, drei 2-zählige Drehachsen), das Symbol T verwendet.^[34]

Sind in der entsprechenden Punktgruppe noch weitere Symmetrien in Form von Spiegelebenen enthalten, so werden diese als tiefgestellter Buchstabe an das Symbol angehängt. Dabei steht *h* für eine senkrecht zur Drehachse stehende horizontale Spiegelebene, *v* für n parallel zur Drehachse stehende vertikale Spiegelebenen und *d* für n auf der Diagonalen zwischen den 2-zähligen Drehachsen befindliche diagonale Spiegelebenen. Ein Sonderfall ist die Punktgruppe C_s , in der *s* für eine Spiegelebene als einziges Symmetrieelement steht. Das tiefgestellte *i* symbolisiert ein Inversionszentrum als weiteres Symmetrieelement.^[32]

In Tab. 3 sind alle 32 existierenden kristallographischen Punktgruppen mit ihrem Kristallsystem und den enthaltenen Symmetrieelementen aufgeführt.^[35]

Tab. 3: Übersicht über die kristallographischen Punktgruppen mit ihrem Kristallsystem und den enthaltenen Symmetrieelementen.

Punktgruppe	Kristallsystem	Symmetrieelemente
O_h	c	drei 4-zählige Drehachsen, vier 3-zählige Drehachsen, sechs 2-zählige Drehachsen, ein Inversionszentrum, vier 6-zählige Drehspiegelachsen, sechs vertikale Spiegelebenen, drei horizontale Spiegelebenen
T_d	c	vier 3-zählige Drehachsen, drei 2-zählige Drehachsen, drei 4-zählige Drehspiegelachsen, sechs Spiegelebenen
O	c	drei 4-zählige Drehachsen, vier 3-zählige Drehachsen, sechs 2-zählige Drehachsen
T_h	c	vier 3-zählige Drehachsen, drei 2-zählige Drehachsen, ein Inversionszentrum, drei Spiegelebenen
T	c	vier 3-zählige Drehachsen, drei 2-zählige Drehachsen
D_{6h}	h	eine 6-zählige Drehachse, sechs 2-zählige, senkrechte Drehachsen, sechs vertikale Spiegelebenen, eine horizontale Spiegelebene
D_{3h}	h	eine 3-zählige Drehachse, drei 2-zählige, senkrechte Drehachsen, drei vertikale Spiegelebenen, eine horizontale Spiegelebene
C_{6v}	h	eine 6-zählige Drehachse, sechs vertikale Spiegelebenen
D_6	h	eine 6-zählige Drehachse, sechs 2-zählige, senkrechte Drehachsen
C_{6h}	h	eine 6-zählige Drehachse, eine horizontale Spiegelebene
C_{3h}	h	eine 3-zählige Drehachse, eine horizontale Spiegelebene
C_6	h	eine 6-zählige Drehachse
D_{3d}	(trigonal)	eine 3-zählige Drehachse, die eine 6-zählige Drehspiegelachse enthält, drei 2-zählige, senkrechte Drehachsen, drei vertikale Spiegelebenen
C_{3v}	(trigonal)	eine 3-zählige Drehachse und drei vertikale Spiegelebenen
D_3	(trigonal)	eine 3-zählige Drehachse, drei 2-zählige, senkrechte Drehachsen
C_{3i}	(trigonal)	eine 3-zählige Drehachse, ein Inversionszentrum
C_3	(trigonal)	eine 3-zählige Drehachse

Tab. 3: Übersicht über die kristallographischen Punktgruppen mit ihrem Kristallsystem und den enthaltenen Symmetrieelementen (Fortsetzung)

Punktgruppe	Kristallsystem	Symmetrieelemente
D_{4h}	t	eine 4-zählige Drehachse, vier 2-zählige, senkrechte Drehachsen, vier vertikale Spiegelebenen, eine horizontale Spiegelebene
D_{2d}	t	eine 2-zählige Drehachse, die eine 4-zählige Drehspiegelachse enthält, zwei 2-zählige, senkrechte Drehachsen, zwei vertikale Spiegelebenen
C_{4v}	t	eine 4-zählige Drehachse, vier vertikale Spiegelebenen
D_4	t	eine 4-zählige Drehachse, vier 2-zählige, senkrechte Drehachsen
C_{4h}	t	eine 4-zählige Drehachse, eine horizontale Spiegelebene
S_4	t	eine 4-zählige Drehspiegelachse
C_4	t	eine 4-zählige Drehachse
D_{2h}	o	eine 2-zählige Drehachse, zwei 2-zählige, senkrechte Drehachsen, zwei vertikale Spiegelebenen, eine horizontale Spiegelebene
C_{2v}	o	eine 2-zählige Drehachse, zwei vertikale Spiegelebenen
D_2	o	eine 2-zählige Drehachse, zwei 2-zählige, senkrechte Drehachsen
C_{2h}	m	eine 2-zählige Drehachse, eine horizontale Spiegelebene
C_s	m	eine Spiegelebene
C_2	m	eine 2-zählige Drehachse
C_i	a	ein Inversionszentrum
C_1	a	eine 1-zählige Drehachse

Besonderheiten der Ceroxid-Struktur

Im Rahmen dieser Arbeit werden Kristallsymmetrien auf Basis der Anzahl an Stark-Aufspaltungen von Europium, welches als Struktursonde im Rahmen spektroskopischer Methoden dient, untersucht. Mithilfe des Schemas in Abb. 3 werden so mögliche Punktgruppen für die untersuchten Proben ermittelt.

Als Grundlage und als Referenz der Untersuchungen dient das gut erforschte Ceroxid, welches in reiner Form und natürlicher Stöchiometrie in einer kubischen Kristallstruktur vorliegt. Durch die Dotierung mit Europium(III)-Ionen oder auch durch erhöhte Temperaturen und geringeren Sauerstoffpartialdruck^[36] wird die Gitterstruktur aus Cer(IV)- und Sauerstoff-Ionen gestört, wodurch sich neben Cer(III)-Ionen auch Fehlstellen ausbilden. Diese Fehlstellen setzen die

Symmetrie des Kristallgitters herab, was mithilfe spektroskopischer Methoden sichtbar gemacht werden kann. In Abb. 4 sind die verschiedenen Symmetrieoptionen für Europium-dotiertes Ceroxid gezeigt. In a) und b) wird davon ausgegangen, dass nur die nächsten Nachbarn im Kristallgitter einen Umgebungseinfluss auf das Europium-Ion haben. Wenn diese Umgebung frei von Fehlstellen ist, dann bildet die Elementarzelle eine O_h -Symmetrie aus. Wenn sich hingegen eine Fehlstelle in der Umgebung befindet, dann wird die Symmetrie auf C_{3v} herabgesetzt. Wenn auch die übernächsten Nachbarn in Betracht gezogen werden, zeigen sich wie in c) und d) noch weitere Möglichkeiten für die relative Lage von Europium-Ion und Sauerstofffehlstelle.

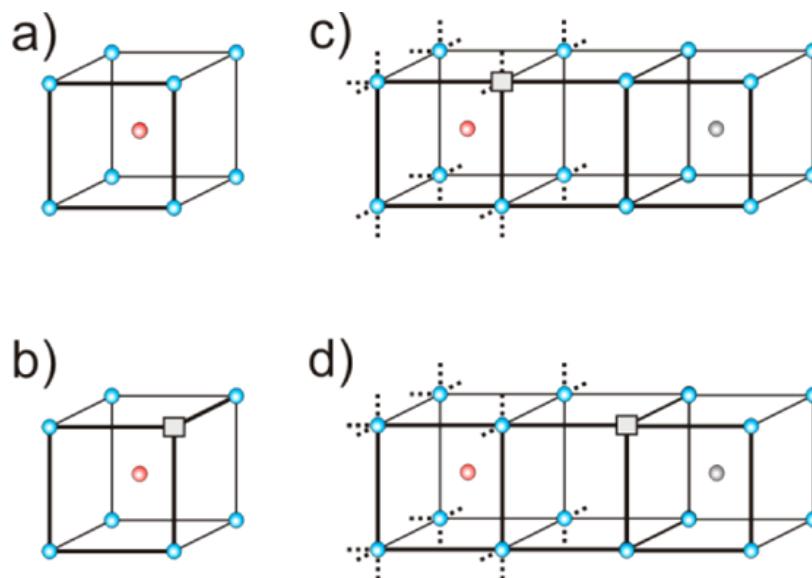


Abb. 4: Einige mögliche Symmetrien für Europium-dotiertes Ceroxid. Die blauen Kreise stellen die Oxid-Ionen dar, die roten Kreise symbolisieren die Europium(III)-Ionen, die grauen Kreise stehen für die Cer(III)- bzw. Cer(IV)-Ionen und die grauen Quadrate zeigen die Sauerstofffehlstellen an. (Abbildung entnommen aus [37])

Aufgrund des größeren Ionenradius der Cer(III)-Ionen verglichen mit den Cer(IV)-Ionen (siehe Tab. 4) nimmt bei steigendem Gehalt an Cer(III)-Ionen innerhalb des Gitters auch die Größe der Elementarzellen zu^[36], was bei der Bewertung der Ergebnisse für die Ceroxid-verwandten Materialien in Kapitel 4.1 zu beachten ist. Neben der üblichen Stöchiometrie CeO_2 gibt es zudem noch einige Phasen mit veränderter Zusammensetzung, die sich in Abhängigkeit von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck ausbilden.^[36] Da die in dieser Arbeit beschriebenen Synthesen und Temperaturbehandlungen jedoch grundsätzlich unter sauerstoffreichen

Bedingungen stattfinden, dominiert die beschriebene Struktur der Stöchiometrie CeO_2 mit einzelnen Fehlstellen.

Tab. 4: Ionenradien der verwendeten Metalle. ^[38]

Ion	Radius
Ce^{3+}	101 pm
Ce^{4+}	87 pm
Zr^{4+}	72 pm
Ti^{4+}	61 pm
Gd^{3+}	94 pm
Sm^{3+}	96 pm
Yb^{3+}	87 pm
Er^{3+}	89 pm
Eu^{3+}	95 pm
O^{2-}	140 pm

Die bei der Dotierung eines Ceroxid-Gitters auftretenden Löslichkeitsprozesse innerhalb der Festphase wurden bereits untersucht.^[36] Es ist bekannt, dass bei einer größeren Differenz der Radien von Cer(IV)-Ionen und Ionen des entsprechenden Dotanden die Löslichkeitsgrenze geringer ist. Die besten Löslichkeiten ergeben sich für zweiwertige Dotanden mit Radien von 110.6 pm, für dreiwertige Dotanden mit Radien von 103.8 pm und für vierwertige Dotanden mit Radien von 97.0 pm. Ein Abgleich mit Tab. 4 zeigt, dass sich die Radien von Gd^{3+} und Sm^{3+} gut an diesen Wert annähern. Diese Schlussfolgerungen sind für Mischungen von Metalloxiden, in denen kein wirklicher Einbau in das Gitter des Ceroxids erfolgt, nicht gültig.

Die maximale Menge eines Dotanden, die vom Ceroxid-Gitter aufgenommen werden kann, hängt außerdem auch von der Temperatur ab. Für Dotanden mit den optimalen Radien ergibt sich für Synthesetemperaturen von 1000 °C ein Anteil von 15-25 % und für Synthesetemperaturen von 1500 °C ein Anteil von 40%.^[36] Bei der Synthese oder Probenbehandlung bei hohen Temperaturen kommt es im Gleichgewichtszustand zur Ausbildung von Phasen höchster thermodynamischer Stabilität. Wenn die Temperaturen für das Erreichen eines Phasengleichgewichts nicht hoch genug sind, dann bilden sich neben den beiden Grenzfällen von Ceroxid-reichen Domänen und Dotanden-reichen Domänen auch metastabile Materialien dazwischen. Diese Mischprozesse sind für Cer-Zirkonium-Oxide gut untersucht^{[36][39]} und waren auch bereits Bestandteil eigener Arbeiten^{[6][30]}, weshalb an dieser Stelle trotz der Prominenz dieses Beispiels nicht weiter darauf eingegangen werden soll.

3. Experimentelle Methoden

3.1. Überblick über die untersuchten Proben

3.1.1. Mit Ceroxid verwandte Mischoxide

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Zusammensetzungen von Cer, Zirkonium und Titan mit Samarium, Gadolinium und Ytterbium in Form von oxydischen Nanopartikeln hergestellt. Alle Proben wurden mit 1 % Europium dotiert. Die Zusammensetzungen sind in Tab. 5 zusammengefasst.

Tab. 5: Zusammensetzung der nach Dominguez et al.^[40] synthetisierten Nanopartikel.

Bezeichnung der Probe	Formel	Anteil und Art des primären Matrix-Metalls	Anteil und Art des Co-Matrix-Metalls	Enthaltene Dotanden
Ce _{0.5} Gd _{0.5} O ₂ :Eu	Ce _{0.5} Gd _{0.5} O _{1.8} :Eu	Ce, 50 %	Gd, 50 %	1 % Eu
Ce _{0.5} Sm _{0.5} O ₂ :Eu	Ce _{0.5} Sm _{0.5} O _{1.8} :Eu	Ce, 50 %	Sm, 50 %	1 % Eu
Ce _{0.5} Yb _{0.5} O ₂ :Eu	Ce _{0.5} Yb _{0.5} O _{1.8} :Eu	Ce, 50 %	Yb, 50 %	1 % Eu
Ce _{0.8} Yb _{0.18} O ₂ :Eu,Er	Ce _{0.8} Yb _{0.18} O _{1.9} :Eu,Er	Ce, 80 %	Yb, 18 %	1 % Eu, 2 % Er
Zr _{0.5} Gd _{0.5} O ₂ :Eu	Zr _{0.5} Gd _{0.5} O _{1.8} :Eu	Zr, 50 %	Gd, 50 %	1 % Eu
Zr _{0.5} Sm _{0.5} O ₂ :Eu	Zr _{0.5} Sm _{0.5} O _{1.8} :Eu	Zr, 50 %	Sm, 50 %	1 % Eu
Zr _{0.5} Yb _{0.5} O ₂ :Eu	Zr _{0.5} Yb _{0.5} O _{1.8} :Eu	Zr, 50 %	Yb, 50 %	1 % Eu
Zr _{0.8} Yb _{0.18} O ₂ :Eu,Er	Zr _{0.8} Yb _{0.18} O _{1.9} :Eu,Er	Zr, 80 %	Yb, 18 %	1 % Eu, 2 % Er
Ti _{0.5} Gd _{0.5} O ₂ :Eu	Ti _{0.5} Gd _{0.5} O _{1.8} :Eu	Ti, 50 %	Gd, 50 %	1 % Eu
Ti _{0.5} Sm _{0.5} O ₂ :Eu	Ti _{0.5} Sm _{0.5} O _{1.8} :Eu	Ti, 50 %	Sm, 50 %	1 % Eu
Ti _{0.5} Yb _{0.5} O ₂ :Eu	Ti _{0.5} Yb _{0.5} O _{1.8} :Eu	Ti, 50 %	Yb, 50 %	1 % Eu
Ti _{0.8} Yb _{0.18} O ₂ :Eu,Er	Ti _{0.8} Yb _{0.18} O _{1.9} :Eu,Er	Ti, 80 %	Yb, 18 %	1 % Eu, 2 % Er

Der Einfluss der Ionenradien der verwendeten Metalle auf die Ausbildung der Struktur des Kristallgitters ist ein zu berücksichtigender Parameter in den Analysen, weswegen diese in Tab. 4 zusammengestellt wurden.

Zur Herstellung der Nanopartikel werden die jeweiligen 2-Ethylhexanoat-Salze (ethex) der Metalle verwendet. Cer(III)-2-ethyl-hexanoat (M = 569.74 g/mol) stammt von Aldrich, Zirkonium(IV)-2-ethyl-hexanoat (M = 664.04 g/mol) stammt von Alfa Aesar und besitzt eine Reinheit von 97 %, Titan(IV)-2-ethyl-hexanoat (M = 620.69 g/mol) stammt von Alfa Aesar und besitzt eine Reinheit von 97 % und Europium(III)-2-ethyl-hexanoat (M = 581.58 g/mol) stammt von Strem Chemicals und besitzt eine Reinheit von 99.9 %. Die 2-Ethylhexanoat-Salze der restlichen Metalle wurden nach der in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Methode synthetisiert.

Die Tenside stammen von Croda, es handelt sich hierbei um kostenlose Muster von SYNPERIONIC 13/6.5-LQ-(TH) (Tensid 13/6.5), SYNPERIONIC 13/6-LQ-(AP) (Tensid 13/6), SYNPERIONIC 13/5-LQ-(TH) (Tensid 13/5) und SYNPERIONIC 13/7-85-LQ-(RB) (Tensid 13/7). Bei diesen nichtionischen Tensiden handelt es sich um Ethoxylate von Fettalkoholen. Die Tenside bestehen aus einer Mischung mehrerer Ethoxylate mit verschiedenen Alkylketten und unterscheiden sich lediglich im Mischungsverhältnis.

3.1.2. Imidazol-basierte Metallorganische Netzwerke (MOFs)

Die in Kapitel 4.2 untersuchten MOF-Proben mit der Bezeichnung IFP (*Imidazolat Framework Potsdam*) wurden in Kooperation mit dem AK Holdt (Universität Potsdam) erforscht. Dabei wurde zwischen monodotierten Proben Ln@IFP-1 und didotierten Proben $\text{Ln}_1\text{Ln}_2\text{@IFP-1}$ unterschieden. Diese wurden jeweils mit verschiedenen Mengen an eingesetztem Lanthanoidsalz synthetisiert, woraus sich verschiedene Lanthanoid-Gehalte ergeben. Der etablierten Nomenklatur folgend werden diese mit den Buchstaben a bis d bezeichnet.

Bei den zur Dotierung verwendeten Lanthanoid-Ionen handelt es sich um Europium, Terbium, Samarium und Neodym. In dieser Arbeit soll der Fokus auf die mit Europium-dotierten Proben gelegt werden, weitergehende Untersuchungen der anderen Proben sind aber geplant und auch von starkem wissenschaftlichem Interesse.

3.2. Synthesen und vorbereitende Analysen

3.2.1. Mit Ceroxid verwandte Mischoxide

Die Synthese der Nanopartikel erfolgt auf der Grundlage der Vorschrift von Sanchez-Dominguez *et al.*^[40] Diese Synthesevorschrift für reine Ceroxid-Nanopartikel wurde in früheren Arbeiten^[30] entsprechend für Europium-dotierte Mischoxid-Nanopartikel angepasst.

Die Synthese basiert auf einer Öl-in-Wasser-Mikroemulsion der Zusammensetzung 60 % Wasser, 20 % Tensid und 20 % Öl. Die Ölphase bildet sich aus einer Hexan-Lösung der entsprechenden Metallpräkursoren. Die genauen Einwaagen für die Zusammensetzung der Ölphase, der Mikroemulsion und des Tensidgemisches befinden sich im Anhang (Tab. 28 bis Tab. 33).

Als Präkursoren sind hexanlösliche Verbindungen der verwendeten Metalle nötig. Da diese Anforderung nicht für alle Metalle vom Chemikalienmarkt gedeckt werden konnte, wurden einige der Präkursoren selbst synthetisiert. Die Vorgehensweise dafür ist in Kapitel 3.2.2 beschrieben.

Zur Herstellung des Öls werden die jeweils benötigten Mengen der Metallsalze eingewogen und unter Zuhilfenahme eines Ultraschallbads ($T = 35\text{ °C}$) in Hexan gelöst.

Die so präparierte Öl-Phase wird mit destilliertem Wasser und einem Tensidgemisch im genannten Verhältnis in einem Kolben bei Temperaturen zwischen 28 °C und 38 °C vermischt. Die Bildung einer Mikroemulsion ist temperaturabhängig und wird auch stark durch die verwendeten Tenside beeinflusst. Die eigentliche Ausbildung der Nanopartikel erfolgt dann durch die Zugabe von konzentriertem Ammoniak bis zu einem pH-Wert von ca. 11.

Nach einer Reaktionszeit von ca. zwei Tagen werden die Partikel mittels Zentrifugation der Emulsion isoliert und mehrmals mit einer Ethanol-Chloroform-Waschlösung und Aceton gewaschen. Anschließend werden die Partikel getrocknet, mit Mörser und Pistill zerkleinert und bilden anschließend ein homogenes Pulver.

Die Kristallinität der Proben und die Einlagerung von Europium im Kristallgitter wird durch die Temperaturbehandlung signifikant beeinflusst. Daher wurden Fraktionen der einzelnen Proben verschiedenen Temperaturbehandlungen unterzogen.

Die Temperaturbehandlung der Proben bei 500 °C erfolgte für vier Stunden und die der Proben bei 1000 °C mit einer Heizrate von 3 °C/min und einem Halten der Temperatur für 5 Stunden. Die Temperatur, mit der die Partikel getempert wurden, wird im Folgenden immer in Grad Celsius angegeben (25 °C - unbehandelt, 500 °C, 1000 °C). Dies dient insbesondere der Abgrenzung von der Messtemperatur, die in Kelvin angegeben wird.

Verglichen mit anderen Methoden der Nanopartikelsynthese zeichnet sich die im Rahmen dieser Arbeit verwendete durch ihre besonders milden Bedingungen aus. Üblicherweise erfolgen derartige Synthesen nach Methoden der thermischen Zersetzung, wo sich bei Temperaturen um 150 °C hochkristalline Partikel bilden^[41]. Insbesondere bei der spektroskopischen Untersuchung von Nanopartikeln wirkt sich der hohe Kristallinitätsgrad entsprechend positiv aus, weswegen oftmals Hochtemperatur-Synthesen der Vorzug gegeben wird.

Im Gegensatz dazu bilden sich bei der in dieser Arbeit verwendeten Synthese amorphe Partikel, die außerdem noch besonders klein (< 5 nm) sind. Während für eine hinreichende spektroskopische Untersuchung die Kristallinität zwar durch eine nachgestellte Temperaturbehandlung heraufgesetzt werden muss, so bietet die Amorphizität insbesondere für die Verwendung in der Katalyse (wie in Kapitel 4.1.5 beschrieben) Vorteile. Für katalytische Anwendungen ist aufgrund des günstigeren Oberflächen-Volumen-Verhältnisses auch die außergewöhnlich geringe Größe der Nanopartikel hilfreich, die in einem Hochtemperaturverfahren aufgrund von Agglomeration einzelner Partikel so nicht erreicht wird. Daher ist für die angestrebte Verwendung die zuvor beschriebene Variante der Mikroemulsionssynthese bei milden Bedingungen absolut vorteilhaft und konkurrenzlos.

3.2.2. Synthese der hexanlöslichen Präkursoren

Wie bereits erläutert, werden für die Synthese der Nanopartikel hexanlösliche Verbindungen der Metalle, so genannte Präkursoren, benötigt. Während für Cer, Zirkonium, Titan und Europium die jeweiligen 2-ethylhexanoat-Verbindungen (der in chemischen Formeln als „ethex“ abgekürzte Ligand ist in Abb. 5 dargestellt) kommerziell erhältlich waren, mussten diese für Samarium, Gadolinium, Ytterbium und Erbium selbstständig synthetisiert werden. Die Synthesen folgen einem Patent^[42] und wurden entsprechend auf die verwendeten Metalle angepasst.

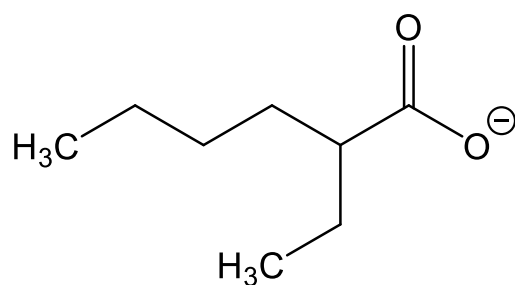


Abb. 5: Als Ligand der Präkursoren fungiert 2-ethylhexanoat, in chemischen Formeln als „ethex“ abgekürzt.

Im Folgenden soll die Synthese allgemein erläutert werden. Die genauen Mengen für die Synthesen der verschiedenen Präkursoren sind im Anhang in Tab. 28 bis Tab. 33 zusammengestellt.

In einem Kolben werden 4.62 g 2-Ethylhexansäure in 2.48 g konzentrierter NaOH-Lösung und 100 mL Wasser gelöst. Es wird für fünf Minuten bei Raumtemperatur gerührt, wodurch sich eine klare Lösung ausbildet. Zu dieser werden 100 mL Methanol gegeben. Zur Herstellung der $M(\text{NO}_3)_3$ -Lösung wird das entsprechende Metallnitrat in 1.4 mL Wasser angelöst und anschließend mit 10 mL Wasser und 10 mL Methanol in eine Lösung überführt. Die $M(\text{NO}_3)_3$ -Lösung wird innerhalb von fünf Minuten zur 2-Ethylhexansäure-Lösung getropft, wodurch sich unter Erwärmung des Gemischs ein zusammenhängender Niederschlag ausbildet. Nach weiteren fünf Minuten des Rührens wird der Niederschlag unter Vakuum abgetrennt, gereinigt und getrocknet.

3.2.3. Analyse der hexanlöslichen Präkursoren

Die auf diese Weise synthetisierten Präkursoren wurden einer Reihe von Analysen unterzogen. Diese sollen exemplarisch für die 2-ethylhexanoat-Verbindung des Samariums erläutert werden.

In Tab. 6 sind die Ergebnisse einer durchgeführten Elementaranalyse zusammengefasst.

Tab. 6: Ergebnisse der Elementaranalyse der Zielverbindung $\text{Sm}(\text{ethex})_3$.

	C ± 0.3 %	H ± 0.3 %	O ± 0.3 %
Erwartet [%]	49.7	7.8	16.6
Bestimmung 1 [%]	49.10	7.807	-
Bestimmung 2 [%]	49.21	7.968	-

Die Ergebnisse der Messung weisen zwar Differenzen von den erwarteten Werten auf, jedoch sind diese nicht so groß, dass eine Entstehung der Verbindung angezweifelt werden muss. Die

Banden des in diesem Zusammenhang aufgenommenen IR-Spektrums der Substanz (Lösungsmittel: Chloroform) sind in Tab. 7 den vermuteten Schwingungen der Verbindung $\text{Sm}(\text{ethex})_3$ zugeordnet.

Tab. 7: Lage und Zuordnung der wichtigsten Signale des IR-Spektrums von $\text{Sm}(\text{ethex})_3$. (Die Signale im Fingerprint-Bereich wurden für die Auswertung vernachlässigt)

Bandenlage in cm^{-1}	Zuordnung ^[43]
2957, 2931, 2864	-CH ₃ und -CH ₂ - Valenzschwingung
1524, 1453, 1418	C=O Valenzschwingung (Carboxylatgruppe)

In Abb. 6 ist das ¹H-NMR der Zielverbindung $\text{Sm}(\text{ethex})_3$ dargestellt. Dieses zeigt drei Signale bei den Lagen 2.43 (Integral: 1.00 cm), 1.22 (Integral: 7.24 cm) und 0.80 (Integral: 9.04 cm). Die Auswertbarkeit dieses ¹H-NMRs ist jedoch nicht gegeben, da das enthaltene Samarium durch seinen Magnetismus die Messung stört. Möglicherweise könnten die Ergebnisse auf die Bildung eines Polymers oder Oligomers hindeuten, jedoch kann aus den Edukten kein Auslöser für eine derartige Polymerisation ausfindig gemacht werden. Alternativ könnte noch eine Art Clusterbildung vermutet werden, hierfür gibt es jedoch keine weiteren Hinweise. Das Signal bei 7.25 deutet auf das Vorhandensein von freier Carbonsäure hin, offenbar war die Probe noch nicht komplett sauber.

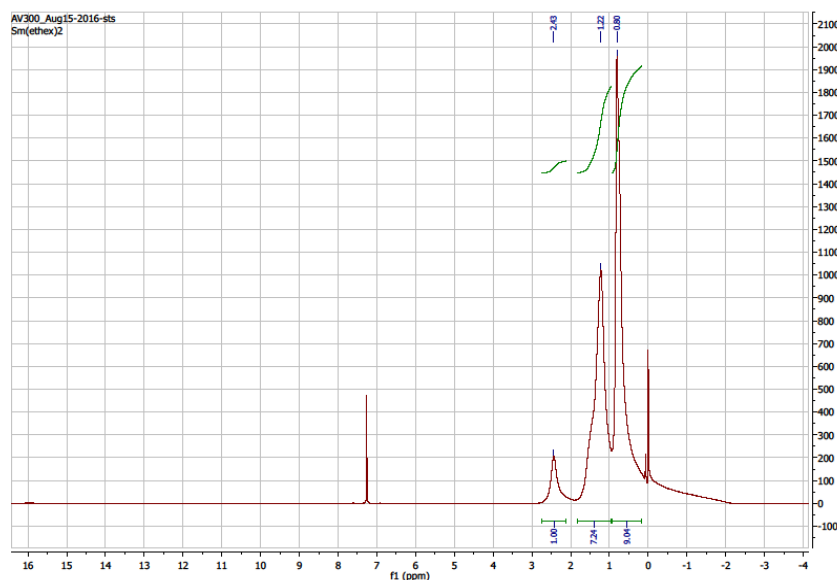


Abb. 6: ¹H-NMR der Zielverbindung $\text{Sm}(\text{ethex})_3$

Zur weiteren Evaluation der Reinheit des Produktes wurde eine Schmelzpunktbestimmung durchgeführt, bei der jedoch kein konkreter Schmelzpunkt bestimmt werden konnte. Der Versuch wurde bei einer Temperatur von 270 °C beendet, da ein weiteres Erhitzen zur

Schädigung des Messgerätes führen könnte. In Tab. 8 sind Schmelzpunkte von möglichen Verunreinigungen des Produkts aufgeführt. Da bei keiner dieser Temperaturen ein Schmelzvorgang beobachtet werden konnte, kann eine Verunreinigung durch nicht umgesetzte Edukte ausgeschlossen werden.

Tab. 8: Vergleichswerte für die Schmelzpunktbestimmung.

Substanz	Literaturwerte
2-Ethylhexansäure	226-229 °C (Siedebereich) ^[44]
Sm(NO ₃) ₃ · 6 H ₂ O	78 °C ^[45]
Sm(ethex) ₃	Kein Literaturwert vorhanden

Ergänzend wurde zur Strukturbestimmung die Methode der Massenspektrometrie angewandt. Im Massenspektrum in Abb. 7 zeigt sich, dass das Verhältnis des vermeintlichen Molekülionenpeaks bei 588 zum Peak des Liganden 2-Ethylhexansäure bei 145 bei 1:3 liegt, was dazu passt, dass für die Bildung eines Produktmoleküls drei 2-Ethylhexansäuremoleküle notwendig sind. Rein rechnerisch besitzt der Molekülionenpeak eine Masse von 581, die Masse 588 lässt sich auch bei näherer Betrachtung der Isotopenverteilung nicht zuordnen.^[46]

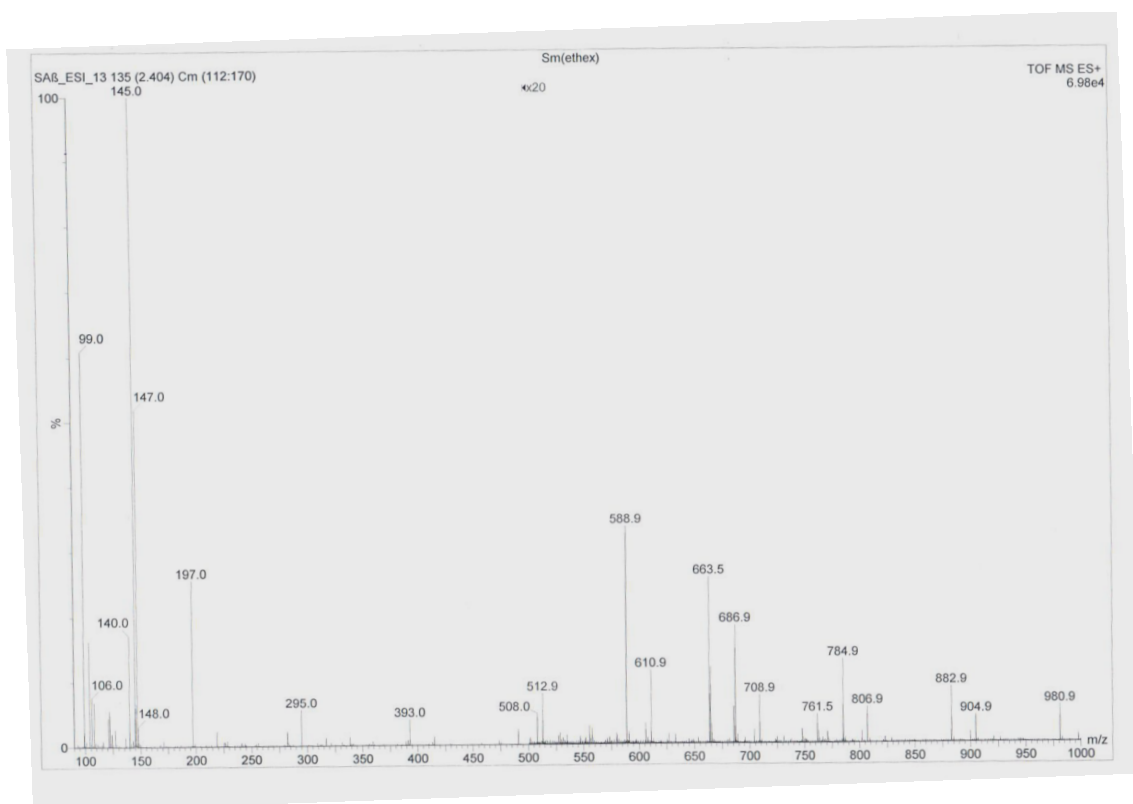
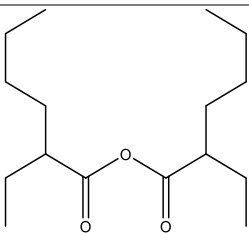
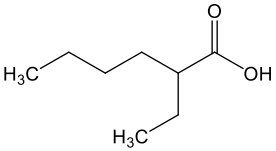
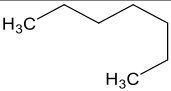


Abb. 7: Massenspektrum des Präkursor Sm(ethex)₃

In Tab. 9 sind mögliche Fragmente des untersuchten Moleküls mit ihren Massen zusammengestellt. Das bei der Masse 980 beobachtete Signal könnte mit einer Art Clusterbildung in der Gasphase erklärt werden, wozu aber keine weiteren Untersuchungen angestellt wurden. Auf spezifische Verunreinigung hindeutende Signale bei den Massen 444, 348, 336, 270, 182 und 166 sind nicht sichtbar. Auch die Masse des Samariums bei 150 ist nicht im Massenspektrum ermittelbar. Das relativ intensive Signal bei einer Masse von 99 lässt sich mit einer stattgefundenen Abspaltung von CO₂ aus der 2-Ethylhexansäure bzw. dem entsprechenden Anion erklären. Die Massenspektrometrie kann hier lediglich als ergänzende Methode der Strukturanalyse verwendet werden, da die Ergebnisse zwar darauf hindeuten, dass das gewünschte Produkt gebildet wurde, die Interpretation aber durchaus nicht immer eindeutig möglich ist.

Tab. 9: Mögliche Fragmente und ihre Sichtbarkeit im Massenspektrum

Masse	Summenformel/ Struktur	Bemerkungen
980	unbekannt	möglicherweise Clusterbildung in der Gasphase
588	Sm(ethex) ₃	Molekülionenpeak wäre bei 581 zu erwarten
444	Sm(NO ₃) ₃ · 6 H ₂ O	Edukt, nicht sichtbar
348	Sm ₂ O ₃	mögliches Nebenprodukt, nicht sichtbar
336	Sm(NO ₃) ₃	Teil des Edukts, nicht sichtbar
270		Anhydrid als mögliches Nebenprodukt, nicht sichtbar
182	SmO ₂	mögliches Nebenprodukt, nicht sichtbar
166	SmO	mögliches Nebenprodukt, nicht sichtbar
150	Sm	mögliches Nebenprodukt, nicht sichtbar
145		Edukt 2-Ethylhexansäure
99		Nebenprodukt nach CO ₂ – Abspaltung von 2-Ethylhexansäure

Mittels Fluoreszenzspektroskopie wurde das mithilfe des Präkursors hergestellte Öl (Hexanlösung) auf das Vorhandensein von Samarium untersucht, da dies den wichtigsten

Parameter für die Verwendbarkeit der Synthese darstellt. Im System des Fluoromax4 zeigt sich die Anregungswellenlänge $\lambda_{ex} = 404$ nm als am besten für Samarium geeignet, wohingegen bei einer Untersuchung mittels Laserspektroskopie die Anregungswellenlänge $\lambda_{ex} = 477$ nm bevorzugt wäre. Im Fluoreszenzspektrum in Abb. 8 zeigen sich deutlich Signale, die der Samarium-Emission zugeordnet werden können.

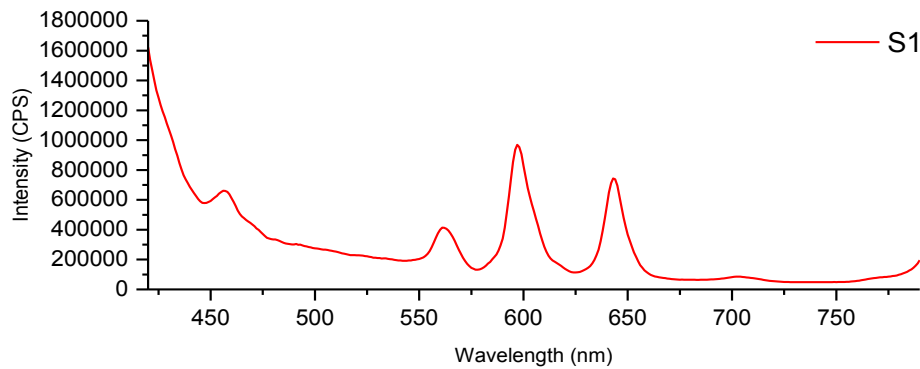


Abb. 8: Emissionsspektrum des CeSm0.5-Öls mit $\lambda_{ex} = 404$ nm.

Zur Verifikation der optimalen Wellenlänge für die Anregung der Proben wurden für die drei intensivsten Signale ($\lambda_{em} = 570$ nm, $\lambda_{em} = 597$ nm, $\lambda_{em} = 643$ nm) Anregungsspektren gemessen. Diese sind in Abb. 49 im Anhang dargestellt und zeigen alle die beste Anregbarkeit bei einer Wellenlänge von 404 nm.

3.3. Tieftemperatur-Spektroskopie

Die hochaufgelöste Europium-Spektroskopie bei ultratiefen Temperaturen ($< 10\text{ K}$) stellt den methodischen Schwerpunkt dieser Arbeit dar. Bei tiefen Temperaturen wird die inhomogene Linienverbreiterung in Emissionsspektren verhindert, wodurch die Aufspaltungen des Ligandenfelds (oder auch Stark-Aufspaltungen, siehe Kapitel 2.1) beobachtbar werden. Die schmalbandige Emission des verwendeten Farbstofflasers im Bereich von 575 nm bis 610 nm ermöglicht (in Abhängigkeit von der Probe) eine speziesselbektive Anregung.

In Abb. 9 ist beispielhaft ein Spektrum gezeigt, welches unter diesen Bedingungen aufgenommen wurde, sowie ein Auszug aus dem Energiediagramm des dreifach positiv geladenen Europium-Ions. (siehe Kapitel 2.1).

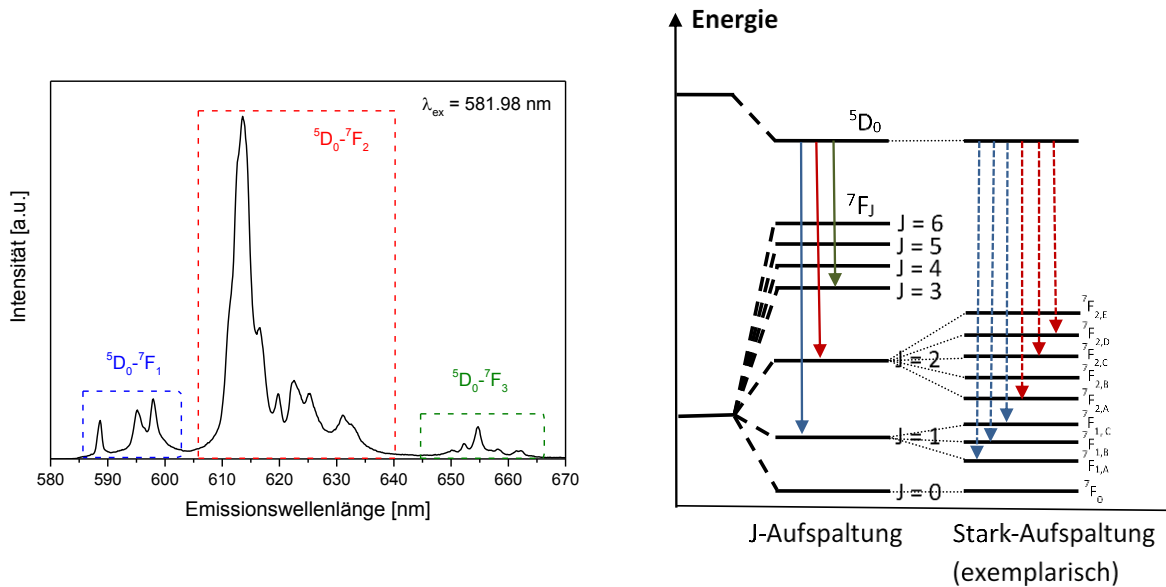


Abb. 9: Ausgewählte Stark-Aufspaltungen in einem Spektrum mit $\lambda_{ex} = 581.98\text{ nm}$ (links) und im Energiediagramm des Eu^{3+} -Ions (rechts). Das Spektrum stammt von einem monoklinen Zirkoniumoxid, das mit Europium dotiert wurde und einer Temperaturbehandlung bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ unterzogen wurde.

Der energetisch niedrigste spektroskopische Term des Eu^{3+} -Ions ist ${}^7F_{J=0-6}$, welcher durch die Spin-Bahn-Kopplung (J-Aufspaltung)^[47] siebenfach entartet ist (${}^7F_0, {}^7F_1, {}^7F_2, {}^7F_3, {}^7F_4, {}^7F_5, {}^7F_6$). Der erste angeregte Zustand ist der ${}^5D_{J=0-4}$ -Zustand, der fünfmal entartet ist. Die einzelnen Terme zeigen dann noch eine weitere Aufspaltung durch das Kristallfeld, die als Stark-Aufspaltung bezeichnet wird.^[48] Während der 7F_0 -Zustand keine Aufspaltungen zeigt und daher für die speziesselbektive Anregung verwendet werden kann, so ist der 7F_1 -Zustand

dreifach aufgespalten und der 7F_2 -Zustand fünffach aufgespalten. Diese Aufspaltungen können durch die besonderen Messbedingungen bei ultratiefen Temperaturen detektiert werden. Es ist denkbar, dass (wie im Falle des 5D_0 - 7F_2 -Übergangs in Abb. 9) mehr als die maximale Anzahl an Aufspaltungen beobachtet werden kann. Dies kann durch eine gleichzeitige Anregung mehrerer Europium-Spezies erklärt werden, deren Emissionen sich dann überlappen.

Die Nomenklatur der Stark-Aufspaltungen soll folgend Abb. 9 als 5D_0 - ${}^7F_{1,A}$, 5D_0 - ${}^7F_{1,B}$ und 5D_0 - ${}^7F_{1,C}$ bzw. als 5D_0 - ${}^7F_{2,A}$, 5D_0 - ${}^7F_{2,B}$, 5D_0 - ${}^7F_{2,C}$, 5D_0 - ${}^7F_{2,D}$ und 5D_0 - ${}^7F_{2,E}$ festgelegt werden.

Der verwendete Messaufbau ist schematisch in Abb. 10 dargestellt.^[30] Der Farbstofflaser (Cobra-Stretch, Sirah, Farbstoff: Pyrromethene 597 (Abb. 50 im Anhang)^[49], Lösungsmittel: Ethanol, $c = 0.16$ g/L, maximale Effizienz: 28 % bei 582 nm.^[50]) wird mithilfe eines Nd:YAG-Lasers (Spectra-Physics, Serie Quanta-Ray, Wellenlänge: 532 nm) gepumpt.

Durch ein Gitter mit 2400 Linien pro mm im Aufbau des Farbstofflasers wird eine hohe spektrale Auflösung von mindestens $\Delta\lambda = 0.02$ nm^[21] erreicht. Durch die entsprechende Wahl der Resonatoreinstellungen wird die ausgewählte Laserwellenlänge verstärkt. Dieses wird dann durch eine optische Faser bis in den abgeschirmten Messraum geleitet, wo es dann mithilfe einer Sammellinse auf die Probe fokussiert wird.

Die Probe befindet sich in einer isolierten Messkammer, in der ein Vakuum hergestellt werden kann (Turbopumpe TurboLab 80, Oerlikon Leybold Vacuum) und die mithilfe eines Helium-Kryostats (CKW-21 Helium Compressor Unit, Sumitomo, Heavy Instruments, Ltd) auf ca. 4 Kelvin abgekühlt werden kann. Das von der Probe emittierte Licht wird als *front-face*-Detektion wiederum mit einer Sammellinse auf die gleiche optische Faser fokussiert. Durch die Faser wird das Signal zum Spektrometer (Shamrock SH303i, Andor Technology) geführt und dort mit einer iCCD-Kamera (iStar, Andor Technology) detektiert.

Die Kenndaten für alle gezeigten Messungen (inklusive der jeweiligen Laserleistungen) sind in Tab. 43 bis Tab. 51 im Anhang zusammengefasst.

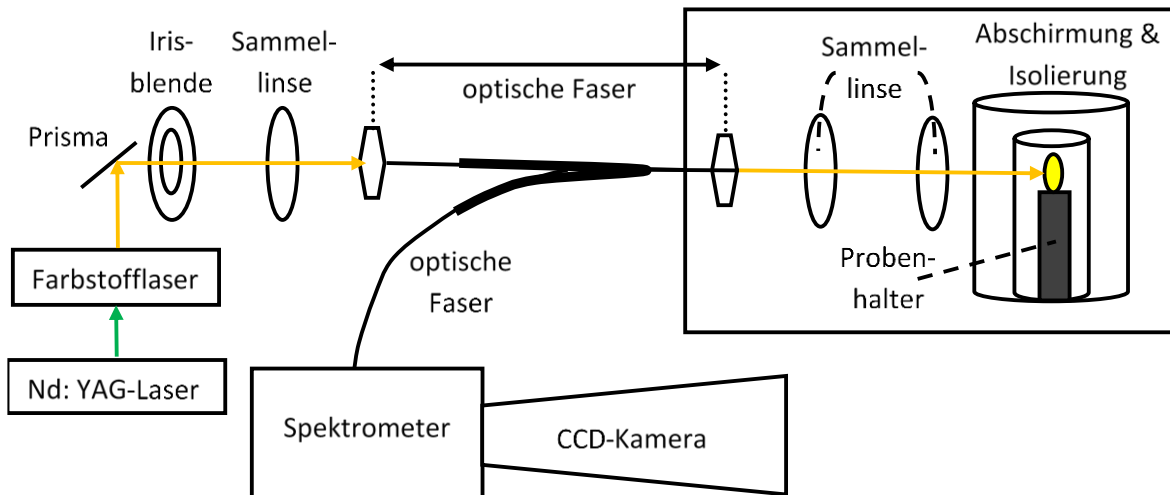


Abb. 10: Schematische Darstellung des Messaufbaus.

Aufbau einer Anregungs-Emissionsmatrix

Als Resultat der Messungen mit dem beschriebenen System werden Emissions-Anregungs-Matrizes erhalten. Deren Aufbau wird anhand von Abb. 11 erklärt.

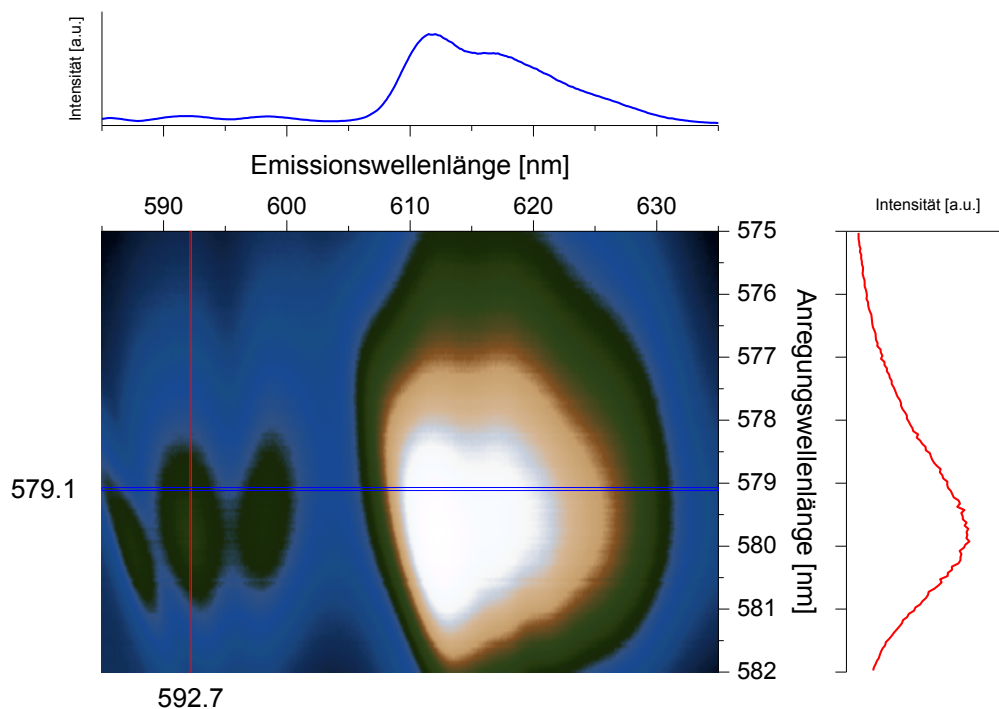


Abb. 11: Darstellung einer Emissions-Anregungs-Matrix der Probe $Ti_{0.5}Gd_{0.5}O_2:Eu$ (Temperaturbehandlung: 500 °C). Die Messung erfolgte mithilfe des in Kapitel 3.3 beschriebenen Systems.

Bei der Matrixdarstellung handelt es sich um die Projektion eines dreidimensionalen Datensatzes in die Ebene. Auf der y-Achse ist die Anregungswellenlänge aufgetragen, die

mithilfe des durchstimmbaren Farbstofflasers erzeugt wird. Auf der x-Achse ist die Emissionswellenlänge aufgetragen. In horizontaler Orientierung enthält die Matrix also Emissionsspektren von Europium, ein solches ist beispielhaft in blau über der Matrixdarstellung gezeigt. In vertikaler Orientierung enthält die Matrix wiederum Anregungsspektren, die dem in roter Farbe rechts der Matrixdarstellung gezeigten entsprechen. Zu beachten ist die unterschiedliche Skalierung beider Spektrenarten. Durch Zusammenfügen der einzeln aufgenommenen Emissionsspektren bei zahlreichen, leicht unterschiedlichen Anregungswellenlängen ergibt sich das gezeigte Intensitätenprofil. Hierbei zeigt die weiße Farbe Punkte hoher Intensität an, die bräunlichen Farbtöne repräsentieren Gebiete mit mittlerer Intensität der Lumineszenz und die blauen bzw. schwarzen Flächen markieren den Untergrund.

Im präsentierten Beispiel in Abb. 11 ist die komplette Emissions-Anregungs-Matrix der Probe $\text{Ti}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{O}_2:\text{Eu}$ (Temperaturbehandlung: $500\text{ }^\circ\text{C}$) gezeigt. Im Bereich der Emissionswellenlängen von 585 nm bis 600 nm zeigen sich drei voneinander abgrenzbare Areale in Form länglicher Ellipsen. Dabei handelt sich um den $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_1$ -Übergang mit drei Stark-Aufspaltungen. Diese sind aufgrund der vielfach höheren Intensität des $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_2$ -Übergangs im Emissionsspektrum nicht so klar erkennbar, die Annäherung ihrer maximalen Emissionswellenlängen bei steigenden Anregungswellenlängen zeigt sich wiederum deutlich in der Matrixdarstellung. Das dargestellte Anregungsspektrum zeigt ein Maximum, wobei das Signal aber nicht komplett symmetrisch ist. Eine Anpassung mit zwei Gauß-Funktionen wäre in diesem Fall also durchaus denkbar und würde auf zwei Europium-Spezies mit einer hohen Ähnlichkeit hindeuten. Es wird deutlich, dass die durchgeführten Messungen eine hohe Informationsdichte und eine daraus resultierende Komplexität besitzen. Aufgrund dessen werden im Rahmen der Auswertung meist lediglich Auszüge aus den entsprechenden Darstellungen gezeigt.

3.4. Weitere spektroskopische Messungen

Neben der bereits beschriebenen Spektroskopie bei ultratiefen Temperaturen wurden auch Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt. Für die Messungen wurde jeweils ein durchstimmbarer OPO (kurz für: *Optisch parametrischer Oszillator*) verwendet (GWU, flexiScan für Anregungswellenlängen im UV-VIS-Bereich und GWU, premiScan MB für Anregungswellenlängen im IR-Bereich), der mithilfe eines Nd:YAG-Lasers (Spectra-Physics, Serie Quanta-Ray, Wellenlänge: 532 nm) gepumpt wird. Das Laserlicht der verwendeten Wellenlänge wird dann auf die Probe fokussiert, deren emittiertes Licht von dem im 90°-Winkel befindlichen Spektrometer (Shamrock 303i, Andor Technology nach Anregung im UV-VIS-Bereich und Model 77702, LOT Oriel Gruppe Europa nach Anregung im IR-Bereich) mit einer iCCD-Kamera (iStar, Andor Technology) detektiert wird.

Zur Bestimmung der Lumineszenzabklingzeit von Europium werden mehrere Spektren mit wachsendem zeitlichem Abstand (*Gate Step*) zur Anregung durch den Laserpuls aufgenommen. Die Kamera im Spektrometer ist für eine bestimmte Zeitspanne (*Exposure Time*) bereit, das Signal aufzunehmen. Als Methode wird dabei das Boxcar-Verfahren angewendet, bei dem die aufgenommene Lumineszenz über ein als Torbreite (*Gate Width*) bezeichnetes Zeitintervall aufsummiert wird. Dieses beginnt immer nach der jeweiligen Verzögerungszeit (*Gate Delay*), wobei die Lumineszenz um einen Faktor (*Gain*) verstärkt wird.^[51] Der Zeitabstand der Aufnahme der Spektren nach dem Laserpuls kann pro Spektrum entweder um einen konstanten oder einen variablen Wert vergrößert werden. Der variable Wert der Verzögerung *Delay* berechnet sich nach Formel (11) jeweils für die Messung der Nummer *n*, wobei der konstante Anteil (*constGateStep*) im Rahmen dieser Arbeit immer Null gesetzt wird, da seine Bedeutung mit höheren *n* verschwindet. Die Werte für den variablen Anteil (*varGateStep*) werden in den entsprechenden Zusammenfassungen der Messparameter angegeben.

$$Delay(n) = Delay(n - 1) + constGateStep + varGateStep \cdot (n - 1) \quad (11)$$

Im Anschluss wird über einzelne Übergänge oder das gesamte Spektrum integriert (ggf. ist eine vorherige Korrektur um den Untergrund nötig) und die so erhaltenen Intensitäten gegen die Zeiten aufgetragen und mit einer entsprechenden Anzahl an Exponentialfunktionen angepasst.

3.5. Röntgendiffraktometrie

Ergänzend zu den spektroskopischen Messungen wurden röntgendiffraktometrische Messungen als etablierte Methode der Strukturanalytik durchgeführt. Beim für Pulverproben angewandten Debye-Scherrer-Verfahren tritt die vom Gerät ausgesandte Röntgenstrahlung ($\lambda_{K\alpha} = 0.154 \text{ nm}$) in Wechselwirkung mit den Elektronenhüllen der Atome des Kristallgitters und wird dabei an den Netzebenen gebeugt, was zu einer konstruktiven Interferenz führen kann, wenn der Gangunterschied ein Vielfaches der Wellenlänge ist.

Anhand einer Kombination bestimmter Netzebenenabstände kann die Kristallstruktur geschlossen werden, diese werden anhand der Reflexe im Diffraktogramm ermittelt. Die Breite der gemessenen Reflexe ist mit der Kristallitgröße d_{XRD} über die Scherrer-Formel (12) verbunden.

$$d_{XRD} = \frac{K \cdot \lambda \cdot 180}{FWHM \cdot \pi \cdot \cos \theta} \quad (12)$$

Dabei ist K ein Formfaktor, der unter Annahme kugelförmiger Partikel 1 gesetzt werden kann. Die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung ist λ und der Winkel zwischen der Netzebene und der einfallenden Strahlung ist θ . Der Parameter $FWHM$ (full width at half maximum) beschreibt die Linienbreite eines Reflexes auf halber Höhe des Intensitätsmaximums im Bogenmaß.

Bei Verwendung von Formel (12) für die Bestimmung der Größe der untersuchten Nanopartikel muss beachtet werden, dass über die röntgendiffraktometrische Bestimmung lediglich der kristalline Anteil der Partikel erfasst werden kann, wohingegen der amorphe Anteil nicht betrachtet wird.

Zudem wird die Breite eines Reflexes durch Störungen oder Defekte in der Kristallitstruktur der Probe erhöht. Außerdem können auch Geräteparameter zur Verbreiterung führen, hierbei sind insbesondere die Beugung der Strahlung an den Blenden der Apparatur oder eine nicht vollständig monochromatische Röntgenstrahlung zu nennen. Die instrumentellen Faktoren der Verbreiterung können durch die Messung eines Standards, der keine Verbreiterung durch die Probe zeigt, genau ermittelt werden.^[52]

4. Ergebnisse

4.1. Ceroxide und verwandte Mischoxide

Im Folgenden sollen zwei Proben exemplarisch diskutiert werden. Dabei soll die Probe $\text{Ce}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{O}_2:\text{Eu}$ als eine Art Referenz fungieren, da diese eine deutliche und erwartbare Lumineszenz zeigt. Die Probe $\text{Ti}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{O}_2:\text{Eu}$ ist hinsichtlich ihres Lumineszenzverhaltens teilweise stark abweichend und verdient deswegen besondere Beachtung.

Anschließend werden die Ergebnisse der übrigen Proben zusammengefasst dargestellt und entsprechend Zusammenhänge und Trends erläutert.

4.1.1. Exemplarische Betrachtung von $\text{Ce}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{O}_2:\text{Eu}$

Cer-Gadolinium-Oxid wird in der Literatur für keramische Anwendungen beschrieben.^[53] Der Einsatz basiert dabei auf den katalytischen Eigenschaften, wobei der Anteil an Gadolinium-Ionen oft deutlich geringer als im Falle unserer Materialien ist, da es mehr im Sinne einer Dotierung verstanden wird. Tonangebend ist hierbei das Ceroxid, das aufgrund seiner Stabilität und der guten Leitfähigkeit für Sauerstoff-Ionen als Material in der Abgassensorik verwendet wird.^[54] Durch das Vorhandensein reduzierender Liganden im Gitter kommt es zu einer Reduktion des Ce^{4+} -Ions zum Ce^{3+} -Ion, wodurch sich katalytisch verstärkend wirkende Fehlstellen ausbilden. Obwohl zum Material des Cer-Gadolinium-Oxid keine Literatur in Bezug auf Nanomaterialien vorliegt, so ist dennoch anzunehmen, dass eine kleinere Partikelgröße mit höherer Oberfläche das Sinter-Verhalten des Materials und dessen Performance verbessern würde.^[53] Dies ist in Bezug auf Anwendungen im Bereich der Abgassensorik von Interesse, da die Materialien hier hohen Temperaturen ausgesetzt sind.

Aus der aufgenommenen Emissions-Anregungs-Matrix wurde das Anregungsspektrum des $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_0$ -Übergangs von Europium bei einer Emissionswellenlänge von $\lambda_{\text{em}} = 610.31 \text{ nm}$ extrahiert. Bei dieser Wellenlänge zeigt sich die Emission des $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_2$ -Übergangs von Europium, der für die untersuchten Proben der intensivste war und daher zur Ermittlung des Anregungsmaximums geeignet ist. Aufgrund des sichtbar asymmetrischen Signals mit einer Schulter im Bereich von 581 nm wurde das Signal mithilfe von zwei Gauß-Funktionen angepasst. In Abb. 12 (links) sind das erhaltene Anregungsspektrum und die zugehörige Anpassung für den Bereich des $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_0$ -Übergangs gezeigt.

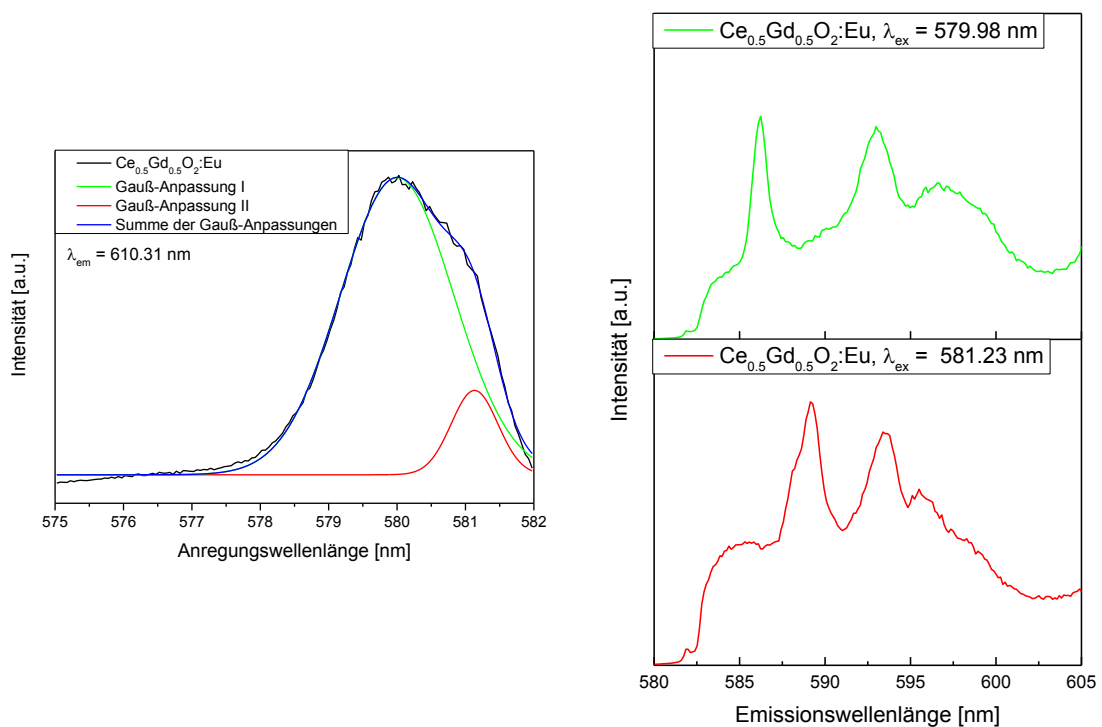


Abb. 12: Anregungsspektrum des ${}^5D_0\text{-}{}^7F_0$ -Übergangs (links) und Emissionsspektren des ${}^5D_0\text{-}{}^7F_1$ -Übergangs (rechts) bei den Anregungswellenlängen, die mithilfe einer Gauß-Anpassung als Maxima aus dem Anregungsspektrum (links) ermittelt wurden. (Probe: $\text{Ce}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{O}_2\text{:Eu}$, Temperaturbehandlung: 1000 °C)

Der Anpassung folgend konnten als Maxima für den ${}^5D_0\text{-}{}^7F_0$ -Übergang 580.00 nm (= 17241 cm^{-1} , Spezies I) und 581.13 nm (= 17208 cm^{-1} , Spezies II) ermittelt werden.

Es ist auffällig, dass der Anteil von Spezies II an der gesamten Anpassung viel geringer als der von Spezies I ist. Um diesen Unterschied quantifizieren zu können, werden die Flächeneinheiten (FE) der entsprechenden Integrale verglichen. Die dafür notwendigen Voraussetzungen wurden in Kapitel 2.1 erläutert.

Die Flächen wurden zu $3.50 \cdot 10^6$ FE für Spezies I und zu $4.07 \cdot 10^5$ FE für Spezies II berechnet. Daraus ergibt sich ein prozentualer Anteil am Beitrag zur Gesamtlumineszenz von etwa 90 % für Spezies I und etwa 10 % für Spezies II.

Für die beiden Spezies wurden nun aus der Emissions-Anregungs-Matrix die Emissionsspektren am ${}^5D_0\text{-}{}^7F_1$ -Übergang extrahiert und in Abb. 12 (rechts) dargestellt. Es ist erkennbar, dass Spezies II an ihrem Maximum noch starke Überlappungen mit Spezies I zeigt, weswegen nicht exakt die durch die Anpassung ermittelte Anregungswellenlänge verwendet

wurde. Die Emissionsspektren zeigen unterschiedliche Aufspaltungsmuster. Für die Berechnung des Kristallfeldstärkeparameters nach Formel (5) ist es notwendig, zuzuordnen, welches Signal zu welcher Spezies gehört. Hierfür hilft ein Blick auf die 3D-Darstellung des Übergangs in Abb. 13.

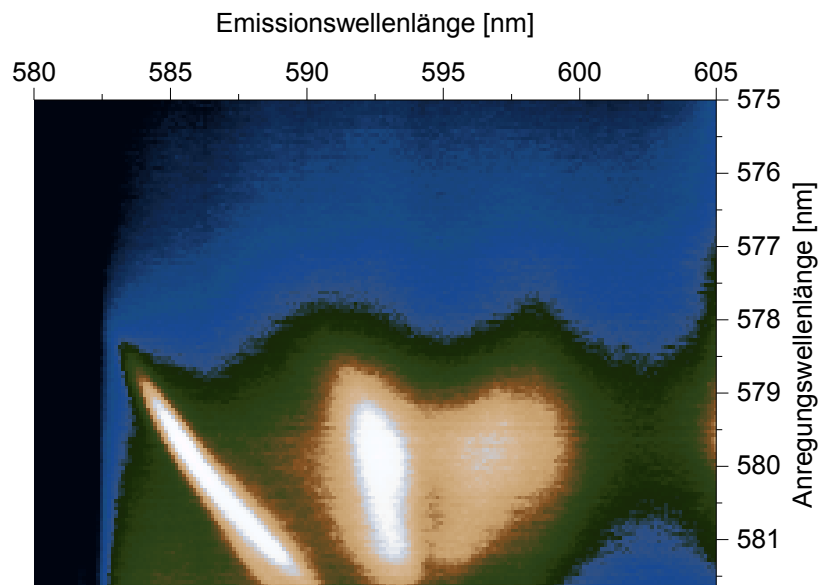


Abb. 13: 3D-Darstellung des ${}^5D_0\text{-}{}^7F_1$ -Übergangs der Probe $\text{Ce}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{O}_2:\text{Eu}$ (Temperaturbehandlung: $1000\text{ }^\circ\text{C}$). Der Aufbau und die Erzeugung dieser Anregungs-Emissionsmatrix werden in Kapitel 3.3 erläutert.

In dieser Darstellung zeigt sich, dass das Maximum von Aufspaltung ${}^5D_0\text{-}{}^7F_{1,A}$ sich nicht exakt linear mit der Anregungswellenlänge ändert, sondern vielmehr eine Art Bogen beschreibt. Dieses Verhalten deutet klar auf das Vorhandensein von mehr als einer Spezies hin. Für Spezies I ist Aufspaltung ${}^5D_0\text{-}{}^7F_{1,A}$ bei 586.23 nm und für Spezies II bei 589.15 nm verortet. Die Spezies sind nicht klar voneinander trennbar, sondern überlagern sich in ihrer Emission. Auch Aufspaltung ${}^5D_0\text{-}{}^7F_{1,B}$ ist nicht über den ganzen Anregungsbereich homogen, sondern wird bei höheren Anregungswellenlängen etwas schmaler. Die Lage der Aufspaltung ist für Spezies I bei 592.99 nm und für Spezies II bei 593.39 nm .

Für Aufspaltung ${}^5D_0\text{-}{}^7F_{1,C}$ stellt sich die Situation etwas komplizierter dar. Es ist sichtbar, dass die Höchstintensität der Aufspaltung sich nicht linear über die Variation der Anregungswellenlänge fortsetzt. Außerdem ist die Aufspaltung bei kleineren Anregungswellenlängen deutlich diffuser, was wiederum auf mehr als eine Spezies hindeutet.

Während für Spezies I die Lage von Aufspaltung ${}^5D_{0-7}F_{1,C}$ zu 596.70 nm festgesetzt werden kann, ist die Lage für Spezies II mit 595.50 nm festsetzbar.

Daraus ergibt sich für Spezies I ein Kristallfeldstärkeparameter von 1383 cm^{-1} und für Spezies II ein Kristallfeldstärkeparameter von 839 cm^{-1} . Die sich in diesem Fall ergebenden möglichen Punktgruppen für beide Spezies sind nach Abb. 3 C_{2v} , C_s , C_2 und C_1 .

Eine andere Interpretationsmöglichkeit für Aufspaltung ${}^5D_{0-7}F_{1,C}$ wäre, dass diese für Spezies II nicht existiert und deren Aufspaltung des ${}^5D_{0-7}F_1$ -Übergangs aufgrund einer anderen Kristallstruktur lediglich zweifach ist. Der zugehörige Kristallfeldstärkeparameter für den Fall der Entartung von ${}^5D_{0-7}F_{1,B}$ und ${}^5D_{0-7}F_{1,C}$ ergibt sich dann zu 613 cm^{-1} . Für Spezies II wären in diesem Fall nach Abb. 3 die Punktgruppen C_{6v} , C_6 , C_{3v} , C_3 , C_{4v} und C_4 denkbar. Die entsprechenden Erklärungen zur Bedeutung der Punktgruppen sind in Kapitel 2.2 zu finden.

Das Asymmetrieverhältnis R wurde nach Formel (7) bestimmt. Für Spezies I ergibt sich ein Wert von 4.40 und für Spezies II ein Wert von 3.40. In Abb. 14 sind die Emissionsspektren beider Spezies für die Bereiche des ${}^5D_{0-7}F_1$ -Übergangs und des ${}^5D_{0-7}F_2$ -Übergangs gezeigt. Spezies II weist also ein geringeres Asymmetrieverhältnis auf, was auf das Vorhandensein einer höheren Symmetrie als bei Spezies I hindeuten würde. Dies würde für den beschriebenen Fall der zweifachen Aufspaltung des ${}^5D_{0-7}F_1$ -Übergangs für Spezies II sprechen.

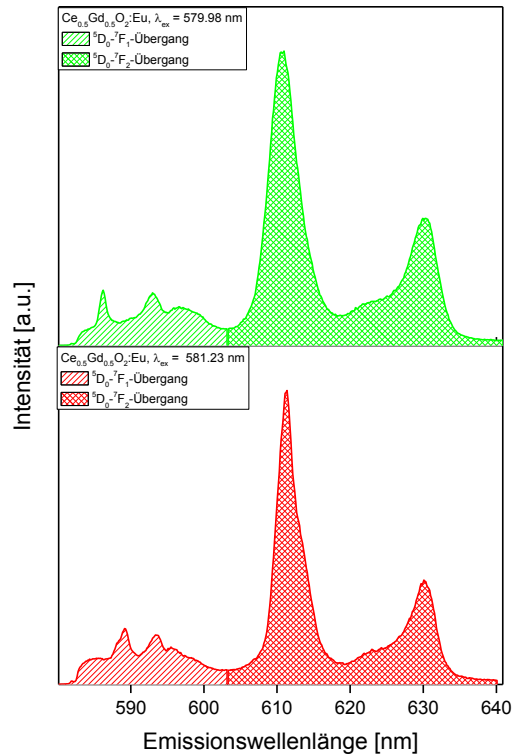


Abb. 14: Bestimmung des Asymmetrieverhältnisses R für die Probe $Ce_{0.5}Gd_{0.5}O_2:Eu$ mit $\lambda_{ex} = 579.98 \text{ nm}$ bzw. $\lambda_{ex} = 581.23 \text{ nm}$ (Temperaturbehandlung: $1000 \text{ }^\circ\text{C}$).

Wenn weitere Phasen aus anderen Kristallsystemen in der Probe vorhanden sind, dann könnte die Röntgendiffraktometrie als entsprechende Nachweismethode dienen. In Abb. 15 sind die Röntgendiffraktogramme für $Ce_{0.5}Gd_{0.5}O_2:Eu$ für alle Temperaturbehandlungen gezeigt. Diese werden durch Referenzen aus der PDF-Datenbank des ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) ergänzt.

Für die Probe mit einer Temperaturbehandlung bei $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ unter a) wird durch die Referenz (PDF: 98-018-2989) eine kubische Kristallstruktur der Raumgruppe $Fm-3m$ angezeigt. Die Kristallitgröße wurde nach Formel (12) zu rund 37 nm bestimmt. Weitere kleinere Signale des Röntgendiffraktogramms (mit „*“ markiert) können mit einer Referenz (PDF: 98-009-6207) der kubischen Kristallstruktur der Raumgruppe $I 21 3$ erklärt werden. Die obengenannten möglichen Punktgruppen gehören keiner kubischen Kristallstruktur an. Eine Erklärung dafür ist die hohe Symmetrie der kubischen Kristallstruktur, die dazu führt, dass der verbotene $^5D_0-^7F_0$ -Übergang in diesem Fall nicht angeregt werden könnte, da keine Verzerrungen innerhalb des Kristallgitters dies ermöglichen. Es ist hier also klar zu unterscheiden zwischen den im Röntgendiffraktogramm ermittelten Kristallstrukturen, die einen Überblick über die

gesamte Probe ermöglichen, und den spektroskopisch mithilfe von Abb. 3 ermittelten Raumgruppen, die sich auf die nähere kristalline Umgebung der einzelnen Europium-Spezies beziehen.

Die für den Fall der Entartung von Energieniveaus für Spezies II vermutete hexagonale, tetragonale oder trigonale Kristallstruktur lässt sich im Röntgendiffraktogramm ebenfalls nicht nachweisen. In diesem Fall ist möglicherweise aber auch der Anteil der entsprechenden Kristallstruktur zu gering, als dass ein Nachweis mittels Röntgendiffraktometrie möglich wäre. Zur weiteren Untersuchung dieser Fragestellung wären zusätzliche Experimente nötig, wie beispielsweise eine Temperaturbehandlung auf 1400 °C, durch welche sich strukturelle Besonderheiten möglicherweise deutlicher hervortun könnten. Dies ist aber natürlich nur dann der Fall, wenn die Ausbildung von Spezies II durch die Temperatur induziert wird. Da die Ausbildung der verschiedenen Kristallphasen für jedes Gitter individuell ist und natürlich von den Ionenradien der jeweiligen Matrix abhängt, kann darüber an dieser Stelle keine Aussage getroffen werden.

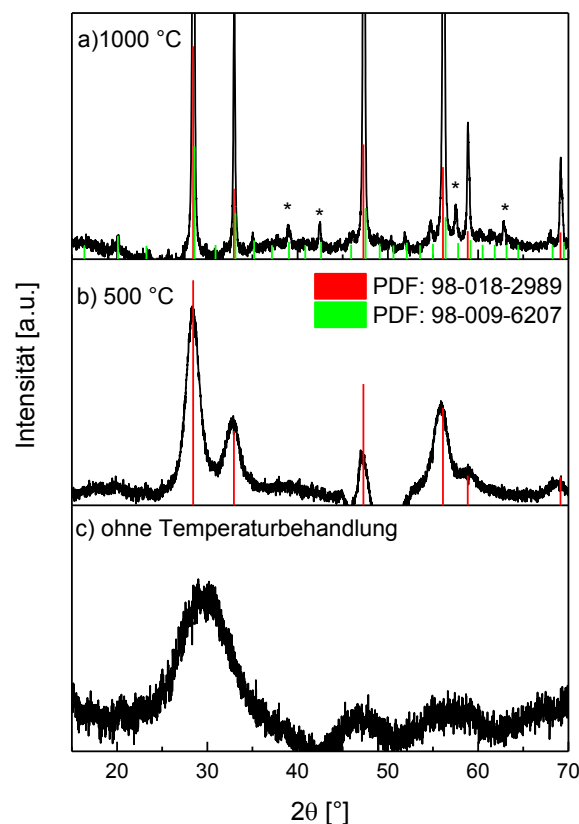


Abb. 15: Röntgendiffraktogramme mit Referenzen aus der PDF-Datenbank für die Probe $\text{Ce}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{O}_2:\text{Eu}$ a) Temperaturbehandlung: 1000 °C, b) Temperaturbehandlung: 500 °C, c) ohne Temperaturbehandlung.

Während der Temperaturbehandlung bei 1000 °C nimmt die Kristallinität der Nanopartikel durch die extremen Bedingungen zu, wodurch sich auch der Einbau der Europium-Ionen im Kristallgitter verändert. Um diesen Verlauf deutlicher zu beobachten, soll im Folgenden ein Vergleich mit der identischen Probe, deren Temperaturbehandlung bei 500 °C erfolgte, durchgeführt werden. Hierfür wurde analog aus der Emissions-Anregungs-Matrix das Anregungsspektrum bei einer Emissionswellenlänge von $\lambda_{em} = 610.31$ nm extrahiert und mithilfe einer Gauß-Funktionen angepasst. Die Kurve und die zugehörige Anpassung sind in Abb. 16 (links) gezeigt.

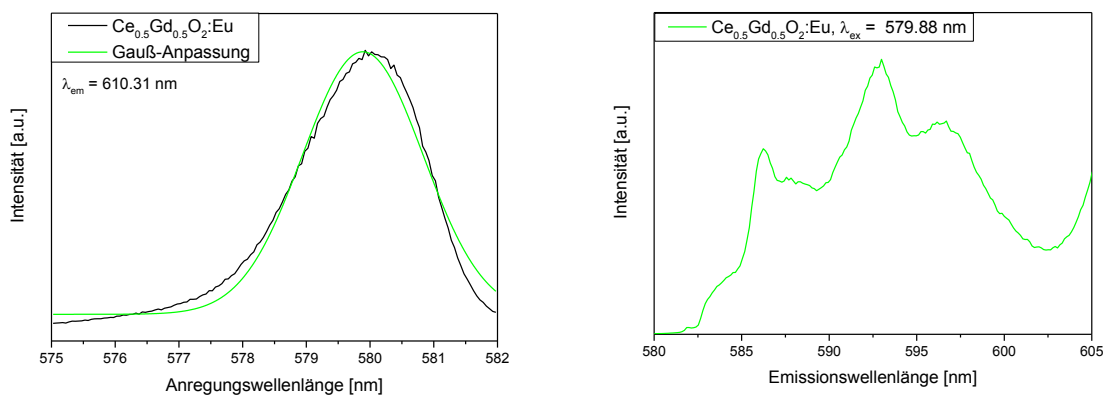


Abb. 16: Anregungsspektrum des $^5D_0-^7F_0$ -Übergangs (links) und Emissionsspektrum des $^5D_0-^7F_1$ -Übergangs (rechts) bei der Anregungswellenlänge, die mithilfe einer Gauß-Anpassung als Maximum aus dem Anregungsspektrum (links) ermittelt wurden. (Probe: $Ce_{0.5}Gd_{0.5}O_2:Eu$, Temperaturbehandlung: 500 °C)

Der Anpassung folgend konnte als Maximum für den $^5D_0-^7F_0$ -Übergang 579.89 nm (= 17245 cm^{-1}) ermittelt werden. Das Emissionsspektrum des $^5D_0-^7F_1$ -Übergangs bei dieser Anregungswellenlänge ist in Abb. 16 (rechts) dargestellt. Aus den Maxima der Signale wurde der Kristallfeldstärkeparameter zu 1383 cm^{-1} ($D_0-^7F_{1,A} = 586.23$ nm, $^5D_0-^7F_{1,B} = 592.99$ nm, $^5D_0-^7F_{1,C} = 596.70$ nm) bestimmt, welcher genau mit dem für Spezies I der bei 1000 °C behandelten Probe übereinstimmt. Daraus lässt sich schließen, dass sich die generelle Kristallstruktur nach der Temperaturbehandlung bei 1000 °C nicht wesentlich von der nach der Temperaturbehandlung bei 500 °C unterscheidet. Für das Asymmetrieverhältnis R ergibt sich ein Wert von 6.40, was auf eine geringere Symmetrie als im Fall der Temperaturbehandlung bei 1000 °C hinweist. In Abb. 51 (links) im Anhang ist das zugrundeliegende Emissionsspektrum gezeigt.

Zur Verdeutlichung soll das in Abb. 15 b) gezeigte Röntgendiffraktogramm für $\text{Ce}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{O}_2:\text{Eu}$ herangezogen werden. Diese Probe kann durch die gleiche Referenz wie die entsprechende Probe der Temperaturbehandlung bei 1000 °C beschrieben werden, wodurch sich auch hier eine kubische Kristallstruktur der Raumgruppe Fm-3m ergibt. Das Signal-Rausch-Verhältnis ist erwartungsgemäß schlechter, da die Kristallinität durch eine längere Temperaturbehandlung bei höheren Temperaturen zunimmt. Auch sind die Signale breiter, da sich ebenso die Kristallitgröße erst mit der Temperaturbehandlung vergrößert. Die Kristallitgröße beträgt für diese Probe rund 4 nm . Es sind in Abb. 15 b) im Gegensatz zu Abb. 15 a) keine weiteren Signale zu sehen, die auf eine zusätzliche Spezies hindeuten, was aber natürlich ebenfalls mit dem schlechteren Signal-Rausch-Verhältnis zusammenhängen könnte. Generell decken sich die Hinweise auf die Anzahl der Spezies aus dem Röntgendiffraktogramm mit den Erkenntnissen aus den spektroskopischen Untersuchungen.

Es ist davon auszugehen, dass sich die in Abb. 12 (links) identifizierte Spezies II erst im Laufe der Temperaturbehandlung bei 1000 °C ausbildet. In früheren Untersuchungen^[6] wurde bereits deutlich, dass die Ausbildung einer weiteren Spezies spektroskopisch schon bei einer Behandlung mit einer geringeren Temperatur gezeigt werden konnte als über die Röntgendiffraktometrie, wodurch die höhere Empfindlichkeit der spektroskopischen Methoden auf diesem Gebiet nachgewiesen konnte. Für eine genauere Untersuchung zur Ausbildung von Spezies II wäre es notwendig, ergänzende Temperaturbehandlungen zwischen 500 °C und 1000 °C durchzuführen und die jeweiligen Verfahren zur Strukturanalyse anzuwenden.

Ergänzend soll im Folgenden nun auch die zugehörige Probe, für die nach der Synthese keine weitere Temperaturbehandlung erfolgte, betrachtet werden. Das aus der Emissions-Anregungs-Matrix extrahierte Anregungsspektrum bei einer Emissionswellenlänge von $\lambda_{\text{em}} = 610.31\text{ nm}$ ist mit entsprechenden Anpassungen in Abb. 17 (links) gezeigt, wobei als Maximum für den ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_0$ -Übergang ein Wert von 579.62 nm ($= 17252\text{ cm}^{-1}$) ermittelt wurde.

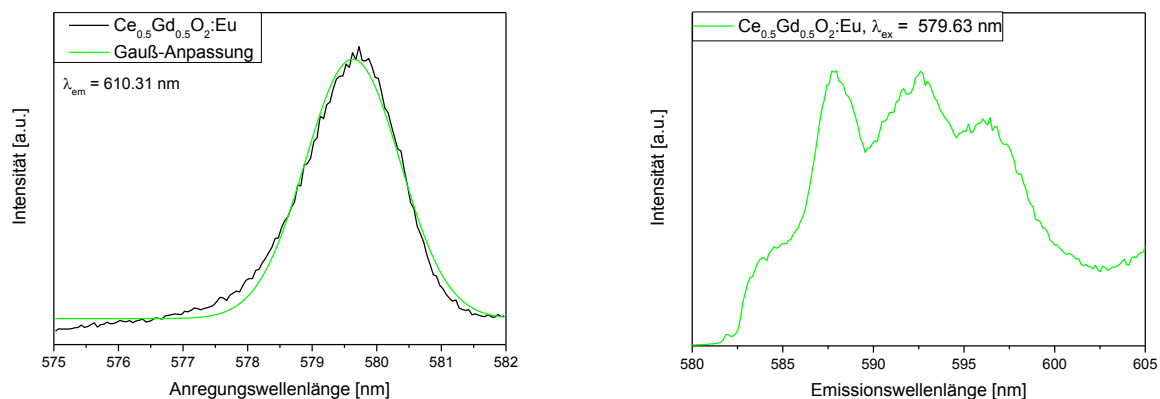


Abb. 17: Anregungsspektrum des 5D_0 - 7F_0 -Übergangs (links) und Emissionsspektrum des 5D_0 - 7F_1 -Übergangs (rechts) bei der Anregungswellenlänge, die mithilfe einer Gauß-Anpassung als Maximum aus dem Anregungsspektrum (links) ermittelt wurden. (Probe: $Ce_{0.5}Gd_{0.5}O_2:Eu$, keine Temperaturbehandlung)

Das Emissionsspektrum des 5D_0 - 7F_1 -Übergang bei dieser Anregungswellenlänge ist in Abb. 17 (rechts) dargestellt. Aus den Maxima der Signale wurde der Kristallfeldstärkeparameter zu 1093 cm^{-1} bestimmt, welcher etwas kleiner als bei den temperaturbehandelten Proben ausfällt. Da der Kristallfeldstärkeparameter als Maß für die elektrostatischen Wechselwirkungen innerhalb der Kristallumgebung fungiert (siehe Kapitel 2.1), lässt ein kleinerer Kristallfeldstärkeparameter auf einen höheren Abstand der Ionen im Kristall zueinander bzw. eine geringere Ladungsdichte um die Europium-Ionen schließen. Für das Asymmetrieverhältnis R ergibt sich ein Wert von 3.55, was in etwa dem Wert für die Temperaturbehandlung bei 1000 °C entspricht. Schlussfolgerungen bzgl. des Grades der Symmetrie sollten im Fall dieser sehr amorphen Probe eher vorsichtig gezogen werden. In Abb. 51 (rechts) im Anhang ist das zugrundeliegende Emissionsspektrum gezeigt.

Das zugehörige Röntgendiffraktogramm ist Abb. 15 c) gezeigt. Es ist auch hier sichtbar, dass die Strukturen ohne vorherige Temperaturbehandlung eher amorph bleiben. Aufgrund dessen ist es auch nicht möglich, eine Referenz zuzuordnen oder eine Kristallstruktur zu bestimmen. Im Rahmen der spektroskopischen Daten deuten kleine Unterschiede auf eine etwas andere Position der Europium-Ionen im Gitter hin. Im vorliegenden Fall einer amorphen Struktur sind keine exakten Gitterpositionen definiert, da sich diese erst durch die Temperaturbehandlung ausbilden. Auch die Kristallitgröße von rund 1 nm unterstreicht diese Interpretation. Diese Tendenz der Zunahme der Kristallfeldstärkeparameter mit der Temperaturbehandlung könnte als Verdichtung des Kristallgitters gedeutet werden, da sich folgend Abb. 15 aus einer

größtenteils amorphen Probe eine hohe Kristallinität herausbildet. Dabei könnte angenommen werden, dass sich eine hochsymmetrische C_{3v} -Symmetrie um die Europium-Ionen ausbildet. Die dabei entstehende Struktur mit Sauerstofffehlstellen wird in Abb. 4 d) für reines Ceroxid beispielhaft gezeigt. In der vorliegenden Probe wäre die Hälfte der Cer-Ionen durch Gadolinium-Ionen ersetzt, dies hätte aber aufgrund der weiter entfernten Koordinationssphäre ggf. nur einen geringeren Einfluss auf die Symmetrie.

Die Ergebnisse für $Ce_{0.5}Gd_{0.5}O_2:Eu$ sollen abschließend mit denen des reinen, mit Europium dotierten, Ceroxids verglichen werden.^[37] Für die bei 1000 °C behandelte Probe wurden dabei drei Spezies nachgewiesen, deren $^5D_0-^7F_0$ -Übergänge bei 580.3 nm (Spezies I), bei 580.6 nm (Spezies II) und bei 580.9 nm (Spezies III) zu finden sind. Die Kristallfeldstärkeparameter wurden zu 1264 cm^{-1} für Spezies I und zu 1219 cm^{-1} für Spezies III (Entartung der Stark-Aufspaltungen E_2 und E_3) bestimmt. Für Spezies II war aufgrund der Überlagerung der Aufspaltungen durch die anderen Spezies kein Kristallfeldstärkeparameter ermittelbar. Ein zusätzlich für die bei der Anregungswellenlänge 579.8 nm sichtbaren Aufspaltungen bestimmter Kristallfeldstärkeparameter konnte zu 555 cm^{-1} berechnet werden. Die Kristallfeldstärkeparameter der Referenz stellen sich somit etwas kleiner dar als die der Probe $Ce_{0.5}Gd_{0.5}O_2:Eu$. Da die Stark-Aufspaltung und somit auch der Kristallfeldstärkeparameter mit steigender Distanz zur Sauerstofffehlstelle abnehmen, könnte daraus geschlossen werden, dass für die Probe $Ce_{0.5}Gd_{0.5}O_2:Eu$ die Sauerstofffehlstelle näher am Europium verortet ist als im Falle von $CeO_2:Eu$.

Tab. 10 stellt eine Zusammenfassung der ermittelten Parameter für die Probe $Ce_{0.5}Gd_{0.5}O_2:Eu$ und die Vergleichsprobe $CeO_2:Eu$ dar. (Die Lagen der einzelnen Stark-Aufspaltungen sind in Tab. 34 im Anhang zusammengefasst.) Die Hinterlegung der Kristallfeldstärkeparameter erfolgte mit gleichen Farben für ähnliche Werte und ist in der gesamten Arbeit einheitlich.

Tab. 10: Zusammenfassung der ermittelten Strukturparameter für $Ce_{0.5}Gd_{0.5}O_2:Eu$ und die Vergleichsprobe $CeO_2:Eu$. Für die ermittelte Symmetrie wird die Schoenflies-Symbolik verwendet, die Kristallsysteme werden nach der Pearson-Systematik abgekürzt. Die Hinterlegung mit gleichen Farben zeigt eine Ähnlichkeit in den Werten der Kristallfeldstärkeparameter.

Probe	$^5D_0-^7F_0$ - Übergänge (in nm)	$N_V(B_{2q})$ (in cm^{-1})	R	Kristall- system, XRD (d_{XRD})	Sym- metrie (XRD)	Sym- metrie (Spektren)	Kristall- system (Spektren)
$Ce_{0.5}Gd_{0.5}O_2:Eu$ (1000 °C)	I: 580.00 (579.98)	1383	4.40	c (37 nm)	$O_h, T_d,$ O, T_h, T	$C_{2v}, C_s, C_2,$ C_1	o, m, a
	II: 581.13 (581.23)	839	3.40				
	II, entartet	613				$C_{6v}, C_6, C_{3v},$ C_3, C_{4v}, C_4	h, t
$Ce_{0.5}Gd_{0.5}O_2:Eu$ (500 °C)	579.88	1383	6.40	c (4 nm)	$O_h, T_d,$ O, T_h, T	$C_{2v}, C_s, C_2,$ C_1	o, m, a
$Ce_{0.5}Gd_{0.5}O_2:Eu$ (unbehandelt)	579.62	1093	3.55	- (1 nm)	-	$C_{2v}, C_s, C_2,$ C_1	o, m, a
$CeO_2:Eu$ (1000 °C)^[37]	I: 580.3	1264	-	c	$O_h, T_d,$ O, T_h, T	$C_{2v}, C_s, C_2,$ C_1	o, m, a
	II: 580.6	-					
	III: 580.9 (entartet)	1219				C_{6v}, C_6, C_{4v}	h, t
	579.8	555				$C_{2v}, C_s, C_2,$ C_1	o, m, a

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Probe $Ce_{0.5}Gd_{0.5}O_2:Eu$ nach einer Temperaturbehandlung von 500 °C bzw. 1000 °C eine kubische Kristallstruktur besitzt. Die Ausbildung einer weiteren Phase bzw. einer zusätzlichen Europiumspezies zeigt sich bei einer Temperaturbehandlung mit 1000 °C. Es existieren zudem lokal um die einzelnen Europium-Ionen der verschiedenen Spezies andere Kristallsymmetrien, die sich spektroskopisch nachweisen lassen.

4.1.2. Besonderheiten der Probe $\text{Ti}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{O}_2:\text{Eu}$

Die Probe $\text{Ti}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{O}_2:\text{Eu}$ ist hinsichtlich ihres Lumineszenzverhaltens abweichend und soll daher hier gesondert diskutiert werden.

Aus der aufgenommenen Emissions-Anregungs-Matrix der bei 1000 °C behandelten Probe wurde das Anregungsspektrum des $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_0$ -Übergangs von Europium bei einer Emissionswellenlänge von $\lambda_{\text{em}} = 610.31 \text{ nm}$ extrahiert. Dieses zeigt mindestens fünf klar definierte Maxima sowie ein Signal mit einer deutlichen Schulter. Die Maxima wurden mithilfe von sechs Gauß-Funktionen angepasst. In Abb. 18 (links) sind das erhaltene Anregungsspektrum und die zugehörigen Anpassungen für den Bereich des $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_0$ -Übergangs gezeigt. Es fällt dabei besonders auf, wie klar definiert die einzelnen Signale voneinander abgetrennt sind, was den Schluss auf mehrere klar unterscheidbare Spezies zulässt.

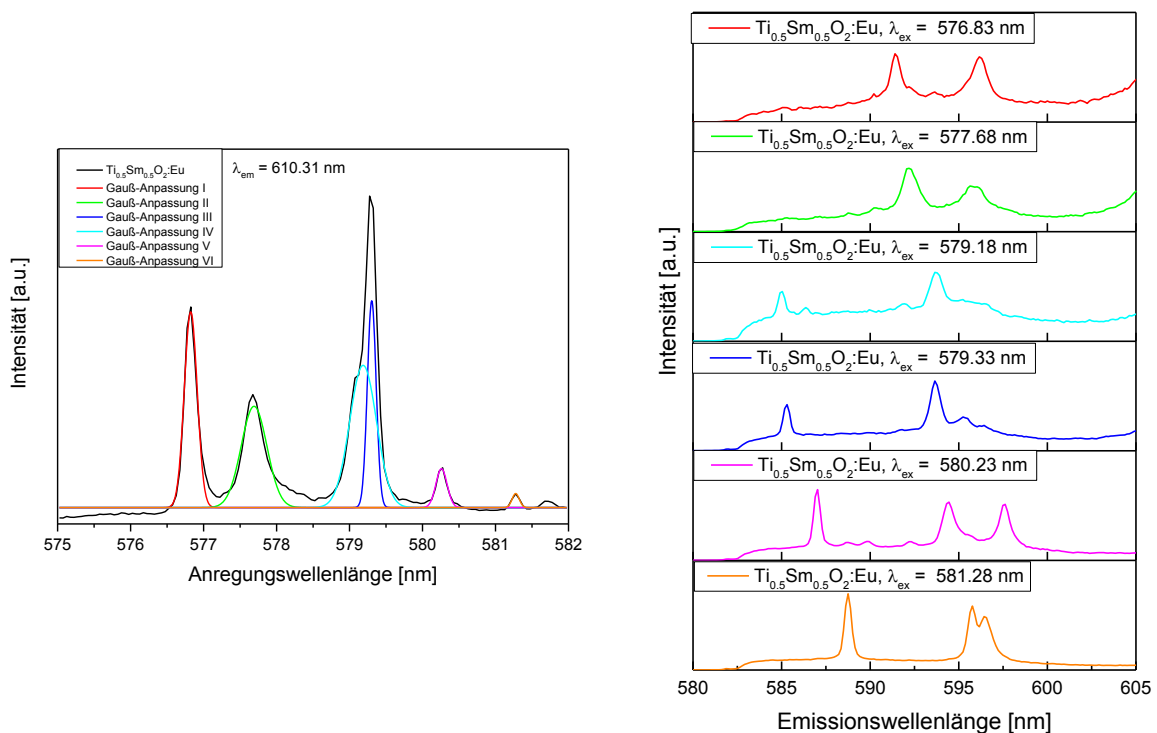


Abb. 18: Anregungsspektrum des $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_0$ -Übergangs (links) und Emissionsspektren des $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_1$ -Übergangs (rechts) bei den Anregungswellenlängen, die mithilfe einer Gauß-Anpassung als Maxima aus dem Anregungsspektrum (links) ermittelt wurden.

(Probe: $\text{Ti}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{O}_2:\text{Eu}$, Temperaturbehandlung: 1000 °C)

Der Anpassung folgend konnten als Maxima für den $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_0$ -Übergang 576.82 nm ($=17336 \text{ cm}^{-1}$, Anpassung I), 577.69 nm ($=17310 \text{ cm}^{-1}$, Anpassung II), , 579.19 nm

(=17266 cm⁻¹, Anpassung III), 579.30 nm (=17262 cm⁻¹, Anpassung IV), 580.26 nm (=17234 cm⁻¹, Anpassung V), und 581.28 nm (=17204 cm⁻¹, Anpassung VI) ermittelt werden. Bei diesen Wellenlängen wurden aus der Emissions-Anregungs-Matrix die Emissionsspektren am ⁵D₀-⁷F₁-Übergang extrahiert und in Abb. 18 (rechts) dargestellt. Unterschiede in den Wellenlängen resultieren aus der Schrittweite bei den Anregungswellenlängen, wodurch die einzelnen Maxima nicht immer exakt im Datensatz vorhanden sind.

Die Emissionsspektren unterscheiden sich deutlich hinsichtlich Anzahl und Lage der einzelnen Aufspaltungen. Anpassung I und II sind klar voneinander abtrennbar, zeigen aber ein sehr ähnliches Emissionsspektrum mit einer hauptsächlich zweifachen Aufspaltung. Für Anpassung I ist auch eine mögliche dreifache Aufspaltung denkbar, jedoch ist das entsprechende Signal nicht sehr deutlich erkennbar. Bei Anpassung III und IV ist im Anregungsspektrum eindeutig ein Überlappen beider Maxima sichtbar, was bei der Zuordnung der Aufspaltungen zu den verschiedenen Spezies beachtet werden muss. Anpassung V und VI zeigen eine klare dreifache Aufspaltung des ⁵D₀-⁷F₁-Übergangs.

Zur Verbesserung der Unterscheidbarkeit der Spezies wird die 3D-Darstellung des Übergangs in Abb. 19 zur Hilfe genommen. Verglichen mit der 3D-Darstellung der Probe Ce_{0.5}Gd_{0.5}O₂:Eu in Abb. 13 zeigt sich hier die besonders klare Abgrenzung der einzelnen Spezies voneinander. Diese Spezies sollen nun im Einzelnen analysiert und in Zusammenhang gestellt werden.

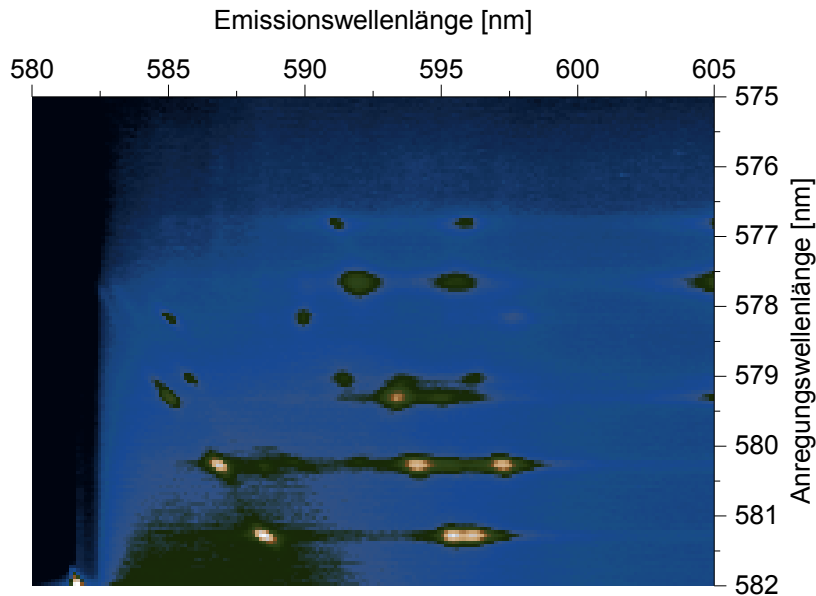


Abb. 19: 3D-Darstellung des ${}^5D_0\text{-}{}^7F_1$ -Übergangs der Probe $\text{Ti}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{O}_2\text{:Eu}$ (Temperaturbehandlung: $1000\text{ }^\circ\text{C}$). Der Aufbau und die Erzeugung dieser Anregungs-Emissionsmatrix werden in Kapitel 3.3 erläutert.

Anpassung I und II besitzen eine ganz klar definierte Anregungswellenlänge und sind daher auch eindeutig als einzelne Spezies I und II zu verstehen. Es zeigt sich eine Entartung der Stark-Aufspaltungen ($D_0\text{-}{}^7F_{1,A} = 591.40\text{ nm}$, ${}^5D_0\text{-}{}^7F_{1,B}$ ${}^5D_0\text{-}{}^7F_{1,C} = 596.17\text{ nm}$ für Spezies I und $D_0\text{-}{}^7F_{1,A} = 592.19\text{ nm}$, ${}^5D_0\text{-}{}^7F_{1,B} = {}^5D_0\text{-}{}^7F_{1,C} = 595.77\text{ nm}$ für Spezies II), woraus sich Kristallfeldstärkeparameter von 684 cm^{-1} für Spezies I und von 799 cm^{-1} für Spezies II berechnen lassen. Die möglichen Punktgruppen, die zu einer zweifachen Aufspaltung des ${}^5D_0\text{-}{}^7F_1$ -Übergangs führen können, sind nach Abb. 3 C_{6v} , C_6 , C_{3v} , C_3 , C_{4v} und C_4 . Das Asymmetrieverhältnis für Spezies I beträgt 3.62 und das für Spezies II beträgt 4.23. Diese verglichen mit den folgenden Spezies relativ großen Werte könnten den Hinweis auf eine etwas geringere Symmetrie der Koordinationssphäre geben. Die der Berechnung von R zugrundeliegenden Spektren sind für alle Spezies in Abb. 52 im Anhang zu finden.

Bei Anpassung IV und V handelt es sich um Unterspezies derselben Grundstruktur, als Kristallfeldstärkeparameter ergeben sich 1382 cm^{-1} für Anpassung IV ($D_0\text{-}{}^7F_{1,A} = 585.31\text{ nm}$, ${}^5D_0\text{-}{}^7F_{1,B} = 593.65\text{ nm}$, ${}^5D_0\text{-}{}^7F_{1,C} = 595.37\text{ nm}$) und 1388 cm^{-1} für Anpassung V ($D_0\text{-}{}^7F_{1,A} = 587.03\text{ nm}$, ${}^5D_0\text{-}{}^7F_{1,B} = 594.31\text{ nm}$, ${}^5D_0\text{-}{}^7F_{1,C} = 597.49\text{ nm}$). Es handelt sich hierbei also streng genommen nicht um eigene Spezies, sondern eher um verschiedene Verzerrungen im Kristallgitter (z.B. durch leicht unterschiedliche Bindungslängen) der Spezies IV. Es bleiben

dennoch Zweifel an dieser Interpretation, da sich die Anregungswellenlängen beider Anpassungen ja um ca. 1 nm unterscheiden, was im Rahmen der vorliegenden Methode durchaus einen großen Unterschied darstellt. Auch die Werte für das Asymmetrieverhältnis mit 3.82 für Anpassung IV und 2.91 für Anpassung V unterscheiden sich deutlich. In der 3D-Darstellung in Abb. 19 zeigen sich beide zwar sehr deutlich getrennt, es ist aber durchaus vorstellbar, dass die Energiewerte der Stark-Aufspaltungen entsprechend ihrem typischen Verlauf zusammengehören, wovon auch im Folgenden ausgegangen werden soll.

Anpassung III zeigt mehr als drei Aufspaltungen, was auf eine Überlagerung verschiedener Spezies hindeutet. Es ist möglich, einen Teil der Signale zur selben Grundstruktur wie Spezies IV und V zuzuordnen ($D_{0-7}F_{1,A} = 585.97$ nm, ${}^5D_{0-7}F_{1,B} = 593.92$ nm, ${}^5D_{0-7}F_{1,C} = 596.56$ nm) und daraus einen Kristallfeldstärkeparameter von 1387 cm⁻¹ zu berechnen. Der andere Teil der Signale ($D_{0-7}F_{1,A} = 584.64$ nm, ${}^5D_{0-7}F_{1,B} = 5913.66$ nm, ${}^5D_{0-7}F_{1,C} = 596.56$ nm) mit einem Kristallfeldstärkeparameter von 1608 cm⁻¹ muss als komplett eigene Spezies III aufgefasst werden. Das Asymmetrieverhältnis für diese Aufspaltung wird zu 2.38 ermittelt, ist aber aufgrund der beschriebenen Überlagerungen von Spezies III und IV nicht aussagekräftig.

Für Anpassung VI ergeben sich als Lagen für die Aufspaltungen ${}^5D_{0-7}F_{1,A}$ bei 588.75 nm, ${}^5D_{0-7}F_{1,B}$ bei 595.77 nm und ${}^5D_{0-7}F_{1,C}$ bei 596.56 nm, woraus sich ein Kristallfeldstärkeparameter von 1086 cm⁻¹ für die entsprechende Spezies V berechnet. Das Asymmetrieverhältnis beträgt 1.75 und ist damit deutlich kleiner als für die anderen Spezies, was als Hinweis auf eine höhere Symmetrie gesehen werden könnten.

Die hohe Vielfalt an möglichen Spezies zeigt sich auch im zugehörigen Röntgendiffraktogramm in Abb. 20, das durch drei Referenzen aus der PDF-Datenbank ergänzt wird.

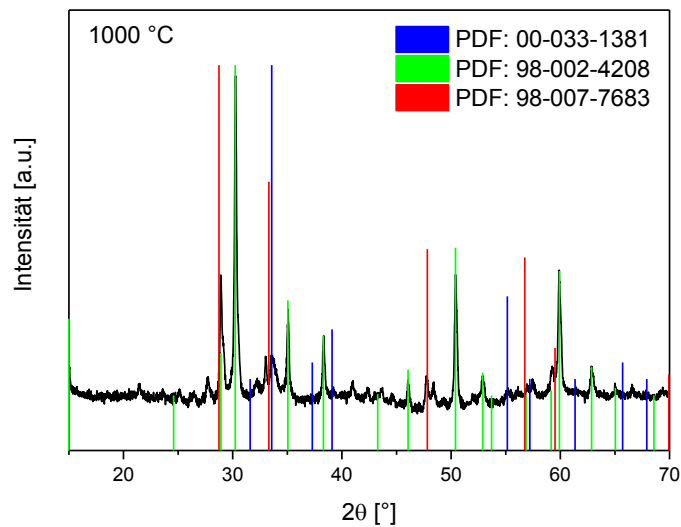


Abb. 20: Röntgendiffraktogramm mit Referenzen aus der PDF-Datenbank für die Probe $Ti_{0.5}Sm_{0.5}O_2:Eu$ (Temperaturbehandlung: 1000 °C)

Durch die Referenz PDF: 98-002-4208 wird eine kubische Kristallstruktur der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ angezeigt. Diese wird ergänzt durch die Referenzen PDF: 98-007-7683 mit einer kubischen Kristallstruktur der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ und PDF: 00-033-1381 mit einer hexagonalen Kristallstruktur. Laut Abb. 3 gibt es mögliche Symmetrien (C_{6v} und C_6), die für den ${}^5D_0\text{-}{}^7F_1$ -Übergang lediglich eine zweifache Aufspaltung zeigen und eine hexagonale Kristallstruktur haben. Diese Signale könnten also Spezies I und II zugeordnet werden. Die Kristallitgröße für die kubische Kristallstruktur beträgt ca. 30 nm, für die hexagonale Kristallstruktur war diese aufgrund der geringen Intensität der Signale nicht ermittelbar.

Ein Vergleich mit der entsprechenden Probe in Abb. 21, die lediglich einer Temperaturbehandlung bei 500 °C unterzogen wurde, zeigt, dass die Ausbildung der verschiedenen Spezies offenbar erst bei höheren Temperaturen erfolgt. Hierzu wurde analog zu vorherigen Darstellungen aus der Emissions-Anregungs-Matrix das Anregungsspektrum bei einer Emissionswellenlänge von $\lambda_{em} = 610.31$ nm extrahiert und wie in Abb. 21 (links) mithilfe einer Gauß-Funktion angepasst.

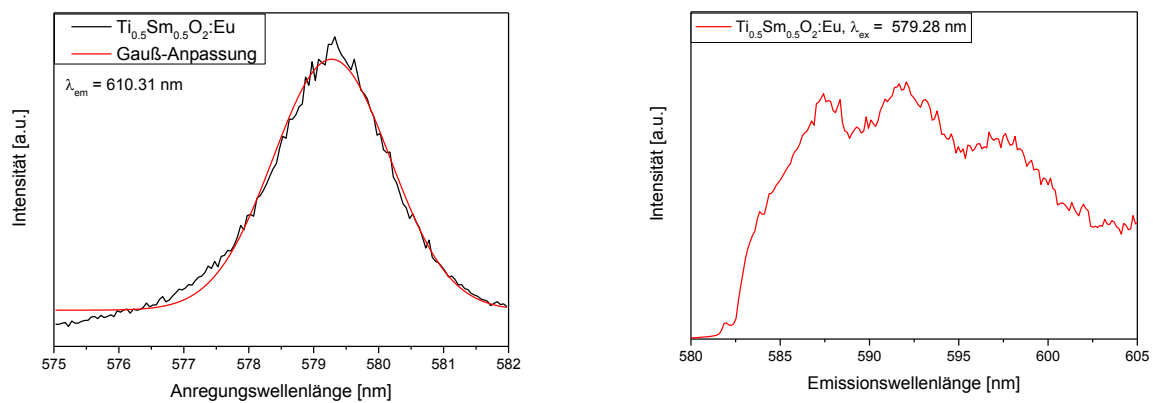


Abb. 21: Anregungsspektrum des ${}^5D_0\text{-}{}^7F_0$ -Übergangs (links) und Emissionsspektrum des ${}^5D_0\text{-}{}^7F_1$ -Übergangs (rechts) bei der Anregungswellenlänge, die mithilfe einer Gauß-Anpassung als Maximum aus dem Anregungsspektrum (links) ermittelt wurden.

(Probe: $Ti_{0.5}Sm_{0.5}O_2:Eu$, Temperaturbehandlung: 500 °C)

Der Anpassung folgend konnte als Maximum für den ${}^5D_0\text{-}{}^7F_0$ -Übergang 579.28 nm (= 17263 cm^{-1}) ermittelt werden. Das Emissionsspektrum des ${}^5D_0\text{-}{}^7F_1$ -Übergangs bei dieser Anregungswellenlänge ist in Abb. 21 (rechts) dargestellt. Aus den Maxima der Signale wurde der Kristallfeldstärkeparameter zu 1282 cm^{-1} bestimmt, welcher annähernd mit dem von Spezies IV der bei 1000 °C behandelten Probe übereinstimmt. Das Asymmetrieverhältnis beträgt 3.49, das entsprechende Spektrum ist in Abb. 52 im Anhang zu finden.

Das Röntgendiffraktogramm in Abb. 22 a) macht deutlich, dass die Kristallinität der auf 500 °C behandelten Probe wesentlich geringer ist, woraus auch das schlechtere Signal-Rausch-Verhältnis resultiert. Die größere Signalbreite weist auf eine geringere Kristallitgröße hin, diese wurde auf ca. 1 nm bestimmt.

Da der Unterschied zwischen der Temperaturbehandlung bei 500 °C und bei 1000 °C sehr groß ist, würde es sich für zukünftige Arbeiten lohnen, auch weitere, dazwischenliegende Temperaturbehandlungen durchzuführen, um zu beobachten, wann sich die bei 1000 °C beschriebenen Phasen im Einzelnen ausbilden.

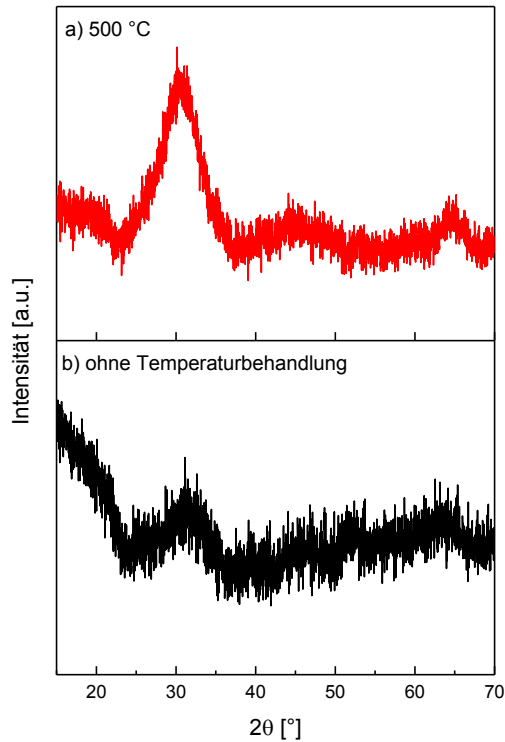


Abb. 22: Röntgendiffraktogramme für die Probe $Ti_{0.5}Sm_{0.5}O_2:Eu$ a) Temperaturbehandlung: 500 °C, b) ohne Temperaturbehandlung.

Abschließend soll nun auch die Probe, für die nach der Synthese keine weitere Temperaturbehandlung erfolgte, betrachtet werden. Das aus der aus der Emissions-Anregungs-Matrix extrahierte Anregungsspektrum bei einer Emissionswellenlänge von $\lambda_{em} = 610.31$ nm ist mit der entsprechenden Anpassung in Abb. 23 (links) gezeigt, wobei als Maximum für den ${}^5D_0-{}^7F_0$ -Übergang ein Wert von 579.41 nm ($= 17259$ cm^{-1}) ermittelt wurde.

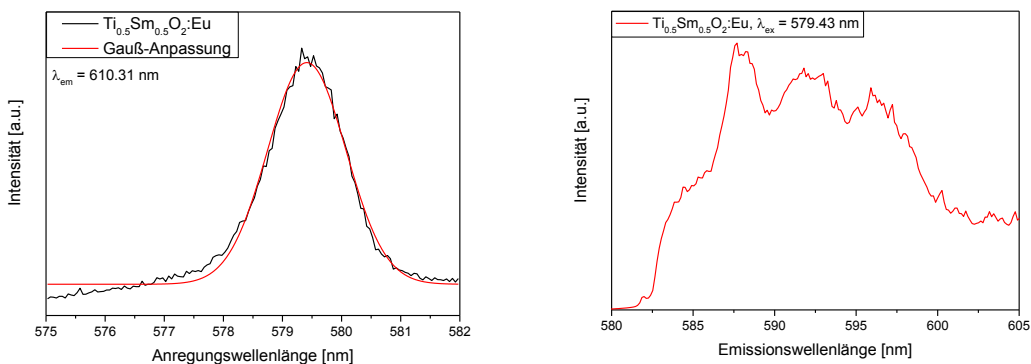


Abb. 23: Anregungsspektrum des ${}^5D_0-{}^7F_0$ -Übergangs (links) und Emissionsspektrum des ${}^5D_0-{}^7F_1$ -Übergangs (rechts) bei der Anregungswellenlänge, die mithilfe einer Gauß-Anpassung als Maximum aus dem Anregungsspektrum (links) ermittelt wurden. (Probe: $Ti_{0.5}Sm_{0.5}O_2:Eu$, keine Temperaturbehandlung)

Das Emissionsspektrum des 5D_0 - 7F_1 -Übergangs bei dieser Anregungswellenlänge ist in Abb. 23 (rechts) dargestellt. Aus den Maxima der Signale wurde der Kristallfeldstärkeparameter zu 1082 cm^{-1} bestimmt, welcher kleiner als bei den temperaturbehandelten Proben ausfällt. Wie bereits erläutert, kann ein kleinerer Kristallfeldstärkeparameter auf einen höheren Abstand der Ionen im Kristall hindeuten. Das Asymmetrieverhältnis beträgt 3.54 (das Spektrum ist in Abb. 52 im Anhang gezeigt) und entspricht damit annähernd dem der Probe mit einer Temperaturbehandlung bei 500 °C und auch dem der unbehandelten Probe $\text{Ce}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{O}_2:\text{Eu}$. Im zugehörigen Röntgendiffraktogramm in Abb. 22 b) zeigt sich eine noch höhere Amorphizität als in Abb. 22 a), in der noch keine exakten Gitterpositionen für das Europium vorhanden sind. Daraus könnten sich auch die höheren Abstände innerhalb des vermeintlichen Kristallgitters bzw. Ligandenfeldes erklären, da dieses ohne Temperaturbehandlung nur unvollständig ausgebildet erscheint. Aufgrund der hohen Amorphizität war die Bestimmung der Kristallitgröße nicht möglich.

Alternativ könnte der berechnete Kristallfeldstärkeparameter auch mit dem von Spezies V der auf 1000 °C behandelten Probe in Zusammenhang gebracht werden. Dies beruht auf der Annahme, dass es sich bei ebendieser Spezies V um die Spezies handelt, die schon in der Probe ohne Temperaturbehandlung vorhanden war und konstant mit der Temperaturbehandlung erhalten bleibt. Dagegen spricht allerdings, dass diese Spezies in der auf 500 °C behandelten Probe nicht sichtbar war.

In Tab. 11 sind die ermittelten Parameter für die Probe $\text{Ti}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{O}_2:\text{Eu}$ nochmals zusammengefasst. Zur besseren Übersicht werden die Lagen der Stark-Aufspaltungen sowie die daraus nach (5) errechneten Kristallfeldstärkeparameter in Tab. 34 im Anhang noch einmal zusammengestellt.

Tab. 11: Zusammenfassung der ermittelten Strukturparameter für $Ti_{0.5}Sm_{0.5}O_2:Eu$. Für die ermittelte Symmetrie wird die Schoenflies-Symbolik verwendet, die Kristallsysteme werden nach der Pearson-Systematik abgekürzt. Die Hinterlegung mit gleichen Farben zeigt eine Ähnlichkeit in den Werten der Kristallfeldstärkeparameter.

Probe	$^5D_0-^7F_0$ -Übergänge (in nm)	$N_V(B_{2q})$ (in cm^{-1})	R	Kristallsystem, XRD (d_{XRD})	Symmetrie (XRD)	Symmetrie (Spektren)	Kristallsystem (Spektren)				
$Ti_{0.5}Sm_{0.5}O_2:Eu$ (1000 °C)	I: 576.82, entartet	684	3.62	h (-)	C_{6v}, C_6	C_{6v}, C_6	h				
	II: 577.69, entartet	799	4.23								
	III: 579.19	1608	2.38	c (30 nm)	$O_h, T_d,$ O, T_h, T	$C_{2v}, C_s, C_2,$ C_1	o, m, a				
	IV: 579.19	1387									
	IV: 579.30	1382									
	IV: 580.26	1388	2.91								
	V: 581.28	1086	1.75								
$Ti_{0.5}Sm_{0.5}O_2:Eu$ (500 °C)	579.88	1383	3.49					- (1 nm)	-	$C_{2v}, C_s, C_2,$ C_1	o, m, a
$Ti_{0.5}Sm_{0.5}O_2:Eu$ (unbehandelt)	579.62	1093	3.54					- (-)	-	$C_{2v}, C_s, C_2,$ C_1	o, m, a

Die Probe $Ti_{0.5}Sm_{0.5}O_2:Eu$ unterscheidet sich insbesondere für die Behandlung bei 1000 °C extrem von den anderen Proben. Die hohe Anzahl verschiedener Spezies und deren klare spektrale Auflösbarkeit soll mithilfe von Quellen evaluiert werden.

Zunächst gilt es, den Zweifel darüber auszuräumen, dass die gezeigten Signale wirklich aus einer Emission des Eu^{3+} -Ions resultieren und nicht stattdessen aus einer Sm^{3+} -Lumineszenz stammen. Dies lässt sich insofern ausschließen, als dass sich die Probe $Ti_{0.5}Sm_{0.5}O_2:Eu$ auch von allen anderem Samarium-haltigen Proben unterscheidet. Zusätzlich ist das Sm^{3+} -Ion im für die Anregung verwendeten Bereich von 575 nm bis 582 nm nicht anregbar.^[55]

In der Literatur wird über Titan-Samarium-Mischoxide in der Regel als Bestandteil keramischer Materialien^[56] und als Dielektrika für die Mikrowellenanwendungen^[57] berichtet. Diese zeichnen sich durch eine hohe Temperaturstabilität^[58] aus. Obwohl sich die Belege nicht auf Nanomaterialien beziehen, sollen doch im Folgenden mögliche Zusammenhänge erschlossen werden. Berichtet wird unter anderem über die Koexistenz verschiedener oder getrennter

Phasen^[59] in Materialien, die Titan-Samarium-Oxide enthalten. Dabei wird auch von Zusammensetzungen der Form $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, Sm_2TiO_5 und SmTiO_3 ^[60] sowie weiteren Stöchiometrien ausgegangen. Eine weitere in diesem Zusammenhang diskutierte Fragestellung ist die Anwesenheit von Sm^{2+} in den entsprechenden Gittern. Diese konnte jedoch nicht bestätigt werden.^[60] Es ist generell nicht auszuschließen, dass in den präsentierten Proben auch die genannten Stöchiometrien ausgebildet werden. Für eine Analyse der genauen Zusammensetzung wäre die Methode des ICP-OES (engl. für *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*, dt. optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppelten Plasmas) geeignet, wurde jedoch nicht angewendet.

Die Zusammensetzung $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ kristallisiert in der Struktur des Pyrochlor^[61]. Die Röntgendiffraktometrie gibt einen Hinweis drauf, dass ebendiese Zusammensetzung auch in den betrachteten Proben entstanden ist, da die Referenz 98-002-4208 sich auf diese Stöchiometrie bezieht und die Entstehung bei den verwendeten Temperaturen im Bereich von 1000 °C berichtet wird.^[61] In diesem Zusammenhang wird auch von einer Umordnung der Ionen innerhalb des Gitters bei sehr hohen Drücken im Bereich mehrerer GPa berichtet^[61]. Obwohl die vorliegenden Untersuchungen nicht mit diesen Arbeiten verglichen werden können, so lässt sich doch vielleicht ein Hinweis auf eine hohe Ionenbeweglichkeit innerhalb des Kristallgitters ableiten. Zudem ist TiO_2 ein Sintermittel, was die Porosität des behandelten Materials herabsetzt^[62]. Dies könnte auf eine sehr hohe Kristallinität der Titanoxid enthaltenden Proben im Allgemeinen hindeuten.

Die Literatur könnte für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen darauf hindeuten, dass sich im Fall der Probe $\text{Ti}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{O}_2:\text{Eu}$ keine reine Mischoxid-Phase gebildet hat, sondern verschiedene, hochkristalline Subphasen existieren, die sich spektroskopisch in der Vielfalt an Europium-Spezies zeigen. Weiterhin soll die Größendifferenz des Ti^{4+} -Ions (61 pm) und des Sm^{3+} -Ions (96 pm) nach Tab. 4 nicht unberücksichtigt bleiben. Die verschiedenen Varianten des Einbaus von Europium im Kristallgitter und die resultierende Ausbildung von Europium-Spezies könnten auf die vielen Möglichkeiten der Gitterbildung durch Ti^{4+} und Sm^{3+} aufgrund der unterschiedlichen Größen zurückführbar sein. Weitergehend könnte die in einigen Veröffentlichungen beschriebene Herausforderung bei der Analyse der verschiedenen Phasen^{[62][63]} für einen weiteren Kenntniserwerb sogar durch spektroskopische Verfahren ergänzt werden könnte.

4.1.3. Vergleich der weiteren Mischoxide hinsichtlich ausgewählter Parameter

Im Folgenden werden die ermittelten strukturellen und spektroskopischen Parameter für alle weiteren Proben tabellarisch zusammengefasst. In Tab. 12 werden die Proben ohne Temperaturbehandlung, in Tab. 13 die Proben mit einer Temperaturbehandlung bei 500 °C und in Tab. 14 die Proben mit einer Temperaturbehandlung bei 1000 °C präsentiert. Die entsprechenden Spektren und Diffraktogramme sind in Abb. 53 bis Abb. 72 im Anhang gezeigt. Die Positionen der einzelnen Stark-Aufspaltungen, aus denen die Kristallfeldstärkeparameter berechnet wurden, sind für alle Proben im Anhang in Tab. 35 zu finden.

Tab. 12: Zusammenfassung der ermittelten Strukturparameter für die Mischoxid-Proben ohne vorhergehende Temperaturbehandlung. Für die ermittelte Symmetrie wird die Schoenflies-Symbolik verwendet, die Kristallsysteme werden nach der Pearson-Systematik abgekürzt. Die Hinterlegung mit gleichen Farben zeigt eine Ähnlichkeit in den Werten der Kristallfeldstärkeparameter. Aufgrund der geringen Kristallinität dieser Proben ergab die röntgendiffraktometrische Untersuchung keine verwertbaren Parameter.

Probe	$^5D_0-^7F_0$ - Übergänge (in nm)	$N_V(B_{2q})$ (in cm^{-1})	R	d_{XRD}	Symmetrie (Spektren)	Kristall- system (Spektren)
Ce _{0.5} Sm _{0.5} O ₂ :Eu	579.48	1004	1.99	1 nm	C _{2v} , C _s , C ₂ , C ₁	o, m, a
Ce _{0.5} Yb _{0.5} O ₂ :Eu	579.68	-	1.14	2 nm	-	-
Ce _{0.8} Yb _{0.2} O ₂ :Eu,Er	579.58	-	1.41	2 nm	O _h , T _d , O, T _h , T	c
Zr _{0.5} Sm _{0.5} O ₂ :Eu	579.28	1246	4.29	2 nm	C _{2v} , C _s , C ₂ , C ₁	o, m, a
Zr _{0.5} Gd _{0.5} O ₂ :Eu	579.28	1193	4.01	1 nm	C _{2v} , C _s , C ₂ , C ₁	o, m, a
Zr _{0.5} Yb _{0.5} O ₂ :Eu	579.18	1160	2.52	1 nm	C _{2v} , C _s , C ₂ , C ₁	o, m, a
Zr _{0.8} Yb _{0.2} O ₂ :Eu,Er	579.08	1247	1.80	2 nm	C _{2v} , C _s , C ₂ , C ₁	o, m, a
Ti _{0.5} Gd _{0.5} O ₂ :Eu	579.43	1227	5.64	1 nm	C _{2v} , C _s , C ₂ , C ₁	o, m, a
Ti _{0.5} Yb _{0.5} O ₂ :Eu	579.28	1142	1.98	2 nm	C _{2v} , C _s , C ₂ , C ₁	o, m, a
Ti _{0.8} Yb _{0.2} O ₂ :Eu,Er	579.43	1108	3.67	3 nm	C _{2v} , C _s , C ₂ , C ₁	o, m, a

Tab. 13: Zusammenfassung der ermittelten Strukturparameter für die Mischoxid-Proben nach einer Temperaturbehandlung bei 500 °C. Für die ermittelte Symmetrie wird die Schoenflies-Symbolik verwendet, die Kristallsysteme werden nach der Pearson-Systematik abgekürzt. Die Hinterlegung mit gleichen Farben zeigt eine Ähnlichkeit in den Werten der Kristallfeldstärkeparameter.

Probe	$^5D_0-^7F_0$ -Übergänge (in nm)	$N_V(B_{2q})$ (in cm^{-1})	R	Kristallsystem, XRD (d_{XRD})	Symmetrie (XRD)	Symmetrie (Spektren)	Kristallsystem (Spektren)
Ce _{0.5} Sm _{0.5} O ₂ :Eu	579.73	-	1.33	c (4 nm)	O _h , T _d , O, T _h , T	-	-
Ce _{0.5} Yb _{0.5} O ₂ :Eu	579.63	-	1.00	c (4 nm)	O _h , T _d , O, T _h , T	-	-
Ce _{0.8} Yb _{0.2} O ₂ :Eu,Er	577.03	-	-	c (4 nm)	O _h , T _d , O, T _h , T	-	-
	579.73	684	1.20			C _{2v} , C _s , C ₂ , C ₁	o, m, a
Zr _{0.5} Sm _{0.5} O ₂ :Eu	579.03	-	1.05	- (2 nm)	-	-	-
Zr _{0.5} Gd _{0.5} O ₂ :Eu	579.73	1436	6.32	- (5 nm)	-	C _{2v} , C _s , C ₂ , C ₁	o, m, a
Zr _{0.5} Yb _{0.5} O ₂ :Eu	578.78	-	1.45	c (3 nm)	O _h , T _d , O, T _h , T	O _h , T _d , O, T _h , T	c
Zr _{0.8} Yb _{0.2} O ₂ :Eu,Er	578.83	1491	2.56	t (4 nm)	D _{4h} , D _{2d} , C _{4v} , D _{4h} , C _{4h} , S ₄ , C ₄	C _{2v} , C _s , C ₂ , C ₁	o, m, a
Ti _{0.5} Gd _{0.5} O ₂ :Eu	579.13	1642	8.79	- (< 1 nm)	-	C _{2v} , C _s , C ₂ , C ₁	o, m, a
Ti _{0.5} Yb _{0.5} O ₂ :Eu	579.03	1402	3.82	- (1 nm)	-	C _{2v} , C _s , C ₂ , C ₁	o, m, a
Ti _{0.8} Yb _{0.2} O ₂ :Eu,Er	578.98	1436	5.57	- (2 nm)	-	C _{2v} , C _s , C ₂ , C ₁	o, m, a

Tab. 14: Zusammenfassung der ermittelten Strukturparameter für die Mischoxid-Proben nach einer Temperaturbehandlung bei 1000 °C. Für die ermittelte Symmetrie wird die Schoenflies-Symbolik verwendet, die Kristallsysteme werden nach der Pearson-Systematik abgekürzt. Die Hinterlegung mit gleichen Farben zeigt eine Ähnlichkeit in den Werten der Kristallfeldstärkeparameter. Die eingeklammerten Asymmetrieverhältnisse weisen eine starke Unsicherheit aufgrund von Störungen im Bereich des $^5D_0-^7F_1$ -Übergangs auf.

Probe	$^5D_0-^7F_0$ - Übergänge (in nm)	$N_V(B_{2q})$ (in cm^{-1})	R	Kristall- system, XRD (d_{XRD})	Symmetrie (XRD)	Sym- metrie (Spektren)	Kristall- system (Spektren)
Ce _{0.5} Sm _{0.5} O ₂ :Eu	577.13	-	-	c (38 nm)	O _h , T _d , O, T _h , T	-	-
	580.63	-	(0.63)				
Ce _{0.5} Yb _{0.5} O ₂ :Eu	580.23	-	1.29	c (15 nm)	O _h , T _d , O, T _h , T	(O _h , T _d , O, T _h , T)	(c)
Ce _{0.8} Yb _{0.2} O ₂ :Eu,Er	I: 579.23	-	1.12	c (22 nm)	O _h , T _d , O, T _h , T	-	-
	II: 580.43	1267	1.30			C _{6v} , C ₆ , C _{3v} , C ₃ , C _{4v} , C ₄	h, t
Zr _{0.5} Sm _{0.5} O ₂ :Eu	579.73	-	(0.64)	c (20 nm)	O _h , T _d , O, T _h , T	-	-
Zr _{0.5} Gd _{0.5} O ₂ :Eu	I: 578.18	1841	4.93	c (14 nm)	O _h , T _d , O, T _h , T	C _{2v} , C _s , C ₂ , C ₁	o, m, a
	II: 580.08	1470	5.11				
Zr _{0.5} Yb _{0.5} O ₂ :Eu	579.48	-	(0.91)	h, t (17 nm)	D _{6h} , D _{3h} , C _{6v} , D ₆ , C _{6h} , C _{3h} , C ₆ , D _{4h} , D _{2d} , C _{4v} , D _{4h} , C _{4h} , S ₄ , C ₄	-	-
Zr _{0.8} Yb _{0.2} O ₂ :Eu, Er	578.28	1673	2.22	c, t (50 nm)	O _h , T _d , O, T _h , T, D _{4h} , D _{2d} , C _{4v} , D _{4h} , C _{4h} , S ₄ , C ₄	C _{2v} , C _s , C ₂ , C ₁	o, m, a
Ti _{0.5} Gd _{0.5} O ₂ :Eu	I: 578.98	981	4.83	c (26 nm)	O _h , T _d , O, T _h , T	C _{2v} , C _s , C ₂ , C ₁	o, m, a
	II: 578.98	1309					
	III: 579.68	942	3.94				
Ti _{0.5} Yb _{0.5} O ₂ :Eu	579.38	-	(0.77)	c (31 nm)	O _h , T _d , O, T _h , T	-	-
Ti _{0.8} Yb _{0.2} O ₂ :Eu,Er	579.48	-	(0.73)	c, t (35 nm)	O _h , T _d , O, T _h , T, D _{4h} , D _{2d} , C _{4v} , D _{4h} , C _{4h} , S ₄ , C ₄	-	-

Einfluss der Temperaturbehandlung

Im Folgenden soll mithilfe von Tab. 12 verglichen werden, wie sich die in Kapitel 3.2.1 erläuterte Temperaturbehandlung auf die ermittelten strukturellen und spektroskopischen Parameter auswirkt.

Generell zeigt sich für die Proben, die keiner Temperaturbehandlung unterzogen wurden, bezüglich der Kristallfeldstärkeparameter ein sehr homogenes Bild. (Diese liegen alle in einem Bereich von 1000 cm^{-1} bis 1250 cm^{-1} . Alle diese Proben zeigen zudem genau einen ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_1$ -Übergang, der in einem Bereich von 579.08 nm bis 579.68 nm liegt. Dabei fällt auf, dass die Lagen für die cerhaltigen, zirkoniumhaltigen bzw. titanhaltigen Proben jeweils untereinander eine noch höhere Ähnlichkeit besitzen.

Dies ist insofern schlüssig, als dass für alle Proben die gleiche Synthese durchgeführt wurde, die zur Bildung amorpher Nanopartikel führt und die Homogenität der Werte erklärt.

Die Peakhalbwertsbreiten der Anregungsspektren nehmen mit der Temperaturbehandlung eher etwas zu, sofern sich keine definierten Spezies ausbilden. Über die Peakhalbwertsbreiten der Emissionsspektren lässt sich keine generalisierte Aussage in Abhängigkeit von der Temperaturbehandlung treffen.

Der Einfluss der Temperaturbehandlung soll anhand der Proben $\text{Ti}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{O}_2\text{:Eu}$ und $\text{Ce}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_2\text{:Eu,Er}$ kurz gesondert verdeutlicht werden.

Für die Probe $\text{Ti}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{O}_2\text{:Eu}$ zeigt sich im Laufe der Temperaturbehandlung eine Verschiebung der Lage des ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_0$ -Übergangs zu kleineren Wellenlängen. Der Kristallfeldstärkeparameter nimmt von der Probe ohne Temperaturbehandlung (1227 cm^{-1}) zur Probe der Temperaturbehandlung bei $500\text{ }^\circ\text{C}$ (1642 cm^{-1}) zu. Bei der weiteren Temperaturbehandlung bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ kommt es zur Ausprägung von drei Spezies mit deutlich verschiedenen Kristallfeldstärkeparametern. Röntgendiffraktometrisch konnte für die bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ behandelte, hochkristalline Probe eine kubische Struktur ermittelt werden. Diese bestimmt den Charakter des Gitters auf makroskopischer Ebene. Analog zu der bereits diskutierten Probe $\text{Ti}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{O}_2\text{:Eu}$ ist auch für Titan-Gadolinium-Mischoxide die Pyrochlor-Struktur bekannt^[61], auf der auch die Referenz der Röntgendiffraktometrie basiert.

Das Asymmetrie-Verhältnis ist für die Temperaturbehandlung bei 500 °C am größten, was auf eine geringe Symmetrie hindeuten kann. Nach einer Temperaturbehandlung bei 1000 °C ist dieses dann signifikant geringer und somit die Symmetrie höher, was sich auch mit der röntgendiffraktometrisch ermittelten kubischen Struktur in Einklang bringen lässt.

Die spektroskopisch ermittelte Struktur kann für alle Temperaturbehandlungen als orthorhombisch, monoklin oder triklin bestimmt werden, was die nähere Umgebung der jeweiligen Europiumspezies charakterisiert. Gemäß der in Kapitel 2.2 erläuterten Hierarchie der Kristallsymmetrien kann die kubische Struktur als höchste Symmetrie verstanden werden. Dem untergeordnet sind die orthorhombischen, monoklinen oder triklinen Kristallsymmetrien. Es ist vorstellbar, dass durch Fehlstellen oder leichte Verzerrungen des kubischen Gitters ebendiese Symmetrien entstehen.

Die Parameter für die Probe $Ti_{0.5}Gd_{0.5}O_2:Eu$ sind in Tab. 15 zusammengefasst, die zugehörigen Spektren und Röntgendiffraktogramme sind im Anhang zu finden (Abb. 53, Abb. 54, Abb. 55, Abb. 58, Abb. 61, Abb. 64, Abb. 67, Abb. 68 und Abb. 71).

Tab. 15: Zusammenfassung der ermittelten Strukturparameter für die Probe $Ti_{0.5}Gd_{0.5}O_2:Eu$. Für die ermittelte Symmetrie wird die Schoenflies-Symbolik verwendet, die Kristallsysteme werden nach der Pearson-Systematik abgekürzt. Die Hinterlegung mit gleichen Farben zeigt eine Ähnlichkeit in den Werten der Kristallfeldstärkeparameter.

Temperaturbehandlung	$^5D_0-^7F_0$ -Übergänge (in nm)	$N_V(B_{2q})$ (in cm^{-1})	R	Kristallsystem, XRD (d_{XRD})	Symmetrie (XRD)	Symmetrie (Spektren)	Kristallsystem (Spektren)
1000 °C	I: 578.98	1309	4.83	c (26 nm)	$O_h, T_d,$ O, T_h, T	$C_{2v}, C_s, C_2,$ C_1	o, m, a
	II: 578.98	9801					
	III: 579.68	942	3.94				
500 °C	579.13	1642	8.79	- (< 1 nm)	-	$C_{2v}, C_s, C_2,$ C_1	o, m, a
unbehandelt	579.43	1227	5.64	- (1 nm)	-	$C_{2v}, C_s, C_2,$ C_1	o, m, a

Ein weiteres Beispiel für die Entwicklung vom amorphen zum hochkristallinen Material soll anhand der Probe $Ce_{0.8}Yb_{0.2}O_2:Eu,Er$ gegeben werden, deren Parameter in Tab. 16 zusammengefasst sind. Die zugehörigen Spektren und Röntgendiffraktogramme sind in Abb. 53, Abb. 54, Abb. 55, Abb. 56, Abb. 59, Abb. 62, Abb. 65, Abb. 68, Abb. 70 und Abb. 72 im

Anhang zu finden. Für die Probe ohne Temperaturbehandlung kann kein Kristallfeldstärkeparameter bestimmt werden, da lediglich eine Stark-Aufspaltung sichtbar ist. Dies führt zu der Annahme eines kubischen Kristallgitters um die einzelnen Europium-Ionen, was aufgrund der geringen Kristallinität auf makroskopischer Ebene jedoch nicht durch die röntgendiffraktometrische Kristallstruktur unterstrichen werden kann. Für die bei 500 °C behandelte Probe kann die Kristallstruktur mittels Röntgendiffraktometrie als kubisch bestimmt werden und ein Kristallfeldstärkeparameter konnte für Spezies II (Lage des $^5D_0-^7F_0$ -Übergangs bei 579.73 nm) zu 684 cm^{-1} berechnet werden. Spezies I zeigt keine Feinaufspaltung, weshalb der Kristallfeldstärkeparameter in diesem Fall nicht bestimmbar ist. Für die bei 1000 °C behandelte Probe ist die röntgendiffraktometrische Kristallstruktur ebenfalls kubisch und der Kristallfeldstärkeparameter für Spezies II (Lage des $^5D_0-^7F_0$ -Übergangs bei 580.43 nm) mit 1267 cm^{-1} ist ungefähr doppelt so groß. Auch in diesem Fall ist für Spezies I aufgrund der fehlenden Feinaufspaltung kein Kristallfeldstärkeparameter ermittelbar.

Tab. 16: Zusammenfassung der ermittelten Strukturparameter für die Probe $\text{Ce}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_2:\text{Eu,Er}$. Für die ermittelte Symmetrie wird die Schoenflies-Symbolik verwendet, die Kristallsysteme werden nach der Pearson-Systematik abgekürzt. Die Hinterlegung mit gleichen Farben zeigt eine Ähnlichkeit in den Werten der Kristallfeldstärkeparameter.

Temperaturbehandlung	$^5D_0-^7F_0$ Übergänge (in nm)	$N_v(B_{2q})$ (in cm^{-1})	R	Kristallsystem, XRD (d_{XRD})	Symmetrie (XRD)	Symmetrie (Spektren)	Kristallsystem (Spektren)
1000 °C	I: 579.23	-	1.12	c (22 nm)	$O_h, T_d,$ $O, T_h,$ T	-	-
	II: 580.43	1267	1.30			$C_{6v}, C_6, C_{3v},$ C_3, C_{4v}, C_4	h, t
500 °C	I: 577.03	-	-	c (4 nm)	$O_h, T_d,$ $O, T_h,$ T	-	-
	II: 579.73	684	1.20			$C_{2v}, C_s, C_2,$ C_1	o, m, a
unbehandelt	579.58	-	1.41	- (2 nm)	-	$O_h, T_d, O,$ T_h, T	c

Für die $^5D_0-^7F_0$ -Übergänge, zu denen ein Kristallfeldstärkeparameter ermittelt werden kann, nimmt die Wellenlänge von der Probe ohne Temperaturbehandlung bis zur bei 1000 °C behandelten Probe zu. Die auf Basis der spektroskopischen Messungen bestimmten Kristallstrukturen verändern sich von kubisch für die Probe ohne Temperaturbehandlung zu orthorhombisch/monoklin/triklin für die bei 500 °C behandelte Probe und zu hexagonal/

trigonal/tetragonal für die bei 1000 °C behandelte Probe. Der in Kapitel 2.2 eingeführten Hierarchie der Kristallsymmetrien folgend kann also ein Verlauf von der höchsten Symmetrie (Probe ohne Temperaturbehandlung) über die niedrigste Symmetrie (bei 500 °C behandelte Probe) und dann schließlich zur mittleren Symmetrie (bei 1000 °C behandelte Probe) beobachtet werden. Eine mögliche Erklärung dafür ist die bereits in Kapitel 4.1.1 erläuterte, verbotene Anregbarkeit des 5D_0 - 7F_0 -Übergangs in hochsymmetrischen Kristallgittern, wonach die Ermittlung einer kubischen Kristallstruktur mit spektroskopischen Methoden eingeschränkt wird.

Wenn die Probe $Ce_{0.8}Yb_{0.2}O_2:Eu,Er$ als reines Ceroxid mit den entsprechenden Dotierungen verstanden wird, dann ergibt ein Vergleich mit Tab. 10 Ähnlichkeiten zwischen Spezies II hier und der dortigen Spezies III. Diese besitzen einen ähnlichen Wert für den Kristallfeldstärkeparameter. Die Lage der 5D_0 - 7F_0 -Übergänge unterscheidet sich um 0.5 nm. Die durch Röntgendiffraktometrie und Spektroskopie ermittelten Symmetrien sind identisch. Offenbar ist hier ein ähnliches Verhalten zu beobachten, wonach durch Dotanden induzierte Fehlstellen im Gitter zu einer Verzerrung der Struktur führen.

Einfluss der Ionenradien

Im Folgenden soll der Einfluss der verschiedenen Ionen auf die resultierenden Symmetrien des Kristallgitters diskutiert werden. Die Radien der Ionen wurden bereits in Tab. 4 in Kapitel 3.1.1 aufgeführt. Hier sollen nun lediglich die auf 1000 °C behandelten Proben betrachtet werden, da diese hochkristallin sind, wodurch die Positionen der Europium-Ionen im Kristallgitter hochdefiniert sind.

Bei der Betrachtung der möglichen Symmetrien der Kristallgitter nach Tab. 14 ergibt sich hinsichtlich der Röntgendiffraktometrie und der spektroskopischen Untersuchung für viele Proben ein ähnliches Bild: Während laut Röntgendiffraktometrie ein Großteil der Proben im hochsymmetrischen kubischen Gitter (Schoenflies-Symbol: O_h) kristallisiert, so überwiegen laut den spektroskopischen Untersuchungen die weniger symmetrischen Kristallgitter wie orthorhombisch, monoklin und triklin oder auch hexagonal, tetragonal und trigonal. Die röntgendiffraktometrischen Untersuchungen wurden mithilfe der PDF-Datenbank ausgewertet. Die spektroskopischen Strukturinformationen ergeben sich mithilfe der Auswertung nach Abb. 3 in Kapitel 2.1. Auch hier kann die bereits in Kapitel 4.1.1 erläuterte, verbotene Anregbarkeit des 5D_0 - 7F_0 -Übergangs in hochsymmetrischen Kristallgittern angeführt werden, die die Ermittlung einer kubischen Kristallstruktur mit spektroskopischen Methoden einschränkt. Bei näherer Betrachtung der Kristallgitter, die als Ergebnis der spektroskopischen Strukturanalyse gefunden wurden, finden sich zudem einige Symmetrieelemente aus den röntgendiffraktometrisch ermittelten kubischen Gittern der Raumgruppe O_h wieder, wie 3- und 4-zählige Drehachsen, die auch in der trigonalen Raumgruppe C_3 bzw. der tetragonalen C_4 auftreten, was wiederum einen Hinweis auf die Herabsetzung der spektroskopisch ermittelbaren Symmetrie auf mikroskopische Ebene durch Verzerrungen und Fehlstellen des Kristalls gibt.

Eine fehlende Europium-Lumineszenz könnte also sogar als Zeichen eines besonders hochsymmetrischen Gitters ohne Verzerrungen auf Mikroebene gedeutet werden. Um diesen Standpunkt zu verifizieren, wäre eine Untersuchung der Proben mit einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{ex} = 395$ nm angeraten, da bei dieser die unspezifische Anregung des 7F_0 - 5L_6 -Übergangs erfolgt, wodurch das Verbot des 5D_0 - 7F_0 -Übergangs umgangen wird.

Als weitere Variante einer Erklärung für die Differenzen zwischen den spektroskopischen und röntgendiffraktometrischen Ergebnissen könnte die Störung der Kristallstruktur durch die

Europium(III)-Ionen selbst dienen. Da die Dotierung mit 1 % zu gering ist, um im Röntgendiffraktogramm sichtbar zu sein, weist dieses die Gitterstruktur als kubisch aus. Auf spektroskopischer Ebene sind aber aufgrund der höheren Empfindlichkeit diese Störungen durchaus relevant, weshalb mit dieser Methodik die hochsymmetrische kubische Struktur dann nicht mehr detektiert werden kann.

Mit diesen Vorüberlegungen kann nun eine Untersuchung zum Einfluss der Ionenradien für die verschiedenen Proben in Angriff genommen werden. Die im Kapitel ausführlich diskutierte Probe $\text{Ti}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{O}_2:\text{Eu}$ zeigt eine große Größendifferenz des Ti^{4+} -Ions (61 pm) und des Sm^{3+} -Ions (96 pm) und die Ausbildung zahlreicher Europium-Spezies.

Für die Proben $\text{Ti}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{O}_2:\text{Eu}$ und $\text{Ti}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_2:\text{Eu,Er}$ ist der Größenunterschied der matrixbildenden Ionen Ti^{4+} (61 pm) und Yb^{3+} (87 pm) etwas geringer und auch die Vielfalt identifizierbarer Spezies ist deutlich verringert. Außerdem zeigen sich keine Stark-Aufspaltungen in den Emissionsspektren des ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_1$ -Übergangs, da dieser kaum ausgeprägt oder durch Streuung des Anregungslichts überlagert wurde. Aus diesem Grund sind die für das Asymmetrie-Verhältnis berechneten Werte für diese Proben kritisch zu hinterfragen.

Die Probe $\text{Ce}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{O}_2:\text{Eu}$ besitzt keine sichtbare Europium-Lumineszenz. Es zeigt sich hierbei eine große Ähnlichkeit der Ionenradien der beteiligten Ionen Ce^{3+} (101 pm) bzw. Ce^{4+} (87 pm) und Sm^{3+} (96 pm). Unter Berücksichtigung der zuvor getroffenen Annahmen zur nicht vorhandenen Anregbarkeit des ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_0$ -Übergangs hochsymmetrischer Proben, könnte hier aufgrund dessen auf eine besonders hohe Symmetrie des Kristall-Gitters geschlossen werden. Das Röntgendiffraktogramm weist hierbei auf eine kubische Symmetrie hin, was diese Argumentation unterstreichen würde.

Ein früherer Vergleich verschiedener Mischoxide ergab, dass für CeO_2 und $\text{SmO}_{1.5}$ sowie für CeO_2 und $\text{GdO}_{1.5}$ gleichermaßen eine Mischbarkeit gegeben ist. Während die Gitterkonstanten von CeO_2 und $\text{GdO}_{1.5}$ sehr gut übereinstimmen, so ist die Gitterkonstante von $\text{SmO}_{1.5}$ etwas größer als die von CeO_2 .^[64] Dies könnte den Unterschied des Lumineszenzverhaltens in den objektiv recht ähnlichen Proben $\text{Ce}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{O}_2:\text{Eu}$ und $\text{Ce}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{O}_2:\text{Eu}$ ebenso erklären.

4.1.4. Aufkonversionseigenschaften von Ceroxid und verwandten Mischoxiden

Die Untersuchung von Materialien mit aufkonvertierenden Eigenschaften ist Gegenstand aktueller Forschung, da diese Methode ein großes Potential für Bioanwendungen bietet.

Das dabei verwendete NIR-Licht im Wellenlängenbereich von 780 nm bis 3 μm besitzt eine hohe Eindringtiefe in lebendes Gewebe bei gleichzeitiger deutlich geringerer schädlicher Wirkung auf das Gewebe als Licht anderer Wellenlängen. Auf dieser Basis sind mithilfe von aufkonvertierenden Nanopartikeln (kurz: UCNP, aus dem Englischen für *up-converting nanoparticles*) biosensorische Anwendungen, wie das gezielte Markieren von Krebszellen mit aufkonvertierenden Nanopartikeln, genauso denkbar wie nanomedizinische Ansätze als *drug delivery* Systeme.^[65] Auch die in dieser Arbeit zum Vorbild genommenen Ceroxide konnten als modifizierte UCNPs schon ihr Potential in der Vernichtung von Krebszellen zeigen.^[66]

Zur Einführung einer zusätzlichen Funktionalität in das untersuchte System der Ceroxide und verwandten Mischoxide wurden äquivalente Proben mit aufkonvertierenden Eigenschaften hergestellt und analysiert. Dazu wurden Ytterbium- und Erbium-Ionen in definierten Anteilen, die in vorherigen Untersuchungen^{[67][68]} ermittelt wurden, in das Gitter der Nanopartikel integriert.

Theoretische Grundlagen

Die Aufkonversion ist ein sequenzieller Prozess unter Beteiligung von zwei oder mehr Photonen, bei dem aus der Anregung mit NIR-Licht eine Emission im Bereich des sichtbaren Lichts resultiert. Dieser Vorgang kann verschiedenen Mechanismen folgen^[67], wobei für die in dieser Arbeit untersuchten Materialien lediglich der anhand des Schemas in Abb. 24 erklärte Mechanismus des Energietransfers von Interesse ist.

Das auf den Nanopartikel treffende NIR-Licht wird vom Ytterbium-Ion (als Sensibilisator) absorbiert. Daraufhin wird ein Energietransfer zum Erbium-Ion (als Aktivator) induziert, woraus die Emission von rotem und grünem Licht resultiert. Die Farbe der Emission ist von den Dotanden abhängig, wodurch das System durch den Einbau anderer Lanthanoide noch weiter modifiziert werden kann.

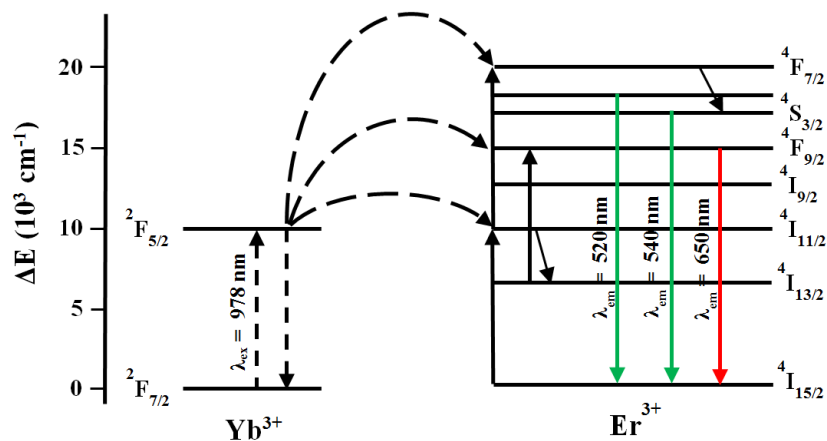


Abb. 24: Energietransfer-Mechanismus der Aufkonversion ^[67]: Das NIR-Licht wird vom Ytterbium-Ion absorbiert und dadurch ein Energietransfer zum Erbium-Ion induziert, woraus die Emission von rotem und grünem Licht resultiert.

Der Prozess der Aufkonversion kann dabei nur erfolgreich sein, wenn die Abstände zwischen den einzelnen Energieniveaus von Ytterbium- und Erbium-Ion hinreichend übereinstimmen. Die im Falle nicht exakter Übereinstimmung vorhandene Energiedifferenz wird über die Phononenergie des die Ionen umgebenden Gitters ausgeglichen. Daraus erschließt sich auch die vorhandene Abhängigkeit der Aufkonversionseigenschaften vom Wirtsgitter und dessen Struktur.^[67]

Die am häufigsten verwendeten Gitter für die Untersuchung der Aufkonversion sind Natrium-Yttrium-Fluorit-Gitter (NaYF₄) und Abwandlungen davon.^[67] Die Erforschung der Aufkonversion in oxydischen Gittern erfolgt in wesentlich geringerem Maße, konnte aber bereits als funktionierend nachgewiesen werden^{[69][70]}. Für die Aufkonversion im Ceroxid-Gitter gibt es kaum und für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Mischoxid-Gitter keine direkt vergleichbaren Referenzen, da auch Unterschiede in Partikelgröße und -form einen Einfluss haben können. Es werden daher für Vergleiche möglichst ähnliche Materialien herangezogen.

Eine typische Schwierigkeit bei der Konstruktion aufkonvertierender Materialien ist das Auftreten von strahlungsloser Relaxation, was sich auf die Intensität des Aufkonversionssignals mindernd auswirkt. Aufgrund der besonders hohen Oberfläche hat sich dieses Problem bei Nanopartikeln noch weiter verstärkt. Auch die generelle Zusammensetzung der Proben ist dieser Problemstellung untergeordnet: Da aufgrund des Paritätsverbots der f-f-Übergänge die Absorption nicht sehr intensiv ist, wäre eine

Verbesserung der Lumineszenz durch eine Erhöhung des Anteils an Aktivator-Ionen durchaus zu vermuten. Da eine höhere Menge an Aktivator jedoch zum verstärkten Auftreten von strahlungsloser Relaxation führt, ist dieses Vorgehen nicht angeraten. Weiterhin wird die strahlungslose Relaxation durch Störungen im Kristallgitter begünstigt.^[67] In diesem Zusammenhang zeigt sich auch die Verbindung zur Verwendung von Europium als spektroskopische Sonde, das sich aufgrund der hohen Umgebungssensitivität der Lumineszenz sehr gut für die Untersuchung ebensolcher Störstellen eignet und auf diese Weise zu einer weiteren Optimierung der Materialien beitragen könnte.

Untersuchungen der Mischoxid-Nanopartikel

In Abb. 25 sind die als Ergebnis einer Aufkonversion entstandenen Spektren der mit Ytterbium und Erbium dotierten Proben des Ceroxids, Zirkoniumoxids und Titanoxids ohne weitere Temperaturbehandlung dargestellt. Dabei sind in Abb. 25 (links) die Emissionsspektren für den so genannten „grünen“ Spektralbereich mit den Übergängen $^2H_{11/2}-^4I_{15/2}$ (im Bereich von 515 nm bis 535 nm) und $^4S_{3/2}-^4I_{15/2}$ (im Bereich von 535 nm bis 575 nm) gezeigt, während in Abb. 25 (rechts) die Emissionsspektren für den so genannten „roten“ Spektralbereich mit dem Übergang $^4F_{9/2}-^4I_{15/2}$ (im Bereich von 635 nm bis 700 nm) gezeigt sind.^[55] Es ist zu beachten, dass die Signale des grünen Spektralbereichs für die Proben ohne Temperaturbehandlung von signifikant geringerer Intensität sind als die des roten Spektralbereichs, was in der Darstellung zur Verbesserung der Übersicht aber vernachlässigt werden soll. Eine gemeinsame Aufnahme beider Spektralbereiche ist aufgrund des verwendeten Gitters nicht möglich. Eine Berechnung des Verhältnisses der Intensitäten aller Signale im roten und grünen Spektralbereich wird in Tab. 20 vorgenommen.

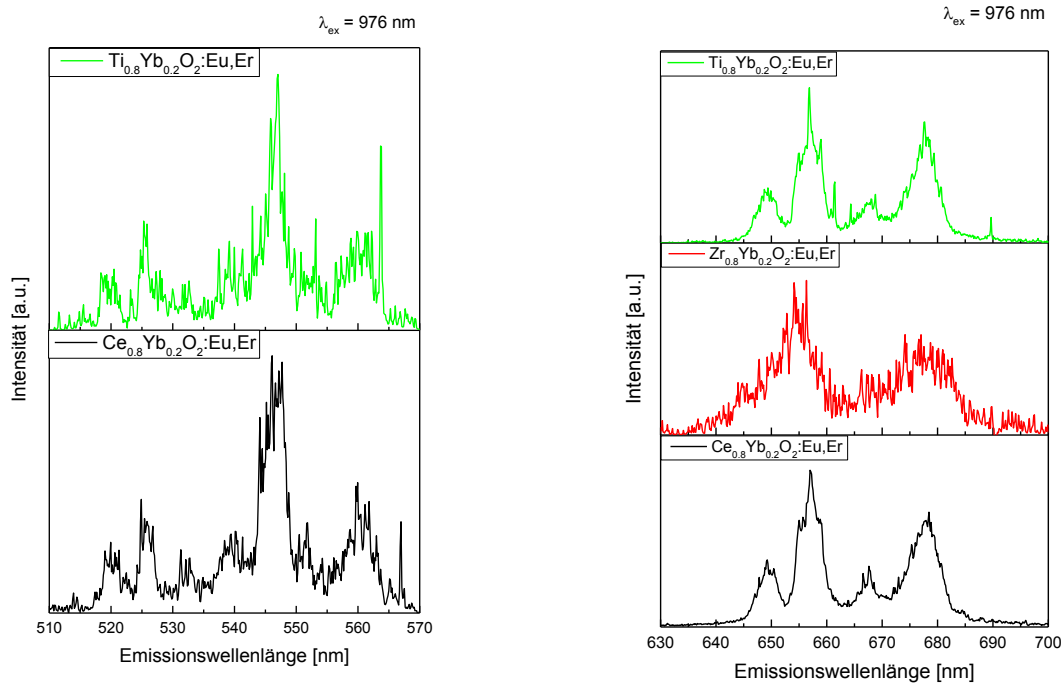


Abb. 25: Emissionsspektren der Proben $\text{Ce}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_2:\text{Eu,Er}$, $\text{Zr}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_2:\text{Eu,Er}$ und $\text{Ti}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_2:\text{Eu,Er}$ des grünen Spektralbereichs (links) und des roten Spektralbereichs (rechts) als Ergebnis einer Aufkonversion mit $\lambda_{\text{ex}} = 976 \text{ nm}$. (keine Temperaturbehandlung)

Generell ist erkennbar, dass die Spektren im roten Spektralbereich ein sichtbar besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis besitzen, was aus den unterschiedlichen Absolut-Intensitäten beider Bereiche resultiert. Für die Probe $\text{Zr}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_2:\text{Eu,Er}$ besitzt das Spektrum im roten Spektralbereich ein sehr schlechtes Signal-zu-Rausch-Verhältnis und im grünen Spektralbereich konnte überhaupt keine Aufkonversion detektiert werden. Die Proben $\text{Ce}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_2:\text{Eu,Er}$ und $\text{Ti}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_2:\text{Eu,Er}$ sind hinsichtlich der Spektren vergleichbar. In Bezug auf die zuvor untersuchte Europium-Lumineszenz sind geringe Unterschiede feststellbar, da die Probe $\text{Ce}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_2:\text{Eu,Er}$ lediglich eine detektierbare Stark-Aufspaltung im ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_1$ -Übergang besitzt, während die Proben $\text{Zr}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_2:\text{Eu,Er}$ und $\text{Ti}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_2:\text{Eu,Er}$ eine deutliche dreifache Stark-Aufspaltung zeigen. In Bezug auf die Lage und Anzahl der ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_0$ -Übergänge unterscheiden sich die Proben ohne Temperaturbehandlung kaum und auch in der röntgendiffraktometrischen Untersuchung stellen sich alle gleichermaßen amorph dar.

Die Darstellung der entsprechenden Emissionsspektren nach einer Temperaturbehandlung bei $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ist für den grünen Spektralbereich in Abb. 26 (links) und für den roten Spektralbereich in Abb. 26 (rechts) zu finden.

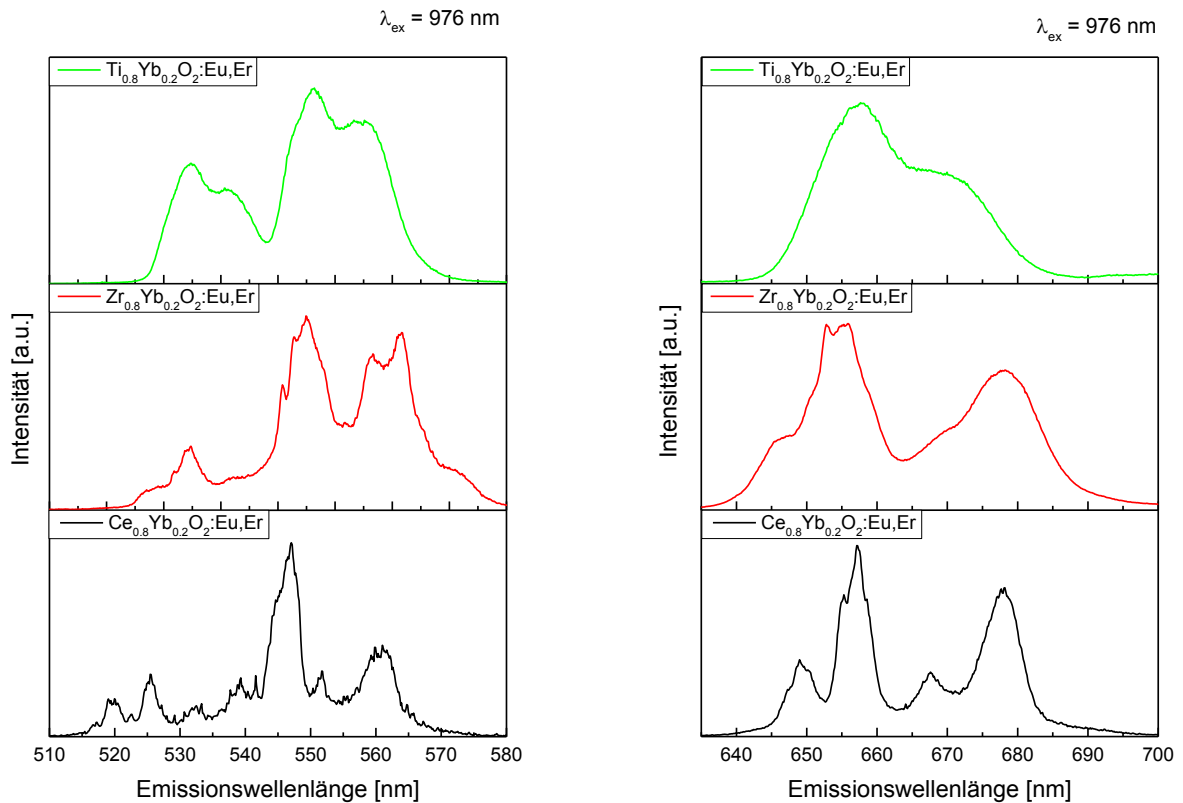


Abb. 26: Emissionsspektren der Proben $Ce_{0.8}Yb_{0.2}O_2:Eu,Er$, $Zr_{0.8}Yb_{0.2}O_2:Eu,Er$ und $Ti_{0.8}Yb_{0.2}O_2:Eu,Er$ des grünen Spektralbereichs (links) und des roten Spektralbereichs (rechts) als Ergebnis einer Aufkonversion mit $\lambda_{ex} = 976 \text{ nm}$. (Temperaturbehandlung: $500 \text{ }^\circ\text{C}$)

Auffallend ist, dass die Probe $Ce_{0.8}Yb_{0.2}O_2:Eu,Er$ in beiden Spektralbereichen eine Vielzahl von Banden zeigt, die als Stark-Aufspaltungen der jeweiligen Übergänge gedeutet werden können. Die Probe $Zr_{0.8}Yb_{0.2}O_2:Eu,Er$ zeigt weniger Aufspaltungen und auch die Intensitätsverhältnisse der Banden stellen sich deutlich anders dar. Die Spektren der Probe $Ti_{0.8}Yb_{0.2}O_2:Eu,Er$ zeigen kaum Aufspaltungen, sondern sehr breite Banden. Die röntgendiffraktometrische Untersuchung deutet darauf hin, dass die Probe $Ti_{0.8}Yb_{0.2}O_2:Eu,Er$ nach einer Temperaturbehandlung bei $500 \text{ }^\circ\text{C}$ noch sehr wenige kristalline Anteile besitzt. Dem Röntgendiffraktogramm der Probe $Zr_{0.8}Yb_{0.2}O_2:Eu,Er$ konnte eine Referenz hexagonaler Kristallstruktur zugeordnet werden und der Probe $Ce_{0.8}Yb_{0.2}O_2:Eu,Er$ eine Referenz kubischer Kristallstruktur. Folgend der in Kapitel 2.2 beschriebenen Hierarchie der Kristallsymmetrien kann also für $Ce_{0.8}Yb_{0.2}O_2:Eu,Er$ die höchste Symmetrie angenommen werden.

In Bezug auf die spektroskopischen Messungen mit Europium als Sonde zeigen die ${}^5D_0-{}^7F_0$ -Übergänge von $Zr_{0.8}Yb_{0.2}O_2:Eu,Er$ und $Ti_{0.8}Yb_{0.2}O_2:Eu,Er$ kaum Unterschiede, sondern eine

erkennbare dreifache Aufspaltung, während für den 5D_0 - 7F_1 -Übergang von $Ce_{0.8}Yb_{0.2}O_2:Eu,Er$ keine Aufspaltung detektierbar ist. Dies kann auch ein Zeichen für die nicht vorhandene Anregbarkeit des 5D_0 - 7F_0 -Übergangs aufgrund der hohen Symmetrie sein, welche auf der makroskopischen Ebene durch die röntgendiffraktometrischen Messungen gezeigt wurde.

In Abb. 27 sind die Emissionsspektren nach einer Temperaturbehandlung bei 1000 °C für den grünen Spektralbereich (links) und für den roten Spektralbereich (rechts) aufgetragen.

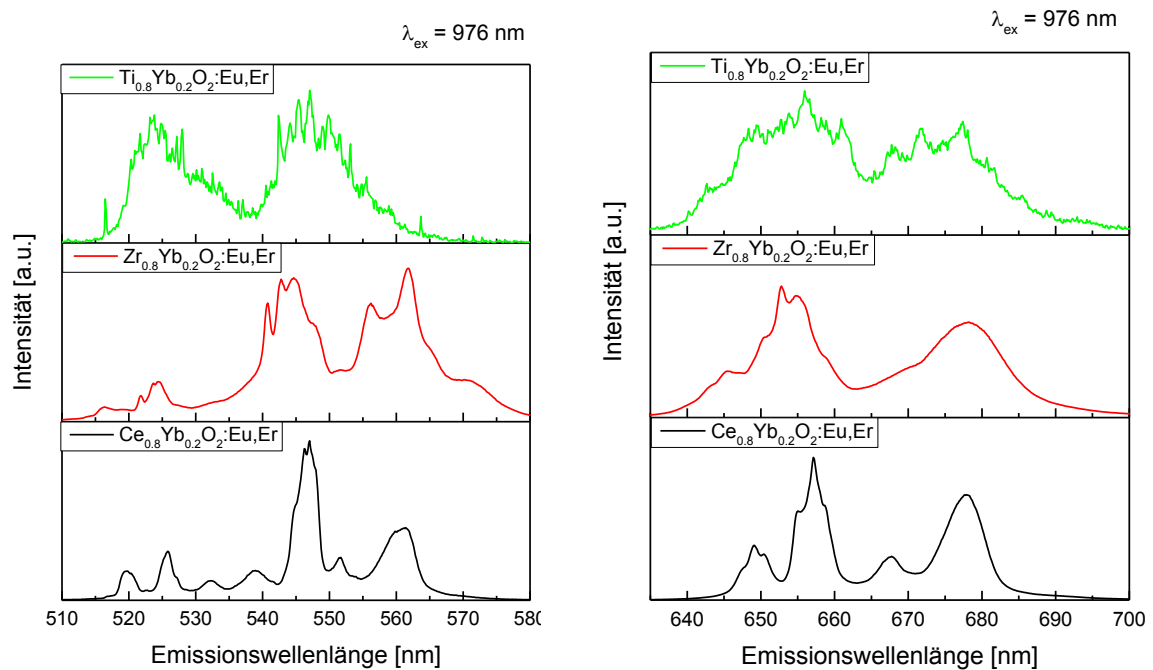


Abb. 27: Emissionsspektren der Proben $Ce_{0.8}Yb_{0.2}O_2:Eu,Er$, $Zr_{0.8}Yb_{0.2}O_2:Eu,Er$ und $Ti_{0.8}Yb_{0.2}O_2:Eu,Er$ des grünen Spektralbereichs (links) und des roten Spektralbereichs (rechts) als Ergebnis einer Aufkonversion mit $\lambda_{ex} = 976 \text{ nm}$. (Temperaturbehandlung: 1000 °C)

Während die Probe $Ce_{0.8}Yb_{0.2}O_2:Eu,Er$ für beide Spektralbereiche deutliche Signale mit den entsprechenden Stark-Aufspaltungen der Übergänge zeigt, sind diese für Probe $Zr_{0.8}Yb_{0.2}O_2:Eu,Er$ zwar auch vorhanden, jedoch mit veränderten Intensitäten und Lagen der Signale. Für die Probe $Ti_{0.8}Yb_{0.2}O_2:Eu,Er$ kann nur ein Aufkonversionssignal von sehr geringer Qualität festgestellt werden. Diese Probe fiel durch eine dunkle Verfärbung nach der Messung auf, die auch mit frischer Probe reproduziert werden konnte. Offenbar ist hier eine verstärkte Empfindlichkeit gegenüber der Laserstrahlung bei 976 nm vorhanden. Eine in diesem Zusammenhang durchgeführte Auswertung einer Stabilitätsmessung ist in Abb. 73 im Anhang zu finden. Diese zeigt deutlich, dass innerhalb von drei Messungen die absolute Intensität der

Lumineszenz um die Hälfte abnimmt. Da die Proben zuvor einer Temperaturbehandlung bei 1000 °C unterzogen wurden, kann eine eventuell stattfindende Zersetzung von organischen Liganden durch die Laserstrahlung hier ausgeschlossen werden. Zur Ermittlung der Ursache dieses Verhaltens sind weitere Untersuchungen notwendig.

Da die Aufkonversion auch eine hohe Abhängigkeit von der Intensität des eingestrahlt Lichts besitzt, sollte nicht unerwähnt bleiben, dass die Laserintensität im Falle der Ceroxid-basierten Probe am höchsten war. Dies erklärt das verbesserte Signal-Rausch-Verhältnis einiger Spektren, aber nicht die anderen Unterschiede hinsichtlich der spektralen Signatur. Eine weitere Messung der Aufkonversionseigenschaften in Abhängigkeit von der Laserleistung sollte Bestandteil zukünftiger Untersuchungen sein. Die verwendeten Messparameter sind in Tab. 44 im Anhang zusammengestellt.

Weil die Proben neben dem für die Aufkonversion notwendigen Sensibilisator in Form von Ytterbium(III)-Ionen und dem Aktivator in Form von Erbium(III)-Ionen auch Europium(III)-Ionen als strukturelle Sonde enthalten, ist es durchaus vorstellbar, dass die beobachtete Lumineszenz auch Signale von Europium enthält. Hierbei sind der bei 525 nm beobachtbare ${}^7F_0-{}^5D_1$ -Übergang und der bei 535 nm beobachtbare ${}^7F_1-{}^5D_1$ -Übergang^[71] als relevant zu betrachten. Obwohl Europium(III)-Ionen keine direkte Anregbarkeit bei 976 nm besitzen, so ist es doch denkbar, dass eine Anregung des 5D_2 -Zustandes (mit anschließender Relaxation in den 5D_1 -Zustand) mithilfe der Ytterbium(III)-Ionen auftritt.^[24] Hierbei würde es dann aber lediglich zu einer Überlagerung des ${}^2H_{11/2}-{}^4I_{15/2}$ -Übergangs kommen, die Übergänge ${}^4S_{3/2}-{}^4I_{15/2}$ und ${}^4F_{9/2}-{}^4I_{15/2}$ wären nicht beeinflusst, wodurch auch das generelle Auftreten einer Aufkonversion nicht infrage gestellt werden muss.

Zur weiteren Bewertung der Proben hinsichtlich ihrer Aufkonversionseigenschaften soll auch kurz auf die Unterschiede zum am häufigsten für die Aufkonversion verwendeten Lanthanoid(III)fluorid-Gitter eingegangen werden. Der typischste Vertreter ist dabei das NaYF_4 . Bei dessen Auftreten in einer hexagonalen Kristallstruktur zeigt es die höchste Effizienz in der Lumineszenz (insbesondere für die Emission im grünen Spektralbereich), weswegen ein wichtiger Teil der Forschung die Optimierung der Synthesen hinsichtlich der Kristallstruktur darstellt.^[67] In Bezug auf die in dieser Arbeit untersuchten Proben ergibt die röntgendiffraktometrische Untersuchung für alle Proben nach einer Temperaturbehandlung

bei 1000 °C das Vorhandensein einer kubischen Kristallstruktur und zusätzliche Anteile einer tetragonalen Struktur für die Proben $Zr_{0.8}Yb_{0.2}O_2:Eu,Er$ und $Ti_{0.8}Yb_{0.2}O_2:Eu,Er$. Als einzige Probe besitzt $Zr_{0.8}Yb_{0.2}O_2:Eu,Er$ nach einer Temperaturbehandlung bei 500 °C eine hexagonale Kristallstruktur, wodurch aber keine herausragenden Aufkonversionseigenschaften für diese Probe erreicht werden. Die besonders intensive Lumineszenz der Ionen im hexagonalen $NaYF_4$ -Gitter resultiert aus der Wechselwirkung der Dotanden auf zwei verschiedenen Gitterplätzen^[67]. Da die hier verwendeten Proben durch die Mischung von Metalloxiden und Dotierungen ebenfalls komplexe Kristallstrukturen vorweisen, sollte deren Potenzial in weitergehenden Forschungen noch evaluiert und überprüft werden, ob eine hexagonale Struktur auch für die Aufkonversion in oxydischen Nanopartikeln förderlich ist. Die Phononenenergie des $NaYF_4$ -Gitter ist mit 300 cm^{-1} geringer als die für Metalloxid-Gitter mit rund 500 cm^{-1} (und konkret für das Ceroxid-Gitter^[72] mit 465 cm^{-1}), wobei letztere aber eine höhere chemische Stabilität besitzen^[67], was je nach Anwendungsgebiet entscheidend sein kann.

Im Folgenden soll noch ein Vergleich der Rot-Grün-Verhältnisse der verschiedenen Gitter aufgeführt werden. Dieses ergibt sich als Quotient der aufsummierten Intensitäten der grünen Banden und der roten Banden. Da die Vergleichbarkeit der absoluten Intensitäten nicht gegeben ist, bietet dieser Wert dahingehend eine Ausweichmöglichkeit, da sich Einflüsse aufgrund unterschiedlicher Messparameter zwischen den Proben entsprechend relativieren. Da die einzelnen Spektren bei unterschiedlichen Verstärkungsfaktoren (*Gain*) aufgenommen wurden, wurden die Werte zur Vermeidung fehlerhafter Einflüsse auf die Ergebnisse dahingehend normiert.

Die berechneten Werte für die Proben $Ce_{0.8}Yb_{0.2}O_2:Eu,Er$, $Zr_{0.8}Yb_{0.2}O_2:Eu,Er$ und $Ti_{0.8}Yb_{0.2}O_2:Eu,Er$ in allen Temperaturbehandlungen sind in Tab. 17 zusammengestellt.

Tab. 17: Zusammenstellung der berechneten Rot-Grün-Verhältnisse.

Formel	Temperaturbehandlung	Rot-Grün-Verhältnis
Ce _{0.8} Yb _{0.2} O ₂ :Eu,Er	ohne	15.00
	500 °C	4.26
	1000 °C	0.55
Zr _{0.8} Yb _{0.2} O ₂ :Eu,Er	ohne	-
	500 °C	2.38
	1000 °C	9.24
Ti _{0.8} Yb _{0.2} O ₂ :Eu,Er	ohne	10.93
	500 °C	0.82
	1000 °C	3.06

Ein Vergleich mit anderen Untersuchungen zur Aufkonversion in Ceroxid-basierten Gittern zeigt auf den ersten Blick widersprüchliche Ergebnisse hinsichtlich des Verhältnisses zwischen dem grünen und dem roten Spektralbereich.

Die hier gezeigten Proben weisen analog zu Referenzmaterialien aus einem NaYF₄-Gitter^[67] für die Proben ohne Temperaturbehandlung und nach einer Temperaturbehandlung bei 500 °C eine höhere Intensität für die Lumineszenz im roten Spektralbereich auf. Für die Partikel nach einer Temperaturbehandlung bei 1000 °C ist die Lumineszenz im grünen Spektralbereich intensiver. Dies widerspricht den Untersuchungen von Wu *et al.*^[72], wonach sowohl für Proben ohne Temperaturbehandlung als auch für Proben nach einer Temperaturbehandlung bei 950 °C eine höhere Intensität der Lumineszenz im grünen Bereich beobachtet werden konnte.

Die Ergebnisse von Wang *et al.*^[73] ergeben eine höhere Intensität für die Lumineszenz im roten Spektralbereich nach einer Temperaturbehandlung bei 700 °C. Dies kann durchaus mit den hier dokumentierten Beobachtungen im Einklang stehen, da diese Temperatur genau zwischen den getätigten Temperaturbehandlungen liegt und daher unklar ist, nach welcher Temperaturbehandlung sich die Veränderung in den Lumineszenzintensitäten vollzieht.

Die Unterschiede können aus den unterschiedlichen Synthesen und den unterschiedlichen Partikelzusammensetzungen entstehen: Während Wu *et al.* eine Polystyrol-Struktur als Vorlage verwenden, in der die Partikelbildung erfolgt, so wendeten Wang *et al.* eine Solvothermalsynthese bei erhöhten Temperaturen an. Nach Wu *et al.* wurden sowohl die Ytterbium-Ionen als auch die Erbium-Ionen mit einem Anteil von 10 % in das Ceroxid-Gitter

eingebaut, während die Partikelzusammensetzung von Wang *et al.* sehr genau der in dieser Arbeit verwendeten entspricht. Alle beschriebenen Spektren sind in Abb. 74 im Anhang gezeigt.

Das Spektrum der Probe mit NaYF₄-Gitter entstammt einer Messung der Nanopartikel in Ethanol, während die Spektren der Proben mit CeO₂-Gitter vom Feststoff aufgenommen wurden. Diese zeigen daher eine klare Aufspaltung der Signale, die auch mit denen der Probe Ce_{0.8}Yb_{0.2}O₂:Eu,Er vergleichbar sind.

Im Gegensatz zur Probe Ce_{0.8}Yb_{0.2}O₂:Eu,Er wird die Lumineszenz im roten Spektralbereich für die Probe Zr_{0.8}Yb_{0.2}O₂:Eu,Er mit der Temperaturbehandlung intensiver, was mit den bereits erwähnten verschiedenen Kristallstrukturen beider Proben in Zusammenhang stehen könnte.

Zusammengefasst lässt sich feststellen, dass in allen untersuchten Matrices eine grundlegende Aufkonversion beobachtet werden kann. Während bei der Titanoxid-basierten Probe aufgrund einer Empfindlichkeit auf das IR-Licht davon auszugehen ist, dass diese für die Aufkonversion nicht gut geeignet ist, so zeigen die Zirkoniumoxid-basierte Probe und die Ceroxid-basierte Probe deutliche Aufkonversionssignale. Die Probe Ce_{0.8}Yb_{0.2}O₂:Eu,Er zeigt diese auch ohne Temperaturbehandlung und kann deswegen als vielversprechendste der drei untersuchten Proben angesehen werden. Ein Zusammenhang mit der Ähnlichkeit der Ionenradien von Ce⁴⁺, Yb³⁺ und Er³⁺ laut Tab. 4 ist dabei durchaus nicht auszuschließen.^{[72][74]} Für eine weitere Untersuchung der Probe Ti_{0.8}Yb_{0.2}O₂:Eu,Er könnte sich eine Messung der Aufkonversion unter Inertgas (statt wie bisher unter Raumluft) als zielführend erweisen.

Zu den beschriebenen Potentialen in der Anwendung von Ceroxid-Nanopartikeln in der Biosensorik fügt die Aufkonversion noch eine weitere Funktionalität hinzu. Auf diese Weise könnte die Emission von Licht im sichtbaren Bereich, welches durch die Einwirkung von NIR-Licht induziert wurde, als Auslöser photoinduzierter Reaktionen in den Prozessen der Desaktivierung reaktiver Sauerstoffspezies fungieren. Für Prozesse dieser Art werden in der Regel Nanopartikel mit Größen unter 30 nm^[67] benötigt, welche in unserem Fall gegeben sind.

Aufkonversion in Cer-Zirkonium-Mischoxid-Nanopartikeln

In vorherigen Arbeiten^[68] wurde die Eignung von Cer-Zirkonium-Mischoxid-Nanopartikeln für die Aufkonversion untersucht. Hierbei war insbesondere auch der Einfluss der Ytterbium-Dotierung von Interesse. Das Cer-Zirkonium-Verhältnis beträgt ca. 1:4, die genaue

Zusammensetzung der Nanopartikel für die verschiedenen Dotierungen ist Tab. 18 zu entnehmen.^[68] Die Synthese wurde der Beschreibung in Kapitel 3.2.1 folgend durchgeführt.

Tab. 18: Zusammensetzung der Cer-Zirkonium-Mischoxid-Nanopartikel für die verschiedenen Dotierungen mit Ytterbium.^[68]

Formel	Anteile der Matrix-Metalle	Anteil an Ytterbium	Enthaltene Dotanden
AB-D_2%Yb_1%Er	Ce, 19.2 % Zr, 76.9 %	1.9 %	1.0 % Eu 1.0 % Er
AB-D_8%Yb_1%Er	Ce, 18.0 % Zr, 72.1 %	8.0 %	0.9 % Eu 1.0 % Er
AB-D_12%Yb_1%Er	Ce, 17.2 % Zr, 68.6 %	12.4 %	0.9 % Eu 1.0 % Er
AB-D_19%Yb_1%Er	Ce, 15.7 % Zr, 62.7 %	19.8 %	0.8 % Eu 1.0 % Er
AB-D_22%Yb_1%Er	Ce, 15.1 % Zr, 60.5 %	22.6 %	0.8 % Eu 1.0 % Er

In Abb. 28 sind die normierten Lumineszenzspektren für Proben mit verschiedenen Ytterbium-Dotierungen aufgetragen. Ein direkter Vergleich der Intensitäten von grünem und rotem Spektralbereich ist auch hier kritisch zu sehen, da die Aufnahme beider Bereiche ebenfalls getrennt erfolgte. Dennoch ist deutlich, dass die Intensitätsverhältnisse des grünen und roten Spektralbereichs von der Menge der Ytterbium-Dotierung abhängen.

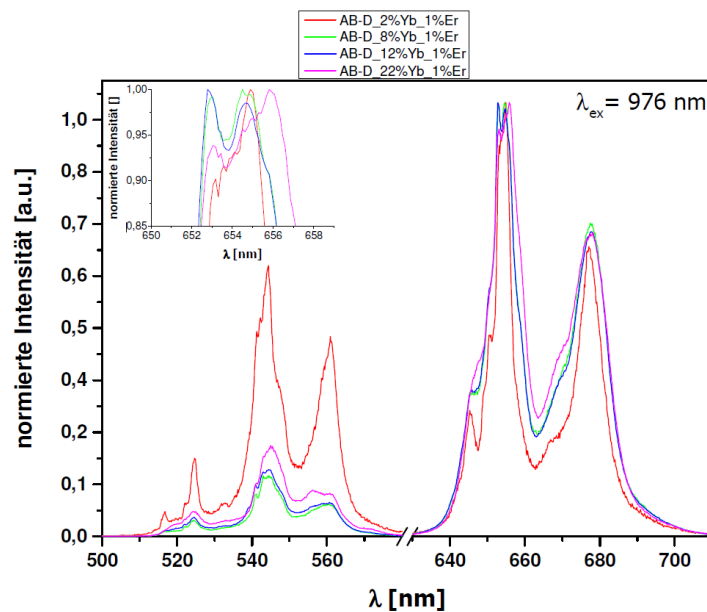


Abb. 28: Normierte Emissionsspektren für Cer-Zirkonium-Mischoxid-Nanopartikeln mit verschiedenen Ytterbium-Dotierungen als Ergebnis einer Aufkonversion mit $\lambda_{ex} = 976$ nm. (Temperaturbehandlung: 500 °C) (entnommen aus [68])

Auffallend ist außerdem, dass sich die einzelnen Aufspaltungen je nach Dotierungsgrad unterschiedlich stark ausbilden. Es wird vermutet, dass der Energietransfer jeweils verstärkt in bestimmte Stark-Niveaus erfolgt, wobei sich die auftretenden Mechanismen in Abhängigkeit von der Ytterbium-Dotierung unterscheiden.^[68]

Im Vergleich mit den Spektren der Probe Ce_{0.8}Yb_{0.2}O₂:Eu,Er in Abb. 26 zeigt sich eine hohe Übereinstimmung hinsichtlich der spektralen Signatur. Zur erweiterten Vergleichbarkeit wurden auch hier für ausgewählte Proben Untersuchungen mittels hochauflösender Europium-Spektroskopie durchgeführt. Die ermittelten Strukturparameter sind in Tab. 19 aufgeführt, die zugehörigen Spektren und Diffraktogramme befinden sich im Anhang in Abb. 75 und Abb. 76. Die Positionen der einzelnen Stark-Aufspaltungen, aus denen die Kristallfeldstärkeparameter berechnet wurden, sind im Anhang in Tab. 37 zu finden.

Tab. 19: Zusammenfassung der ermittelten Strukturparameter für die Cer-Zirkonium-Mischoxid-Nanopartikel mit verschiedenen Ytterbium-Dotierungen nach einer Temperaturbehandlung bei 500 °C. Für die ermittelte Symmetrie wird die Schoenflies-Symbolik verwendet, die Kristallsysteme werden nach der Pearson-Systematik abgekürzt. Die Hinterlegung mit gleichen Farben zeigt eine Ähnlichkeit in den Werten der Kristallfeldstärkeparameter. Die kristallographischen Daten entstammen vorherigen Arbeiten.^[68]

Probe	⁵ D ₀ - ⁷ F ₀ -Übergänge (in nm)	N _v (B _{2q}) (in cm ⁻¹)	R	Kristallsystem, XRD (d _{XRD})	Symmetrie (XRD)	Symmetrie (Spektren)	Kristallsystem (Spektren)
AB-D_2%Yb_1%Er	579.01	1387	3.36	t (6 nm)	D _{4h}	C _{2v} , C _s , C ₂ , C ₁	o, m, a
AB-D_8%Yb_1%Er	578.91	1473	3.31	t (6 nm)	D _{4h}	C _{2v} , C _s , C ₂ , C ₁	o, m, a
AB-D_22%Yb_1%Er	578.80	1473	2.19	t (4 nm)	D _{4h}	C _{2v} , C _s , C ₂ , C ₁	o, m, a

Diese Cer-Zirkonium-Mischoxid-Nanopartikel wurden einer Temperaturbehandlung bei 500 °C unterzogen, weshalb als Vergleich auch insbesondere die Mischoxide ebendieser Temperaturbehandlung hinzugezogen werden sollen. Die entsprechenden Vergleichswerte sind in Tab. 13 zu finden.

Die Cer-Zirkonium-Mischoxid-Nanopartikel weisen eine tetragonale Kristallstruktur auf. Dies war für das gegebene Cer-Zirkonium-Verhältnis auf Basis früherer Arbeiten^{[30][39]} erwartet und entspricht auch der Kristallstruktur der vergleichbaren Probe Zr_{0.8}Yb_{0.2}O₂:Eu, Er. In Relation zur Probe Ce_{0.8}Yb_{0.2}O₂:Eu, Er kann der ⁵D₀-⁷F₁-Übergang hinsichtlich der Stark-Aufspaltungen

besser aufgelöst werden, das spektrale Verhalten entspricht eher dem der Probe $Zr_{0.8}Yb_{0.2}O_2:Eu, Er$. Die Kristallfeldstärkeparameter und die Lagen der $^5D_0-^7F_0$ -Übergänge entsprechen ebenfalls annähernd denen der Probe $Zr_{0.8}Yb_{0.2}O_2:Eu, Er$.

Für die Probe AB-D_22%Yb_1%Er ist der Wert des Asymmetrie-Verhältnisses R etwas geringer als für die anderen beiden Proben, was auf eine etwas höhere Symmetrie hindeuten könnte. Im Vergleich dazu besitzt die vergleichbare Probe $Ce_{0.8}Yb_{0.2}O_2:Eu, Er$ mit 1.20 ein noch geringeres Asymmetrie-Verhältnis. Das Asymmetrie-Verhältnis der Probe $Zr_{0.8}Yb_{0.2}O_2:Eu, Er$ liegt im Bereich der drei betrachteten Proben der Cer-Zirkonium-Mischoxid-Nanopartikel, während die vergleichbare Probe $Ti_{0.8}Yb_{0.2}O_2:Eu, Er$ mit 5.57 ein sehr hohes Asymmetrie-Verhältnis besitzt. Dies kann auf eine geringe Symmetrie hindeuten und somit die ungenügende Leistungsfähigkeit bezüglich der Aufkonversion erklären.

Die Rot-Grün-Verhältnisse der Cer-Zirkonium-Mischoxid-Nanopartikel nach einer Temperaturbehandlung bei 500 °C sind in Tab. 20 zusammengestellt.

Tab. 20: Zusammenstellung der berechneten Rot-Grün-Verhältnisse. Die Rohdaten für die Cer-Zirkonium-Mischoxid-Nanopartikel entstammen vorherigen Arbeiten.^[68]

Formel	Temperaturbehandlung	Rot-Grün-Verhältnis
AB-D_2%Yb_1%Er	500 °C	1.91
AB-D_8%Yb_1%Er	500 °C	8.87
AB-D_22%Yb_1%Er	500 °C	3.79

Es ist deutlich, dass die Menge an Ytterbium-Dotierung einen Einfluss auf die Verhältnisse der Signalintensitäten besitzt. Generell besitzt die Lumineszenz im roten Spektralbereich aber bei allen Proben eine höhere Intensität.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass grundsätzlich sowohl Ceroxid-Nanopartikel als auch Cer-Zirkonium-Mischoxid-Nanopartikel eine gute Eignung für Aufkonversionsprozesse aufweisen. Ein Unterschied in den auftretenden Energietransfermechanismen kann dabei nicht ausgeschlossen werden und müsste anwendungsspezifisch weitergehend untersucht werden. Dazu sollte eine Messung der Abhängigkeit der Aufkonversion von der Leistung des eingestrahlten Lichts erfolgen.

4.1.5. Katalytische Grundcharakterisierung der Mischoxid-Proben

Aufgrund des besonderen Aufbaus der dotierten Mischoxide mit Sauerstofffehlstellen innerhalb des Kristallgitters weisen diese ein großes katalytisches Potenzial auf. Für das Grundmaterial Ceroxid sowie für das Cer-Zirkonium-Mischoxid wurden bereits zahllose Untersuchungen und Anwendungen veröffentlicht.^{[6][36][37][75–78]}

Grundlegend ist hierbei die Möglichkeit des Sauerstofftransports bzw. die Sauerstoffleitfähigkeit. Die Fehlstellen bilden sich durch die Dotierung mit Europium und den generellen Aufbau des Gitters aus drei- und vierwertigen Metalloxiden aus. Während grundlegende Untersuchungen zur Position der Fehlstellen bereits in den vorhergehenden Kapiteln dargestellt wurden, sollen an dieser Stelle ganz praktisch erste Ergebnisse der katalytischen Charakterisierung der Mischoxid-Proben aufgezeigt werden.

Die Proben wurden mit der Methode der Temperatur-programmierten Reduktion (TPR) untersucht. Dabei wird die jeweilige Probe aufgeheizt und währenddessen einem reduzierenden Gasgemisch (z.B. Wasserstoff mit Argon als Trägergas) ausgesetzt. Mithilfe eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors (WLD, engl. TCD für *thermal conductivity detector*) werden dann die Änderungen in der Zusammensetzung des Gasgemisches erfasst. Daraus kann der Verbrauch von Wasserstoff bei der jeweiligen Temperatur und somit eine stattgefundene Reduktion bzw. die Freisetzung von Sauerstoff geschlossen werden.^[79] Das Auftreten mehrerer Maxima deutet also auf verschiedene Arten von Sauerstoff, die die Probe enthält, hin.

Eine Untersuchung mittels Temperatur-programmierter Oxidation (TPO), bei der die Probe während des Aufheizens einem oxidierenden Gasgemisch (z.B. Sauerstoff mit Helium als Trägergas) ausgesetzt ist, wurde für diese Proben nicht durchgeführt.

Während sich für spektroskopische Messungen die Proben mit einer Temperaturbehandlung bei 1000 °C oftmals als vorteilhaft präsentieren, so werden bei katalytischen Untersuchungen

Proben ohne Temperaturbehandlung aufgrund ihrer größeren Oberfläche bevorzugt und daher auch hier untersucht.^a

In Abb. 29 sind die Ergebnisse für die Proben, die auf einer Ceroxid-Matrix basieren, gegenübergestellt. Die Proben $\text{Ce}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{O}_2:\text{Eu}$, $\text{Ce}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{O}_2:\text{Eu}$ und $\text{Ce}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_2:\text{Eu,Er}$ zeigen ein ähnliches Verhalten mit einem Reduktionssignal bei etwas über 400 °C. Die Probe $\text{Ce}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{O}_2:\text{Eu}$ zeigt ihr einziges Reduktionssignal bei über 800 °C. Beim Vergleich der Proben hinsichtlich der zuvor bestimmten Strukturparameter lässt sich feststellen, dass alle auf einer Ceroxid-Matrix basierenden Proben nach einer Temperaturbehandlung bei 1000 °C hochkristallin sind und eine kubische Struktur ausbilden. Spektroskopisch zeigen die Proben $\text{Ce}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{O}_2:\text{Eu}$, $\text{Ce}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{O}_2:\text{Eu}$ und $\text{Ce}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_2:\text{Eu,Er}$ nach einer Temperaturbehandlung bei 1000 °C für den $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_1$ -Übergang keine Stark-Aufspaltungen und das Signal wirkt eher verrauscht. Für die Probe $\text{Ce}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{O}_2:\text{Eu}$ ist die spektroskopische Untersuchung jedoch gut geglückt und wurde in Kapitel 4.1.1 ausführlich diskutiert. Ein Zusammenhang könnte also dahingehend geschlussfolgert werden, dass das Kristallgitter der Probe $\text{Ce}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{O}_2:\text{Eu}$ besser geordnet ist, wodurch eine Reduktion erst bei über 800 °C erfolgen kann. Im Gegensatz dazu weisen die übrigen Ceroxid-basierenden Proben weniger Ordnung im Kristallgitter auf, wodurch eine Reduktion schon bei etwas über 400 °C erfolgen kann und sich auch die Gitterplätze der Europium-Ionen viel weniger definiert darstellen, was in der fehlenden Sichtbarkeit von Stark-Aufspaltungen für den hoch umgebungssensitiven $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_1$ -Übergang resultiert. Da die Sauerstoffmobilität im Falle ungeordneter Fehlstellen größer ist^[37], kann die Probe $\text{Ce}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{O}_2:\text{Eu}$ dahingehend als weniger geeignet eingeordnet werden.

^a Die TPR-Messungen wurden von Dra. Pili Yeste (Universidad de Cádiz, AG Prof. Dr. Miguel Cauqui) zur Verfügung gestellt.

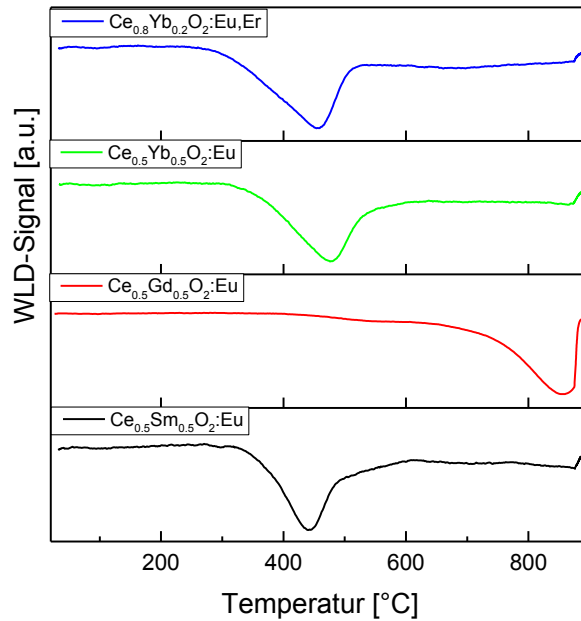


Abb. 29: TPR-Kurven der Materialien, die auf einer Ceroxid-Matrix basieren.

In früheren Untersuchungen^[37] zeigten sich die TPR-Signale einer reinen Ceroxid-Probe bei 575 °C und 775 °C und die einer mit Europium dotierten Ceroxid-Probe bei ca. 500 °C. Bei einer Probe der Zusammensetzung $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2:\text{Eu}$ konnte das Reduktionssignal bei 690 °C, bei einer Probe der Zusammensetzung $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2:\text{Eu}$ bei 590 °C und bei einer Probe der Zusammensetzung $\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_2:\text{Eu}$ sogar bei dem sehr geringen Wert von 125 °C gefunden werden.^[6]

Die Reduktionssignale bei niedrigeren Temperaturen werden üblicherweise dem Sauerstoff an der Oberfläche und die bei höheren Temperaturen dem Sauerstoff im Massenanteil (engl. *bulk*) zugeordnet. Das Fehlen eines Reduktionssignals bei niedrigeren Temperaturen wurde auch für Proben beobachtet, die vor der TPR-Messung einer Behandlung bei Temperaturen über 900 °C ausgesetzt waren, da dies zu einer Strukturveränderung und Minderung von Defekten an der Partikeloberfläche der Proben führt und auch generell die verfügbare Oberfläche verringert.^[37]

In Abb. 30 (links) sind die Ergebnisse für die Proben, die auf einer Zirkoniumoxid-Matrix basieren, zusammengefasst. Die Proben $\text{Zr}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{O}_2:\text{Eu}$, $\text{Zr}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{O}_2:\text{Eu}$ und $\text{Zr}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{O}_2:\text{Eu}$ zeigen ein Reduktionssignal bei über 800 °C, wobei das Signal der Probe $\text{Zr}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{O}_2:\text{Eu}$ etwas weniger definiert scheint. Die Probe $\text{Zr}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_2:\text{Eu,Er}$ besitzt ein Reduktionssignal bei ca. 600 °C, allerdings besteht diese Probe auch zu 80 % aus dem vierwertigen Zirkonium und

enthält eine weitere Dotierung in Form von 2% Erbium, was ein abweichendes Verhalten erklären könnte. Spektroskopisch stellen sich Proben $\text{Zr}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{O}_2:\text{Eu}$ und $\text{Zr}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{O}_2:\text{Eu}$ ähnlich dar und zeigen nach einer Temperaturbehandlung auf $1000\text{ }^\circ\text{C}$ keine Stark-Aufspaltungen für den $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_1$ -Übergang. Die Probe $\text{Zr}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{O}_2:\text{Eu}$ zeigt hingegen deutliche Stark-Aufspaltungen für diesen Übergang und auch die katalytisch abweichende Probe $\text{Zr}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_2:\text{Eu,Er}$ zeigt Ansätze einer Feinstruktur.

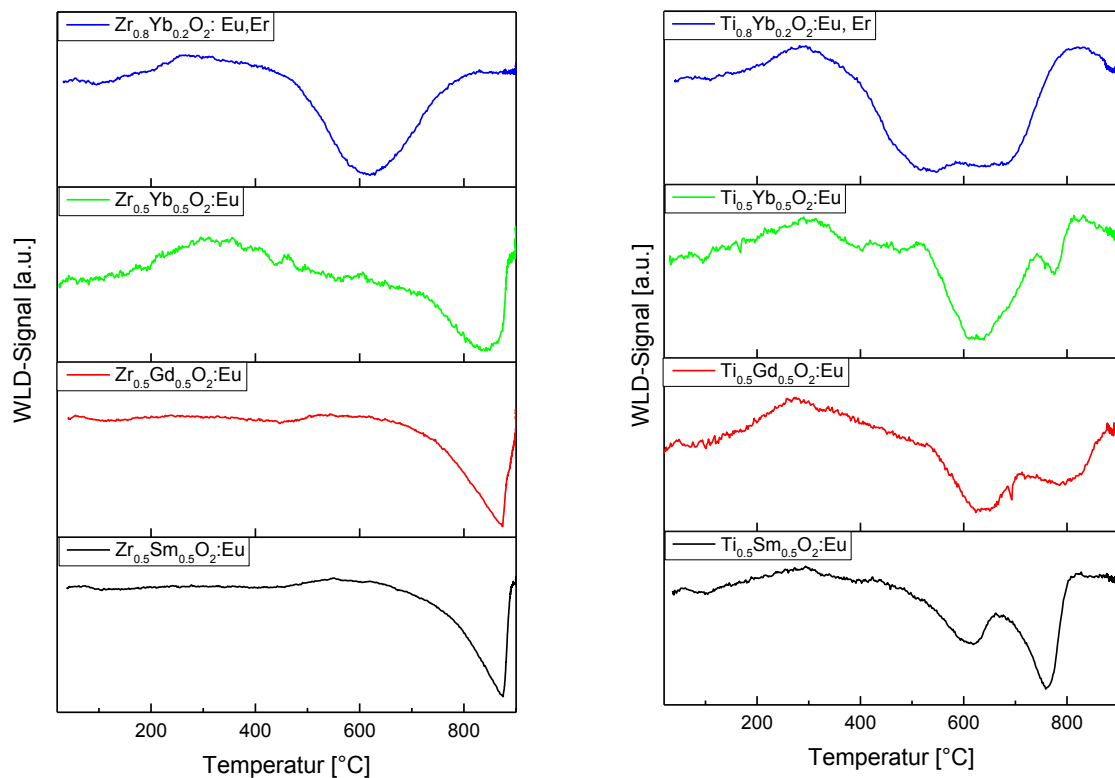


Abb. 30: TPR-Kurven der Materialien, die auf einer Zirkoniumoxid-Matrix (links) bzw. auf einer Titanoxid-Matrix (rechts) basieren.

In Abb. 30 (rechts) sind die Ergebnisse für die Proben, die auf einer Titanoxid-Matrix basieren, dargestellt. Die Proben $\text{Ti}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{O}_2:\text{Eu}$, $\text{Ti}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{O}_2:\text{Eu}$ und $\text{Ti}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{O}_2:\text{Eu}$ zeigen ein ähnliches Verhalten mit einem Reduktionssignal bei etwas über $600\text{ }^\circ\text{C}$ und einem weiteren im Bereich von $800\text{ }^\circ\text{C}$. Die relativen Intensitäten der Signale untereinander unterscheiden sich jedoch, sodass zu vermuten ist, dass bei $\text{Ti}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{O}_2:\text{Eu}$ bei höheren Temperaturen mehr Sauerstoff aus der Probe freigesetzt wird, während bei $\text{Ti}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{O}_2:\text{Eu}$ der größere Anteil des Sauerstoffs eher bei niedrigeren Temperaturen umgesetzt wird. Bei $\text{Ti}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{O}_2:\text{Eu}$ ist der Unterschied zwischen beiden Signalen weniger gravierend. Die Probe $\text{Ti}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_2:\text{Eu,Er}$ zeigt ein breites

Reduktionssignal, welches im Bereich von ca. 500 °C bis ca. 700 °C auftritt. Generell kann auch hier die Erklärung hinsichtlich des Sauerstoffs an der Oberfläche mit einem Reduktionssignal bei niedrigen Temperaturen und des Sauerstoffs im Massenanteil mit einem Reduktionssignal bei höheren Temperaturen zurate gezogen werden. Diese Trennung der verschiedenen Sauerstoffarten scheint bei allen auf einer Titanoxid-Matrix basierenden Proben zuzutreffen, wobei sich die beiden Temperaturen für die Probe $\text{Ti}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_2:\text{Eu},\text{Er}$ weniger unterscheiden.

Die Spektroskopie der Probe $\text{Ti}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{O}_2:\text{Eu}$ ist relativ komplex und wurde daher in Kapitel 4.1.2 eingehend diskutiert. Dort wurde das Auftreten zahlreicher Europiumspezies festgestellt. Für die Probe $\text{Ti}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{O}_2:\text{Eu}$ konnten ebenfalls zwei Spezies gefunden werden. Für die Proben $\text{Ti}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{O}_2:\text{Eu}$ und $\text{Ti}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_2:\text{Eu},\text{Er}$ wurde jeweils eine Spezies gefunden und der $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_1$ -Übergang zeigte keine Stark-Aufspaltungen. Es kann also festgestellt werden, dass mit sinkender Ordnung im Kristallgitter die Definition der Gitterplätze der Europium-Ionen abnimmt und der Anteil an bei niedrigeren Temperaturen freisetzbarem Sauerstoff zunimmt.

Wenn die Proben hinsichtlich ihrer Dotierung miteinander verglichen werden, dann zeigt sich für die Proben $\text{Ce}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_2:\text{Eu},\text{Er}$, $\text{Zr}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_2:\text{Eu},\text{Er}$ und $\text{Ti}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_2:\text{Eu},\text{Er}$ eine große Gemeinsamkeit zwischen den TPR-Messungen der letzteren beiden Proben, die aber wiederum von den übrigen Proben mit derselben Matrix abweichen. Spektroskopisch zeigen sich für alle Proben wenig deutlich ausgeprägte bis keine Stark-Aufspaltungen für den $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_1$ -Übergang.

Es ist zu beachten, dass ebendiese Proben aufgrund ihrer Anwendung für die Aufkonversion zu einem deutlich höheren Prozentsatz aus dem matrixbildenden Metalloxid bestehen. Ein Vergleich mit TPR-Analysen für undotiertes Titanoxid zeigt, dass bei diesem keine Reduktionssignale beobachtet werden können^{[80][81]}, wobei eine teilweise Reduktion des Sauerstoffs im Massenanteil unter Wasserstoffeinfluss bei 500 °C^[82] bzw. bei über 600 °C^[81] bekannt ist. Undotiertes Zirkoniumoxid ist schwer reduzierbar, bei 600 °C kann aber bei richtiger Probenvorbereitung ein Reduktionssignal für den Sauerstoff an der Oberfläche detektiert werden.^[83] Diese Werte decken sich mit den beobachteten Ergebnissen der TPR-Analyse der Proben $\text{Zr}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_2:\text{Eu},\text{Er}$ und $\text{Ti}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_2:\text{Eu},\text{Er}$. Dass die Probe $\text{Ce}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_2:\text{Eu},\text{Er}$ kein abweichendes Verhalten zeigt, kann mit dem möglichen Wechsel der Wertigkeit des

Metalls zusammenhängen, was zu einer veränderter Sauerstoffmobilität innerhalb des Gitters führt.

Zusammengefasst lassen sich also grob drei Klassen von Reduktionssignalen finden: Zum einen gibt es die ausschließlich in der Ceroxidmatrix auftretenden Signale bei 400 °C, die Sauerstoff an der Oberfläche zugeordnet werden können^[36]. Als zweites gibt es die bei 600 °C erscheinenden Signale, die eine Reduktion des Sauerstoffs an der Oberfläche bei den Proben mit Titanoxidmatrix und der Probe $Zr_{0.8}Yb_{0.2}O_2:Eu,Er$ anzeigen. Für die Probe $Ti_{0.8}Yb_{0.2}O_2:Eu,Er$ ist diese zu etwas tieferen Temperaturen verschoben. Die dritte Klasse beinhaltet die Reduktionssignale bei ca. 800 °C, die dem Sauerstoff im Massenanteil zuzuordnen sind. Diese treten bei den Proben mit Titanoxidmatrix bei etwas niedrigeren Temperaturen und bei den Proben mit Zirkoniumoxidmatrix (außer $Zr_{0.8}Yb_{0.2}O_2:Eu,Er$) und der Probe $Ce_{0.5}Gd_{0.5}O_2:Eu$ bei über 800 °C auf.

Insgesamt kann die hier erfolgte katalytische Betrachtung nur als erster Schritt einer dahingehenden Charakterisierung gesehen werden und kann noch keinen umfassenden Überblick über die Potentiale der einzelnen Mischoxide für Spezialanwendungen geben.

4.2. Lanthanoid-Ionen dotierte Metallorganische Netzwerke (MOFs)

4.2.1. Untersuchung der Lanthanoid-Dotierung von Imidazol-basierten MOFs am Beispiel von NdEu@IFP1

Anhand der Proben, in denen das MOF-Gerüst mit Europium und Neodym beladen ist, soll untersucht werden, inwiefern ein Energietransfer beobachtbar ist, der wertvolle strukturelle Informationen über die Lage der Lanthanoid-Ionen liefern würde. Zur Lage der Lanthanoid-Ionen gibt es zwei denkbare Theorien: Zum einen könnten die Lanthanoid-Ionen in die Hohlräume zwischen den Porenfenstern des MOF-Gerüsts eingebaut sein, zum anderen könnten diese die Zink-Ionen des MOF-Gerüsts austauschen und so zum Teil des Gitters werden.

In vorhergehenden Strukturuntersuchungen wurde ermittelt, dass das Porenfenster des untersuchten MOF-Typs eine Größe von 0.42 nm hat. Die Hohlräume in der MOF-Struktur werden wie in Abb. 31 skizziert durch die Porenfenster voneinander getrennt^[15], woraus sich auch ein Einfluss auf den Anwendungsbereich der Gassorption ergibt. Die Hohlräume haben einen Durchmesser von 0.8 nm bis 1.6 nm^[15]. Der Abstand der Mittelpunkte der Hohlräume zueinander wurde zu 9.23 Å ermittelt^b.

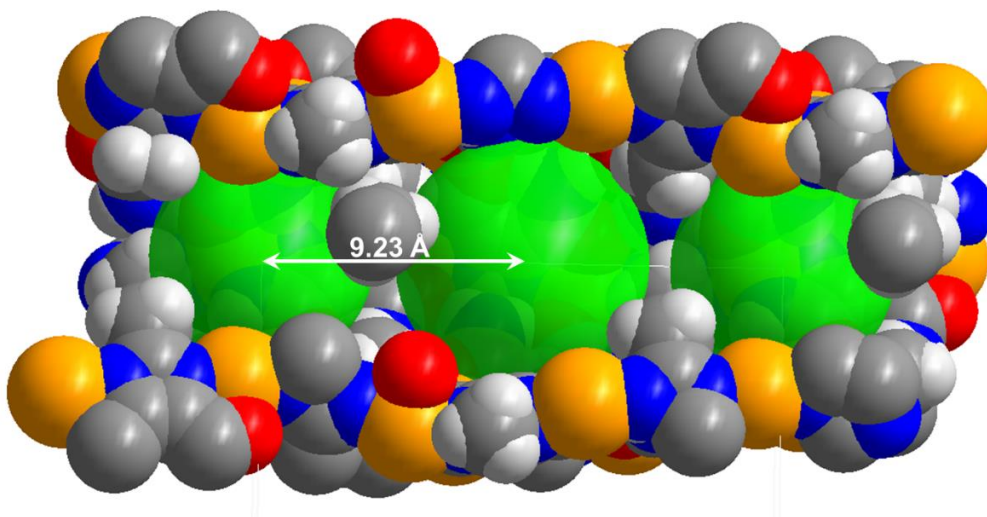


Abb. 31: Struktur des IFP-1 (seitliche Ansicht) mit den Hohlräumen (grün), die durch die Porenfenster voneinander getrennt werden. Auf diese Weise bildet sich ein so genannter Porenkanal, der als Speichermedium für Gase genutzt werden kann.^[15]

^b Die Strukturdaten mit den zugehörigen Abbildungen wurden von Dr. Karsten Behrens zur Verfügung gestellt.

Die Distanz R_0 , bei der die Effizienz des Interlanthanoid-Energietransfers 50 % beträgt, ist für das Donor-Akzeptor-Paar Europium(III) und Neodym(III) im Mittel zu $9 \text{ \AA} = 0.9 \text{ nm}$ tabelliert.^[84] Kleinere Abweichungen des Wertes ergeben sich durch die chemische Umgebung der Lanthanoide, sollen aber an dieser Stelle vernachlässigt werden. Ein sichtbarer Energietransfer kann im Bereich von $0.5 \cdot R_0$ bis $2 \cdot R_0$ angenommen werden, wobei die Effizienz beim Abstand $2 \cdot R_0$ nur noch äußerst gering ist. Wenn in den nun folgenden Untersuchungen kein Energietransfer beobachtbar ist, ergibt sich daraus, dass der Abstand der Lanthanoid-Ionen untereinander größer als 1.8 nm sein muss. In diesem Fall wäre dann zumindest sicher, dass nicht jeder Hohlraum mit Lanthanoid-Ionen besetzt sein kann, da es sonst aufgrund der räumlichen Nähe zu einer beobachtbaren Löschung kommen würde. Ein Energietransfer wäre also aufgrund der strukturellen Begebenheiten nur dann möglich, wenn mindestens jeder zweite Hohlraum ein Lanthanoid-Ion enthält, was aber aufgrund der teilweise hohen Beladungen der MOF-Strukturen durchaus denkbar wäre.

Zur Untersuchung des eventuellen Einbaus der Lanthanoide in das MOF-Gitter ist eine genaue Kenntnis der Abstände der möglicherweise substituierten Zink-Atome nötig. In Abb. 32 sind die Abstände der Zink-Atome des MOF-Gitters zusammengefasst. Das Gerüst bildet eine trigonale Elementarzelle.^[85]

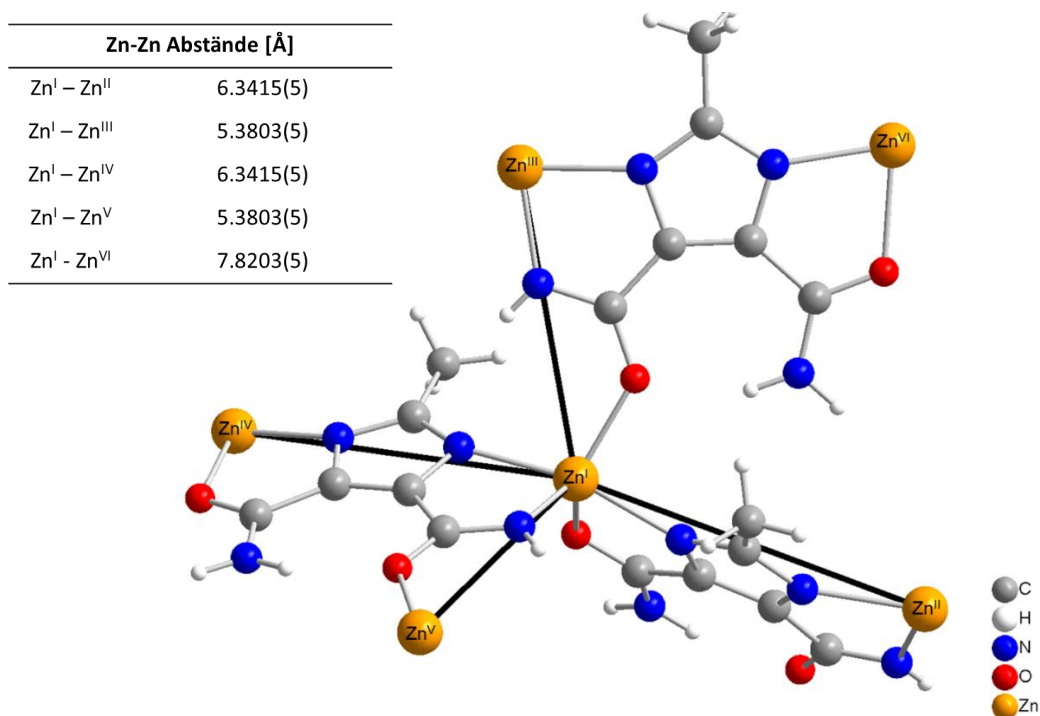


Abb. 32: Kugel-Stab-Model der Struktur des IFP-1 mit Abständen der verschiedenen Zink-Ionen.^b

Im Folgenden sollen zwei verschiedene Gruppen von Proben unterschieden werden. Die sogenannten „aktivierten“ Proben wurden nach der Synthese bei 200 °C im Feinvakuum behandelt^[15]. Als Vergleich werden die unbehandelten^c Proben gehandhabt. Es soll untersucht werden, ob sich spektroskopisch Unterschiede feststellen lassen, die dann entsprechend mit strukturellen Parametern korreliert werden können.

Des Weiteren unterscheiden sich die Proben in der Menge der eingesetzten Lanthanoidnitrat-Verbindung $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$. In Tab. 21 sind die eingesetzten Äquivalente des $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ den mittels ICP-OES ermittelten Lanthanoid-Gehalten gegenübergestellt. Für weitergehende Vergleiche sind neben der zweifach-dotierten Probe NdEu@IFP-1 ebenso die einfach-dotierten MOF-Proben Nd@IFP-1 und Eu@IFP-1 aufgeführt.

Tab. 21: Mithilfe von ICP-OES ermittelte Lanthanoid-Gehalte der NdEu-Proben im Vergleich zu analogen Proben, die nur mit einem der Lanthanoide Europium oder Neodym dotiert wurden.^d

Proben	eq. $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$	Nd [atom%]	Eu [atom%]	Zn [atom%]
NdEu@IFP-1a	0.25/0.25	6.92±0.31	0.57	98.82
NdEu@IFP-1d	1.00/1.00	39.13±2.36	43.65±1.27	17.22±2.36
Nd@IFP-1a	0.25	2.43±0.46	-	97.57±0.46
Nd@IFP-1d	1.00	59.71±2.57	-	40.29±2.57
Eu@IFP-1a	0.25	-	0.02±0.01	99.98±0.01
Eu@IFP-1d	1.00	-	1.04±0.06	98.96±0.06

Während bei den Vertretern des Eu@IFP-1 der Lanthanoid-Gehalt mit maximal 1 atom% sehr niedrig ist, ist bei Nd@IFP-1 der Einbau des Lanthanoids mit Gehalten bis zu 60 atom% deutlich befördert. Die Proben NdEu@IFP-1 zeigen, dass der verstärkte Einbau von Neodym ins MOF-Gitter dominierend ist und auch der Einbau von Europium dadurch mit befördert wird. In den folgenden Messungen soll nun untersucht werden, ob durch die höheren Mengen an Lanthanoid-Ionen im MOF-Gitter ein Energietransfer auftritt. Dadurch wären dann Informationen über die Beladung der MOFs mit Lanthanoid-Ionen und deren Lagen zueinander zugänglich, die nicht durch andere Methoden bereitgestellt werden können.

Dazu wurden die Proben bei 394 nm angeregt und Lumineszenzspektren sowie Lumineszenzkinetiken mithilfe des Boxcar-Verfahrens aufgenommen. Zunächst soll angenommen werden, dass die Anregung bei 394 nm nur die Europium-Ionen aber nicht die

^c In der Literatur werden solche Proben oft mit der englischen Bezeichnung „as synthesized“ deklariert.

^d Die aufgeführten Messergebnisse wurden vom AK Holdt zur Verfügung gestellt.

Neodym-Ionen betrifft, wodurch aus einer beobachtbaren Veränderung in der Europium-Lumineszenz und insbesondere der Lumineszenzabklingzeit eine Übertragung der Energie auf das Neodym vermutet werden könnte. Eine Diskussion zur Anregung der Neodym-Ionen bei 394 nm soll am Ende dieses Teilkapitels erfolgen.

Bei der Anregung der Europium-Ionen bei 394 nm handelt es sich um eine integrale Anregung aller vorhandenen Europium-Spezies. Für eine selektive Anregung einzelner Europium-Spezies sind spezialisierte Messbedingungen bei tiefen Temperaturen (< 10 K) notwendig, auf die in Kapitel 3.3 bereits eingegangen wurde.

Die Laser-Spektroskopie ist zur Untersuchung der MOF-Strukturen sehr gut einsetzbar, da diese sich durch eine hohe chemische und thermische Stabilität auszeichnen^[15] und daher durch die eventuelle Aufheizung der Probe im Rahmen der Untersuchungen nicht beschädigt werden. Außerdem bietet die Laser-Spektroskopie den Vorteil einer hohen Messempfindlichkeit, welche auch bei den gegebenen kleinen Mengen von Dotanden zu verwertbaren Ergebnissen führt.

Um eine Vergleichbarkeit herzustellen, wurden die einzelnen Spektren der Lumineszenzkinetik mithilfe des Programms „Extrema“ um den Hintergrund korrigiert und die Flächen der Signale für die einzelnen Übergänge aufsummiert. Anschließend wurden die so entstandenen Datenreihen normiert und logarithmisch gegen die Zeit aufgetragen. Ein direkter Vergleich der Intensitäten von Lumineszenzspektren ist bei Feststoffproben nicht zielführend, da diese u.a. von der Probengeometrie, der Probenmenge sowie weiteren Faktoren abhängig ist, wodurch die Aussagekraft gemindert wird.

In Abb. 33 sind die normierten Lumineszenzabklingkurven für den 5D_0 - 7F_0 -Übergang gezeigt. Dabei ist kein Unterschied zwischen den einzelnen Proben NdEu@IFP-1 (a bis d) zu erkennen, obwohl signifikante Unterschiede in den Lanthanoid-Gehalten bestehen. Ein vergleichbares Bild zeigt sich in den Lumineszenzabklingkurven für den 5D_0 - 7F_1 -Übergang und den 5D_0 - 7F_2 -Übergang. Diese sind in Abb. 77 im Anhang dargestellt.

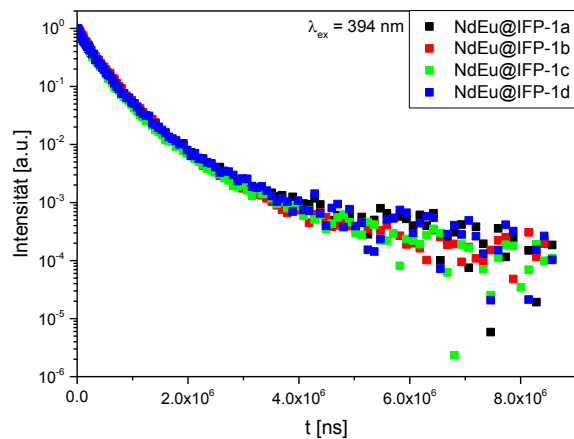


Abb. 33: Normierte Lumineszenzabklingkurven des 5D_0 - 7F_0 -Übergangs für die Proben NdEu@IFP-1 (aktiviert) mit $\lambda_{ex} = 394$ nm.

Es wäre im Rahmen der Erwartungen gewesen, dass sich zumindest für die Probe NdEu@IFP-1d ein Energietransfer feststellen lässt, da diese nach Tab. 21 einen sehr hohen Gehalt an Lanthanoid-Ionen aufweist, wodurch auch das Auftreten einer Wechselwirkung aufgrund der erhöhten räumlichen Nähe wahrscheinlicher gewesen wäre.

Auch bei einem Vergleich der Lumineszenzspektren in Abb. 34 (links) zeigen sich keine deutlichen Unterschiede zwischen den verschiedenen Proben des NdEu@IFP-1. Die spektrale Signatur variiert kaum und auch die Position des 5D_0 - 7F_0 -Übergangs ist identisch (Tab. 38 im Anhang).

Den aktivierten Proben werden nun in Abb. 34 (rechts) die unbehandelten Proben gegenübergestellt. Es zeigen sich weder im Vergleich der unbehandelten Proben untereinander noch mit den aktivierten Proben signifikante Unterschiede in der spektralen Signatur. Allerdings können durchaus kleinere Variationen in der Form der Spektren und Bandenlage beobachtet werden. Dies wird beispielsweise an der Position des 5D_0 - 7F_0 -Übergangs deutlich (Tab. 38 im Anhang), der sich für die unbehandelten Proben mit Werten von 579.91 nm bzw. 579.99 nm rotverschoben (zu höheren Wellenlängen) im Vergleich zu den aktivierten Proben mit einem Wert von 579.83 nm darstellt. Wie in Kapitel 2.1 beschrieben, entsteht eine Rotverschiebung durch eine Erhöhung der Elektronendichte induziert durch die Liganden in der Koordinationsumgebung der Europium-Ionen.

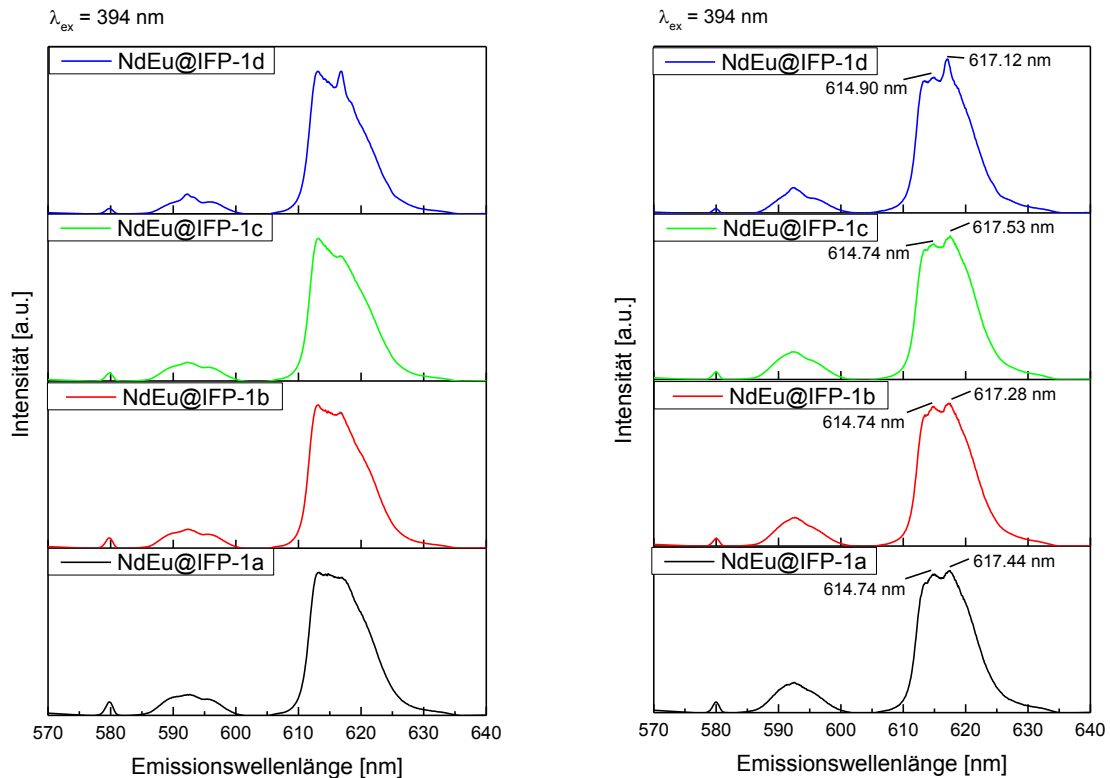


Abb. 34: Lumineszenzspektren für die Proben NdEu@IFP-1 (links – aktiviert, rechts - unbehandelt) mit $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$.

Die normierten Lumineszenzabklingkurven für die einzelnen Übergänge für die unbehandelten Proben sind im Anhang in Abb. 78 dargestellt. Die Abweichungen für die Lumineszenzabklingkurve des $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_0$ -Übergangs ergeben sich vermutlich aus einer geringeren Intensität dieses Übergangs, was durch ein schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis zu Unsicherheiten bei den nach hohen Verzögerungszeiten aufgenommenen Spektren führt.

In Abb. 35 (links) sind die Lumineszenzspektren der unbehandelten Proben nach zwei verschiedenen Verzögerungszeiten (*Gate Delay*) flächennormiert aufgetragen, wobei die Zeiten für die Lumineszenzspektren aller Proben möglichst vergleichbar gewählt wurden. Hierbei wird deutlich, dass zwei Spezies mit verschiedenen langen Lumineszenzkinetiken parallel in den jeweiligen Proben existieren. Die kurzlebige Spezies ist durch sehr definierte Signale und das Fehlen des $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_0$ -Übergangs charakterisiert. Die langlebige Spezies ist durch breite Signale gekennzeichnet und das Vorhandensein des $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_0$ -Übergangs gekennzeichnet. Mithilfe von Abb. 4 könnte daher die Symmetrie für die kurzlebige Spezies als D_3 (trigonal) oder D_{2d} (tetragonal) bestimmt werden. Erläuterungen zu den kristallographischen Punktgruppen wurden in Kapitel 2.2 gegeben.

Die Zink-Atome des MOF-Gitters bilden eine trigonale Elementarzelle aus, so dass sich die Vermutung ergeben könnte, dass sich ebendiese kurzlebige Spezies aus der Lumineszenz eines durch Lanthanoide substituierten MOF-Gitters ergibt. In Abb. 35 (rechts) ist eine Abbildung der aus Zink-Atomen gebildeten Wabe dargestellt, die die mögliche Punktgruppe D_3 bestätigen könnte. Die Struktur besitzt eine 3-zählige Drehachse (jedoch keine 6-zählige Drehachse, da die Zink-Atome unterscheidbar sind) und auch die entsprechenden 2-zähligen Drehachsen. Eine Substitution eines Lanthanoid-Ions im MOF-Gitter sollte dennoch nur unter Vorbehalt angenommen werden, da es sich lediglich um erste Hinweise handelt, die noch durch andere Untersuchungen bestätigt werden müssten. Weiterführende dahingehende Erkenntnisse werden in Kapitel 4.2.2 aufgeführt.

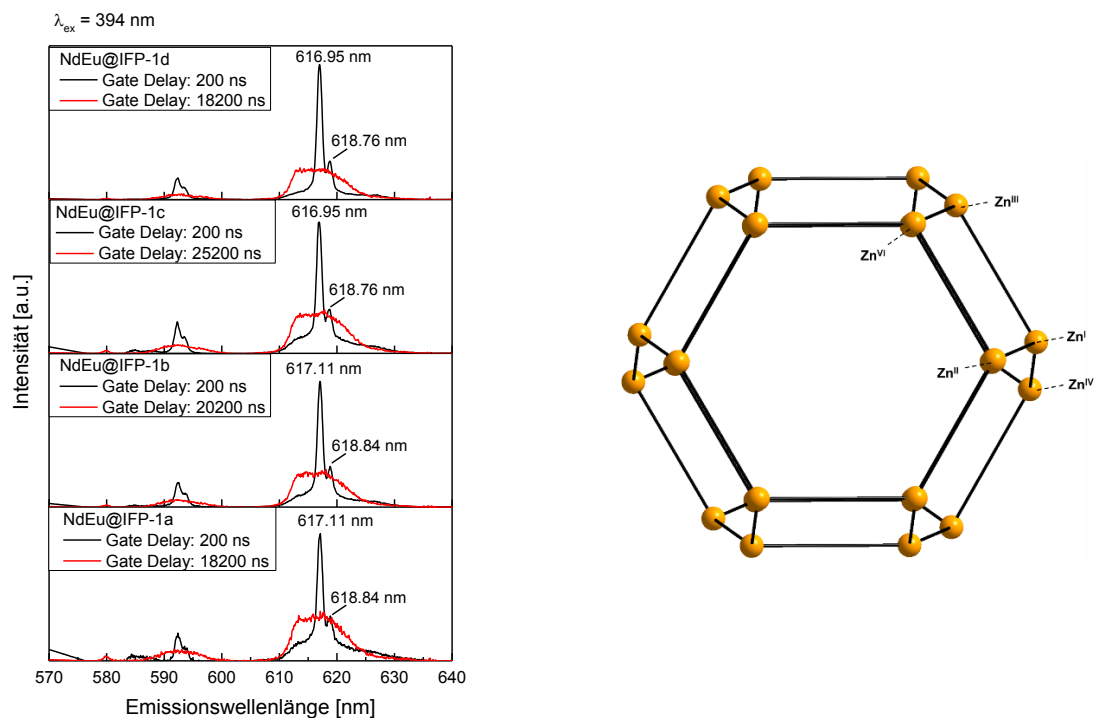


Abb. 35: links: Flächennormierte Lumineszenzspektren für die Proben NdEu@IFP-1 (unbehandelt) mit einer Torbreite von $1 \mu\text{s}$ und mit $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$. Die Messparameter sind in Tab. 50 im Anhang aufgeführt. rechts: Aus Zink-Atomen gebildete Wabe (Blickrichtung in die Wabe) mit einer möglichen Punktgruppe D_3 .

Es wäre nun wünschenswert, dass sich diese zwei offensichtlich verschiedenen Spezies auch in Form von zwei verschiedenen Lumineszenzabklingzeiten wiederfinden würden. Dazu wäre eine selektivere Anregung und eine spektrenverknüpfte Auswertung der einzelnen Lumineszenzabklingzeiten erforderlich, die im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht durchgeführt wurde. Die mittleren Lumineszenzabklingzeiten der dargestellten Proben sind in Tab. 22 zusammengefasst.

Bei den Spektren in Abb. 34 (rechts) sind auf den breiten Signalen zusätzlich Ansätze von Feinstrukturen erkennbar. Dabei könnte es sich um die überlagerten Relikte der kurzlebigen Spezies handeln. Beim Vergleich der Bandenlagen zeigen sich diese allerdings nicht in ausreichend guter Übereinstimmung, um diese Vermutung verifizieren zu können.

Die besondere Darstellbarkeit von zwei so deutlich unterscheidbaren Spezies wie in Abb. 35 (links) hängt insbesondere mit den speziellen Messbedingungen zusammen, die in diesem Fall ausgewählt wurden. Dabei handelt es sich um eine sehr kleine Verzögerungszeit von 200 ns für das erste Lumineszenzspektrum und eine sehr geringe Torbreite von 1 μ s. Eine Messung mit einer Verzögerungszeit von 500 ns für das erste Lumineszenzspektrum und einer Torbreite von 200 μ s, wie sie auch in Abb. 34 erfolgt ist, ergibt nach einer Flächennormierung die Darstellung in Abb. 36. Bei dieser Darstellung bestehen kaum Unterschiede in der spektralen Signatur zwischen den Lumineszenzspektren mit verschiedenen Verzögerungszeiten. Lediglich für die Proben NdEu@IFP-1d zeigt sich eine Feinstruktur auf dem Signal des 5D_0 - 7F_2 -Übergangs, die bezüglich der Bandenlage in etwa mit den scharfen Banden in Abb. 35 (links) vergleichbar ist.

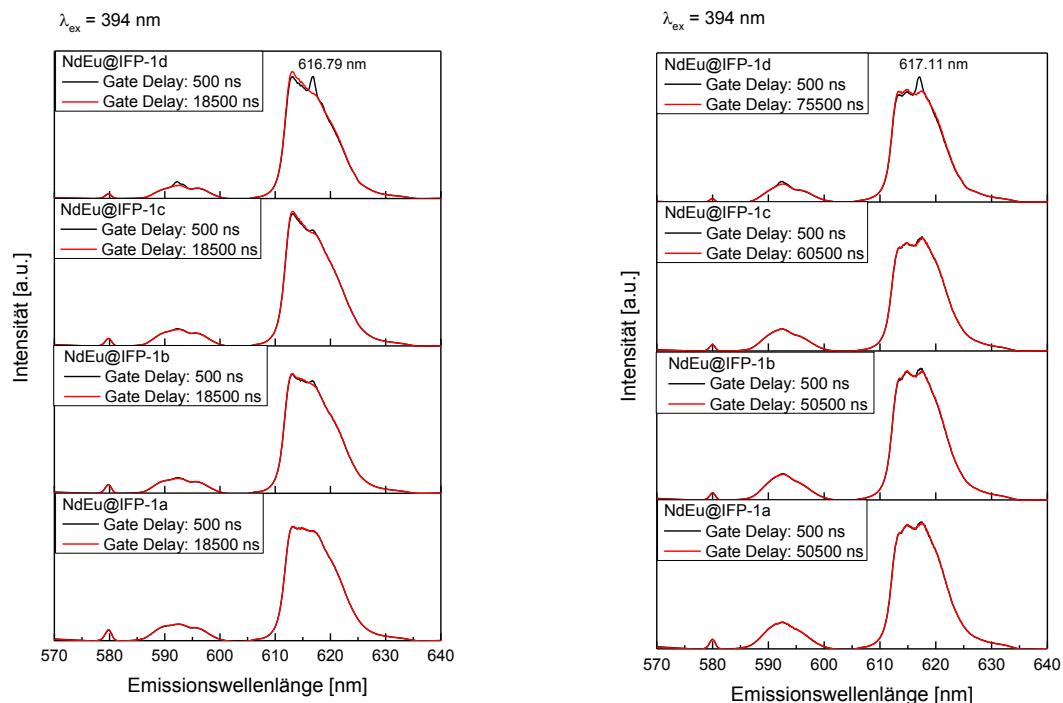


Abb. 36: Flächennormierte Lumineszenzspektren für die Proben NdEu@IFP-1 (links – aktiviert, rechts - unbehandelt), mit einer Torbreite von 200 μ s und mit $\lambda_{ex} = 394$ nm. Die Messparameter sind in Tab. 49 im Anhang aufgeführt.

Da bei den Messungen bei Raumtemperatur und einer spektralen Anregung bei 394 nm keine Unterschiede zwischen den aktivierten und unbehandelten Proben festgestellt werden konnten und auch eine Unterscheidung zwischen den Proben mit verschiedenen Lanthanoid-Gehalten nicht deutlich war, wurden hochaufgelöste Messungen bei tiefen Temperaturen (< 10 K) durchgeführt. Hierbei ergibt sich (wie in Kapitel 2.1 beschrieben) durch die Anregung des 5D_0 - 7F_0 -Übergangs die Möglichkeit einer stark verbesserten spektroskopischen Unterscheidung einzelner Europium-Spezies in verschiedenen Kristallumgebungen.

In Abb. 37 sind die normierten Abklingkurven für den 5D_0 - 7F_1 -Übergang gezeigt. Es zeigt sich hierbei lediglich die Abklingkurve für die Probe NdEu@IFP-1d, die den höchsten Lanthanoid-Gehalt besitzt, als abweichend. Analog verhält es sich mit den Lumineszenzabklingkurven für den 5D_0 - 7F_2 -Übergang, die in Abb. 79 im Anhang gezeigt sind.

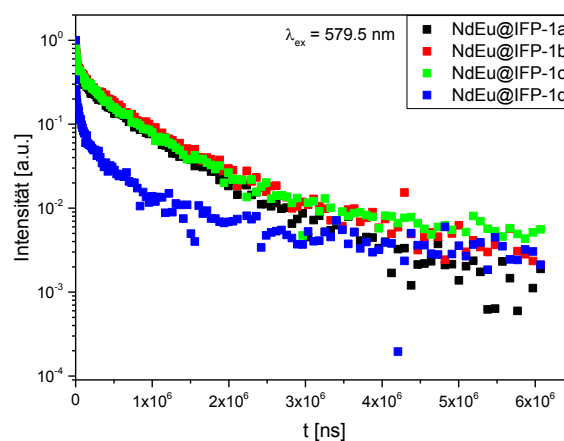


Abb. 37: Normierte Lumineszenzabklingkurven des 5D_0 - 7F_1 -Übergangs für die Proben NdEu@IFP-1 (aktiviert) gemessen bei $T < 10$ K mit $\lambda_{ex} = 579.5$ nm.

Beim Vergleich der Lumineszenzspektren in Abb. 38 (links) zeigen sich keine signifikanten Unterschiede zwischen den verschiedenen Proben des NdEu@IFP-1, die spektrale Signatur ist sehr ähnlich.

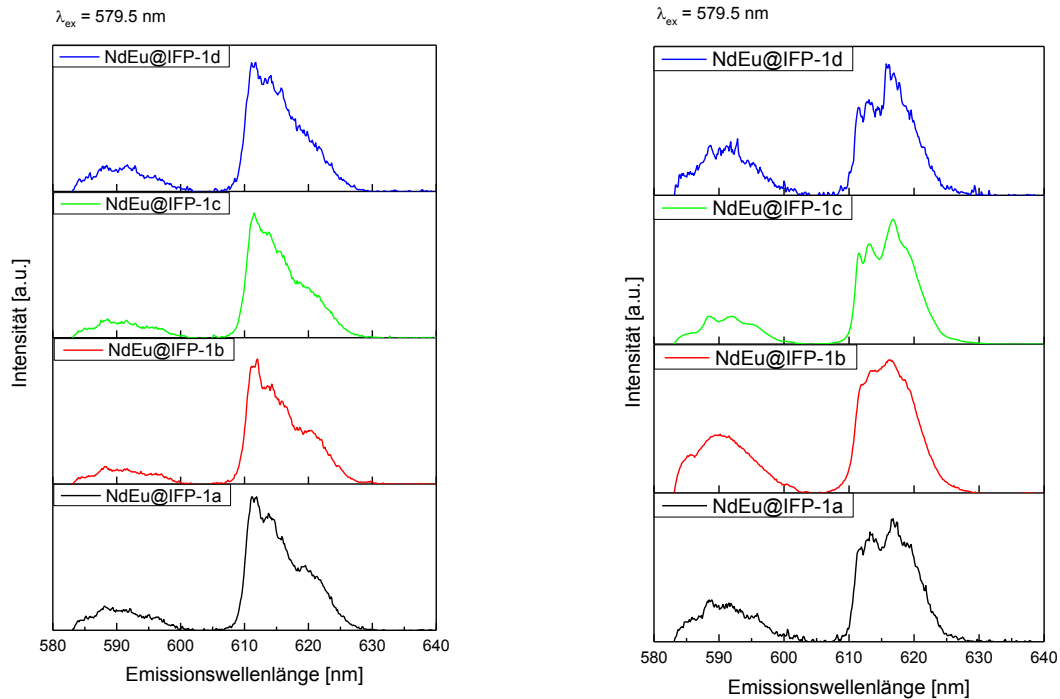


Abb. 38: Lumineszenzspektren für die Proben NdEu@IFP-1 (links – aktiviert, rechts - unbehandelt) gemessen bei $T < 10$ K mit $\lambda_{ex} = 579.5$ nm.

In Abb. 38 (rechts) sind die Lumineszenzspektren der unbehandelten Proben gezeigt. Im Vergleich der unbehandelten Proben untereinander zeigt sich für die Probe NdEu@IFP-1b als leicht abweichend, da die Feinstrukturen der einzelnen Übergänge (Stark-Aufspaltungen) schlechter ausgeprägt sind. Generell unterscheiden sich die spektralen Signaturen der aktivierten und unbehandelten Proben für diese Messbedingungen voneinander. Es fällt auf, dass die unbehandelten Proben besser ausgeprägte Stark-Aufspaltungen zeigen. Auch das Verhältnis von 5D_0 - 7F_1 -Übergang und 5D_0 - 7F_2 -Übergang ist unterschiedlich.

Ein ähnliches Bild ergeben auch die flächennormierten Lumineszenzspektren, die nach zwei verschiedenen Verzögerungszeiten aufgenommen wurden und in Abb. 80 im Anhang gezeigt sind. Die spektralen Signaturen sind innerhalb der Proben für die beiden Verzögerungszeiten ähnlich, es zeigen sich jedoch auch hier Abweichungen im Verhältnis von 5D_0 - 7F_1 -Übergang und 5D_0 - 7F_2 -Übergang.

Gründe für die Unterschiede können in der unterschiedlichen Anregbarkeit der Probenreihen bei der spezifischen Wellenlänge 579.5 nm liegen. Das Optimum für die Anregung des 5D_0 - 7F_0 -Übergangs wird von der jeweiligen Kristallumgebung bestimmt, weswegen schon kleine Unterschiede in den Proben einen großen Einfluss haben können. In Abb. 39 sind die

entsprechenden untergrundkorrigierten Anregungsspektren für die aktivierten Proben (links) und die unbehandelten Proben (rechts) gezeigt. Die gewählte Emissionswellenlänge von 616 nm liegt im Bereich des immer gut sichtbaren 5D_0 - 7F_2 -Übergangs.

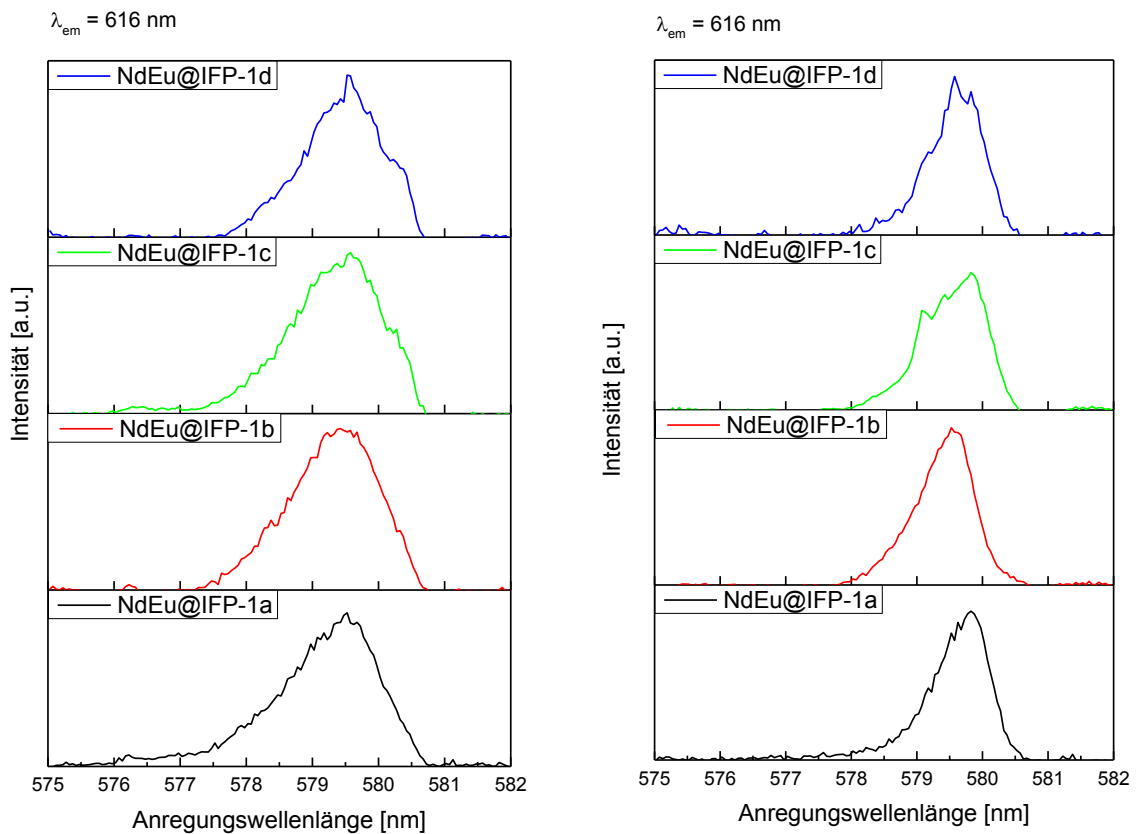
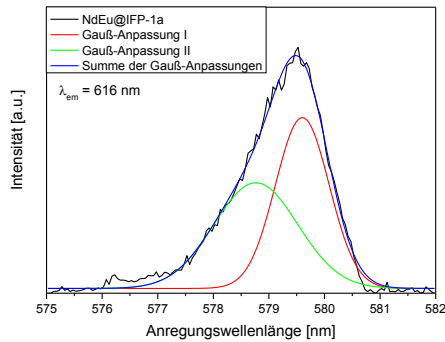


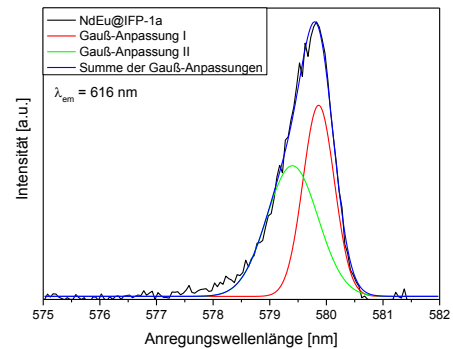
Abb. 39: Anregungsspektren für die Proben NdEu@IFP-1 (links – aktiviert, rechts - unbehandelt) gemessen bei $T < 10$ K.

Hier zeigt sich, dass nicht bei allen Proben das Anregungsmaximum exakt bei der verwendeten Wellenlänge 579.5 nm erreicht wird, sondern dass durchaus gewisse Abweichungen bestehen. Dennoch ist eine Anregbarkeit bei dieser Wellenlänge bei allen Proben gegeben, sodass aus Gründen der besseren Vergleichbarkeit immer die gleiche Anregungswellenlänge gewählt wurde. Aus den Anregungsspektren wird außerdem klar ersichtlich, dass die beobachteten Signale nicht dem exakten Verlauf einer Gauß-Funktion entsprechen, wodurch immer eine Überlagerung mehrerer Europium-Spezies angenommen werden muss. In Abb. 40 ist dies exemplarisch anhand von Anpassungen mithilfe von zwei Gauß-Funktionen für die beiden Proben NdEu@IFP-1a gezeigt, die Anregungsspektren mit den entsprechenden Anpassungen der übrigen Proben sind im Anhang in Abb. 83 zu finden.



Maximum 1 = 578.8 nm

Maximum 2 = 579.6 nm



Maximum 1 = 579.4 nm

Maximum 2 = 579.9 nm

Abb. 40: Anregungsspektren für die Proben NdEu@IFP-1a (links – aktiviert, rechts - unbehandelt) gemessen bei $T < 10$ K mit Anpassung durch Gauß-Funktionen.

Wird nun eine andere Anregungswellenlänge gewählt, die weniger zentral innerhalb der Anregungsbande liegt, so besteht die Möglichkeit einer Anregung, die ganz oder zu einem größeren Teil speziesspezifisch ist. Dies wurde ebenfalls mit den untersuchten Proben mit einer Anregungswellenlänge von 578.5 nm durchgeführt und ist in Abb. 81 im Anhang gezeigt. Die Ergebnisse sind jedoch nicht aussagekräftig genug, da sich bei dieser Anregungswellenlänge zum Teil das Signal-Rausch-Verhältnis verschlechtert, wodurch zudem eine Korrektur um den Untergrund nicht mehr durchführbar ist. Aus diesem Grund ist auch nicht klar, welche Signale der Spektren wirklich ursächlich aus einer Europium-Lumineszenz stammen und welche nur Artefakte des verwendeten Probenträgers sind. Dennoch kann festgestellt werden, dass die aktivierten Proben bei dieser Wellenlänge eine deutlich bessere Anregbarkeit besitzen, was auch schon aus den Anregungsspektren in Abb. 39 hervorgeht.

Die normierten Lumineszenzabklingkurven für die einzelnen Übergänge der unbehandelten Proben sind im Anhang in Abb. 82 dargestellt. Diese ergeben ein sehr homogenes Bild und unterscheiden sich nicht voneinander.

Die entsprechenden mittleren Lumineszenzabklingzeiten sind in Tab. 22 gezeigt. Diese wurden nach Formel (8) berechnet. Dabei wurde eine globale Anpassung für die Kurven durchgeführt, wobei jedoch die Probe NdEu@IFP-1d nicht einbezogen wurde, wenn sie stark vom Erscheinungsbild der übrigen Proben abwich. Aufgrund der Komplexität der Daten war eine triexponentielle Anpassung notwendig. In Tab. 39 im Anhang sind die einzelnen Lebenszeiten der multiexponentiellen Abklingrate und die Amplituden A gesondert aufgeführt. Die aus den

Werten für die Anpassung nach Formel (9) berechneten Fehlerwerte befinden sich in Tab. 40 Im Anhang.

Tab. 22: Mittlere Lumineszenzabklingzeiten der Proben NdEu@IFP-1 unter verschiedenen Konditionen.

Probenreihe	$\bar{\tau}$
aktiviert, 5D_0 - 7F_0 -Übergang, $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$	383.74 μs
aktiviert, 5D_0 - 7F_1 -Übergang, $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$	406.30 μs
aktiviert, 5D_0 - 7F_2 -Übergang, $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$	425.54 μs
unbehandelt, 5D_0 - 7F_0 -Übergang, $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$	466.58 μs
unbehandelt, 5D_0 - 7F_1 -Übergang, $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$	448.71 μs
unbehandelt, 5D_0 - 7F_2 -Übergang, $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$	455.88 μs
aktiviert, 5D_0 - 7F_1 -Übergang, $\lambda_{\text{ex}} = 579.5 \text{ nm}$ (T < 10 K)	604.37 μs
aktiviert, 5D_0 - 7F_2 -Übergang, $\lambda_{\text{ex}} = 579.5 \text{ nm}$ (T < 10 K)	674.18 μs
unbehandelt, 5D_0 - 7F_1 -Übergang, $\lambda_{\text{ex}} = 579.5 \text{ nm}$ (T < 10 K)	1044.20 μs
unbehandelt, 5D_0 - 7F_2 -Übergang, $\lambda_{\text{ex}} = 579.5 \text{ nm}$ (T < 10 K)	1119.23 μs
<u>Referenz:</u> Eu@IFP-1c (aktiviert), 5D_0 - 7F_2 -Übergang, $\lambda_{\text{ex}} = 360 \text{ nm}$ ^[16]	590.21 μs

Die mittleren Lumineszenzabklingzeiten für die aktivierten und die unbehandelten Proben sind für eine Anregung bei 394 nm im Rahmen der Messgenauigkeit gleich. Für die Messungen bei einer Anregung des 5D_0 - 7F_0 -Übergangs bei 579.5 nm zeigen sich signifikant größere mittlere Lumineszenzabklingzeiten als für die Anregung bei 394 nm. Das kann aus den Messbedingungen bei tiefen Temperaturen erklärt werden, innerhalb derer weniger Desaktivierungskanäle aktiv sind. Außerdem sind die mittleren Lumineszenzabklingzeiten der unbehandelten Proben nochmals weitaus größer und liegen im Millisekunden-Bereich.

Als Referenz wird in Tab. 22 zudem die mittlere Lumineszenzabklingzeit einer MOF-Struktur, die nur mit Europium substituiert wurde, aufgeführt. Diese ist deutlich größer als die der Anregung bei 394 nm der Proben NdEu@IFP-1 und liegt eher im Bereich der mittleren Lumineszenzabklingzeiten der aktivierten Proben bei Anregung des 5D_0 - 7F_0 -Übergangs. Damit kann nachgewiesen werden, dass zwischen Europium und Neodym im Gitter des MOFs keine Abhängigkeiten zueinander bestehen.

Zur weiteren Charakterisierung der Proben NdEu@IFP-1 wurden analog zu Kapitel 4.1.3 die zusätzlichen spektroskopischen Parameter bestimmt. Diese sind in Tab. 23 gezeigt. Die zugehörigen Spektren sind in Abb. 83 bis Abb. 87 im Anhang gezeigt

Tab. 23: Zusammenfassung der ermittelten Strukturparameter für die Proben NdEu@IFP-1. Für die ermittelte Symmetrie wird die Schoenflies-Symbolik verwendet, die Kristallsysteme werden nach der Pearson-Systematik abgekürzt. Die Hinterlegung mit gleichen Farben zeigt eine Ähnlichkeit in den Werten der Kristallfeldstärkeparameter. Röntgendiffraktometrische Untersuchungen liegen für diese Proben nicht vor.

Probe	$^5D_0-^7F_0$ - Übergänge (in nm)	$N_v(B_{2q})$ (in cm^{-1})	R	Symmetrie (Spektren)	Kristallsystem (Spektren)
NdEu@IFP-1a, aktiviert	I: 578.76 (entartet)	994	2.18	$C_{6v}, C_6, C_{4v}, C_4, C_{3v}, C_3$	h, t
	II: 579.60	799	2.37	C_{2v}, C_s, C_2, C_1	o, m, a
NdEu@IFP-1b, aktiviert	I: 578.87	1377	3.05	C_{2v}, C_s, C_2, C_1	o, m, a
	II: 579.64	986	2.91		
NdEu@IFP-1c, aktiviert	I: 578.98	1212	2.66	C_{2v}, C_s, C_2, C_1	o, m, a
	II: 579.71	1350	2.73		
NdEu@IFP-1d, aktiviert	I: 578.61	1136	1.78	C_{2v}, C_s, C_2, C_1	o, m, a
	II: 579.60	1051	2.12		
NdEu@IFP-1a, unbehandelt	I: 579.40	875	1.45	C_{2v}, C_s, C_2, C_1	o, m, a
	I': 579.86	897	1.62		
NdEu@IFP-1b, unbehandelt	I: 579.26	-	1.24	C_{2v}, C_s, C_2, C_1	o, m, a
	I': 579.61	-	1.25		
NdEu@IFP-1c, unbehandelt	I: 579.35	971	2.28	C_{2v}, C_s, C_2, C_1	o, m, a
	I': 579.92	572	2.20		
NdEu@IFP-1d, unbehandelt	I: 579.28	-	1.20	C_{2v}, C_s, C_2, C_1	o, m, a
	I': 579.75	727	1.37		

Die $^5D_0-^7F_0$ -Übergänge der unbehandelten Proben sind im Vergleich zu denen der aktivierten Proben etwas rotverschoben, was auf eine höhere Elektronendichte um die Europium-Ionen dieser Proben hindeutet. Da der einzige Unterschied der beiden Gruppen von Proben in der Behandlung nach der Synthese liegt, scheint es bei dieser zu einer Veränderung der Liganden in der Koordinationsumgebung der Europium-Ionen gekommen zu sein.

Auch fällt auf, dass bei den unbehandelten Proben die 5D_0 - 7F_0 -Übergänge innerhalb einer Probe generell näher zusammenliegen und auch alle anderen Parameter für die verschiedenen Anpassungen sehr ähnlich sind, weshalb im Gegensatz zu den aktivierten Proben nicht von verschiedenen Spezies, sondern von Verzerrungen innerhalb des Kristallgitters ausgegangen wird. Möglicherweise hat die Temperaturbehandlung bei 200 °C im Zuge der Aktivierung der Proben zur Ausbildung einer wirklichen zweiten Spezies geführt.

Die Bestimmung der einzelnen Stark-Aufspaltungen stellt sich für die Proben NdEu@IFP-1 generell schwierig dar, da die Signalqualität nicht immer optimal ist. Daher sollten diese Werte nicht überinterpretiert werden. Die Lagen der Stark-Aufspaltungen sowie die daraus errechneten Kristallfeldstärkeparameter sind in Tab. 41 im Anhang noch einmal zusammengestellt.

Das Signal-Rausch-Verhältnis als solches ist zwar für zwei der unbehandelten Proben etwas besser, was aber insbesondere auf die Messbedingungen zurückzuführen ist und daher auch entsprechend bewertet werden sollte.

Während zu Beginn angenommen wurde, dass bei einer Anregungswellenlänge von 394 nm lediglich die Europium-Ionen anregbar sind, soll diese These nun hinterfragt werden. Dazu wurde zunächst der Bereich der Nd-Emissionen auf entsprechende Signale überprüft.

In Abb. 41 sind die Lumineszenzspektren der aktivierten (links) und unbehandelten (rechts) Proben NdEu@IFP-1 nach einer Anregung bei 394 nm gezeigt. Es sind Signale sichtbar, die als eine Nd-Lumineszenz verstanden werden können. Ein signifikanter Unterschied zwischen den Spektren der aktivierten und der unbehandelten Proben kann nicht festgestellt werden.

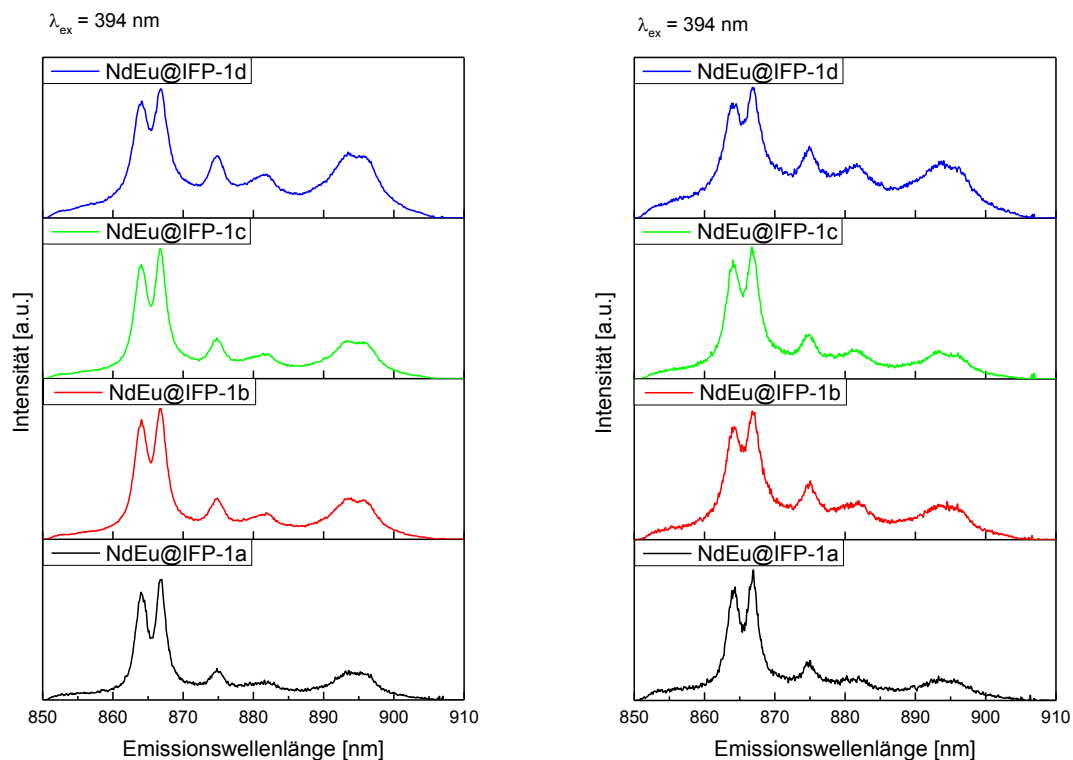


Abb. 41: Lumineszenzspektren für die Proben NdEu@IFP-1 (links – aktiviert, rechts - unbehandelt) mit $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$.

In Tab. 24 sind die potentiell interessanten Energieniveaus des Nd^{3+} -Ion mit den zugehörigen Energiewerten aufgelistet. Mit deren Hilfe soll eine Entscheidung getroffen werden, inwiefern die in Abb. 41 beobachteten Signale einer Emission des Neodyms zuordenbar wären.

Tab. 24: Ausgewählte Energieniveaus des Nd^{3+} -Ions mit den entsprechenden Energiewerten.^[55]

Energieniveau	Wellenzahl	Wellenlänge
$^4\text{F}_{3/2}$	11438 cm^{-1}	874.3 nm
$(^2\text{P}, ^2\text{D})_{3/2}$	26160 cm^{-1}	382.3 nm
$^4\text{G}_{5/2}$	17135 cm^{-1}	583.6 nm

Basierend auf diesen Werten können die Signale bei Emissionswellenlängen zwischen 860 nm und 875 nm alle dem $^4\text{F}_{3/2}$ -Niveau zugeordnet werden, da dieses eine vierfache Starkaufspaltung aufweist.

Da nun eine Emission des Neodyms für die untersuchten Proben nachgewiesen werden konnte, stellt sich als nächstes die Frage, wie die Anregung des Nd^{3+} -Ions vonstättengeht. Möglichkeiten hierzu wären neben der direkten Anregung auch eine Energieübertragung vom Europium-Ion auf das Neodym-Ion, sowie eine Energieübertragung vom Gerüstliganden des MOFs auf das Neodym-Ion.

Das Nd^{3+} -Ion besitzt laut Tab. 24 ein Energieniveau bei 26160 cm^{-1} ($= 382.3 \text{ nm}$), welches sechsfach entartet ist. Daher ist es durchaus denkbar, dass die Aufspaltungen sich bis zur gewählten Anregungswellenlänge von Europium bei 394 nm erstrecken, wodurch das Nd^{3+} -Ion direkt angeregt werden würde.

Die Proben NdEu@IFP-1 wurden ebenfalls bei 578 nm angeregt. Die Ergebnisse sind in Abb. 42 gezeigt. Bei dieser Wellenlänge wird der ${}^5\text{D}_0$ - ${}^7\text{F}_0$ -Übergang von Europium angeregt. Ebenso kann hier laut Tab. 24 möglicherweise auch eine der Aufspaltungen des Energieniveaus ${}^4\text{G}_{5/2}$ des Nd^{3+} -Ion bei 17135 cm^{-1} ($= 583.6 \text{ nm}$) angeregt werden.

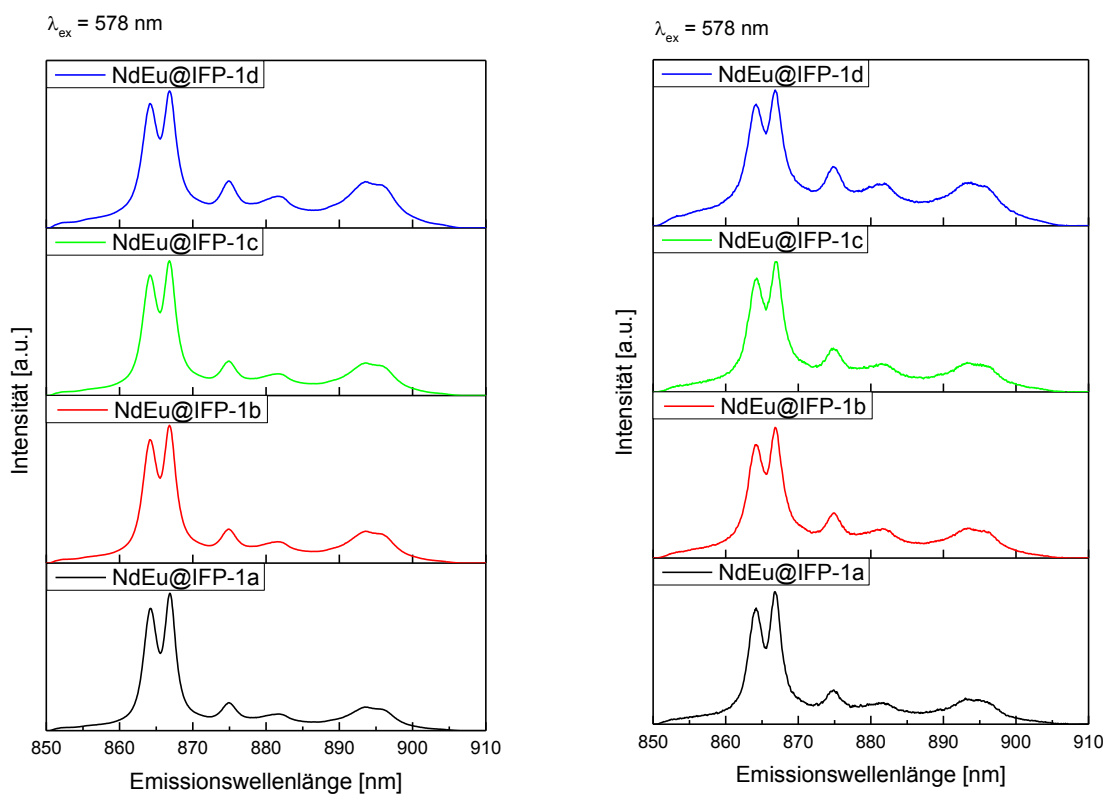


Abb. 42: Lumineszenzspektren für die Proben NdEu@IFP-1 (links – aktiviert, rechts - unbehandelt) mit $\lambda_{\text{ex}} = 578 \text{ nm}$.

Es zeigt sich kein wesentlicher Unterschied der Spektren im Vergleich zu Abb. 41, so dass auch hier basierend auf Tab. 24 von einer Nd-Emission ausgegangen werden kann.

Zur These der Energieübertragung vom Gerüstliganden werden vorgehende Untersuchungen zur Rate gezogen^[16]. Demnach zeigt der Ligand eine breite Anregungsbande im Bereich von 300 nm bis 425 nm mit einem Maximum bei 355 nm . Somit hätte die beobachtete Nd-Emission bei einer Anregungswellenlänge von 394 nm zwar mit einer Anregbarkeit des

Liganden in diesem Bereich begründet werden können, für die Nd-Emission bei einer Anregungswellenlänge von 578 nm ist diese Begründung jedoch nicht zutreffend.

Um zu evaluieren, inwiefern es zu einer Energieübertragung vom Europium-Ion auf das Neodym-Ion gekommen ist, wurde eine Probe ohne Europium bei 578 nm angeregt. Hierbei handelt es sich um das Neodym-Formiat, dessen Emissionsspektrum in Abb. 43 gezeigt ist.

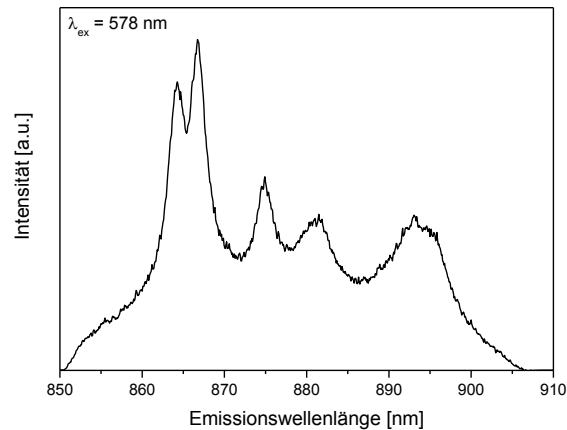


Abb. 43: Lumineszenzspektrum des Neodym-Formiats mit $\lambda_{ex} = 578 \text{ nm}$.

Das Emissionsspektrum des Neodym-Formiats stimmt mit den Spektren der Probe NdEu@IFP-1 in Abb. 41 und Abb. 42 bzgl. Form und Lage der einzelnen Signale sehr gut überein. Da in dieser Referenzprobe kein Europium vorhanden ist, welches an einem Energieübertrag mitgewirkt haben könnte, kann davon ausgegangen werden, dass die Neodym-Ionen bei 394 nm und 578 nm direkt angeregt werden.

Um zu untersuchen, ob doch Unterschiede zwischen den aktivierten und unbehandelten Proben beobachtbar sind, wurden auch in Bezug auf die Neodym-Lumineszenz hochaufgelöste Messungen bei tiefen Temperaturen ($< 10 \text{ K}$) durchgeführt. Diese sind in Abb. 44 dargestellt. Ergänzend dazu sind auch die Emissionsspektren des Neodym-Formiats und des Neodym-Europium-Formiats gezeigt. Hierbei wird sehr deutlich, dass die Proben NdEu@IFP-1d – wie in Tab. 21 erläutert – einen äußerst hohen Anteil an eingelagerten Metallen besitzen, was aus dem Signal im Bereich von 895 nm geschlossen werden kann. Weitere Erläuterungen zu diesem Thema sind in Kapitel 4.2.2 zu finden. Die Spektren der aktivierten und unbehandelten Proben zeigen auch in diesen Messungen keine nennenswerten Unterschiede.

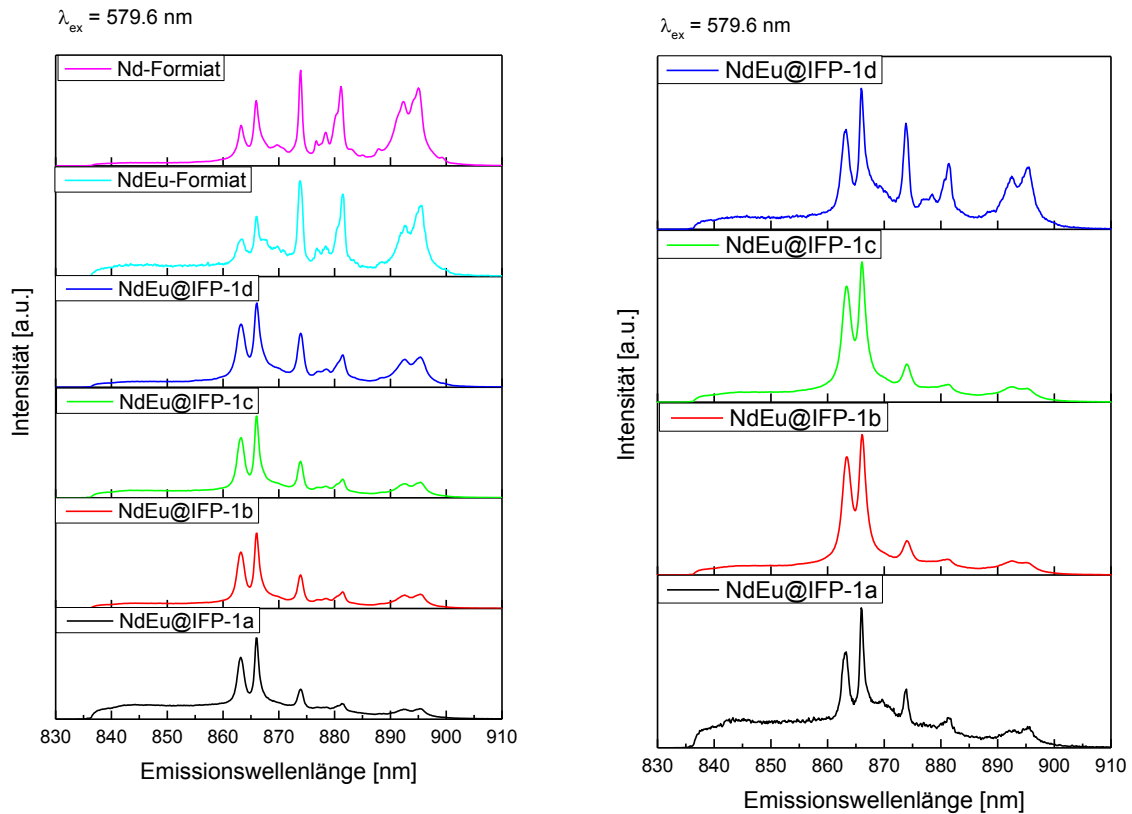


Abb. 44: Lumineszenzspektren für die Proben NdEu@IFP-1 (links – aktiviert, rechts - unbehandelt) gemessen bei $T < 10 \text{ K}$ mit $\lambda_{ex} = 579.6 \text{ nm}$.

Zusammengefasst lässt sich auch für die hochaufgelösten Messungen bei tiefen Temperaturen kein Energietransfer beobachten. Aus den eingangs erläuterten Überlegungen ergibt sich somit, dass der Abstand der Lanthanoid-Ionen untereinander größer als 1.8 nm sein muss, womit eine Besetzung aller Hohlräume mit Lanthanoid-Ionen auch bei höherer Beladung der MOF-Struktur ausgeschlossen werden kann. Auch eine Substitution der Zink-Ionen durch Lanthanoide ist auf Basis der spektroskopischen Messungen nicht zweifelsfrei nachweisbar, ein Austausch einzelner Zink-Atome innerhalb des Gitters ist jedoch denkbar.

Basierend auf Tab. 21 führen diese Erkenntnisse nun zu der Frage, wie sich die MOF-Struktur als solche insbesondere bei höheren Lanthanoid-Gehalten (wie in den Proben NdEu@IFP-1d) stabilisiert. In diesem Zusammenhang kann die im folgenden Kapitel diskutierte Bildung von Formiat-Phasen weitere Erkenntnisse bringen.

4.2.2. Untersuchung der Formiat-Bildung in Imidazol-basierten MOFs verschiedener Lanthanoid-Dotierung

Im Verlauf der Synthese der MOF-Strukturen kann es durch die Zersetzung des Lösungsmittels DMF zur Bildung von Formiat-Phasen kommen, die den Einbau der Lanthanoide in die MOF-Strukturen beeinflussen. Das Auftreten dieser Formiat-Phasen kann spektroskopisch mit den in dieser Arbeit verwendeten Methoden sehr gut verfolgt werden, da das entstehende Europium-Formiat entsprechend der Darstellung in Abb. 45 sehr gut definierte Signale zeigt.

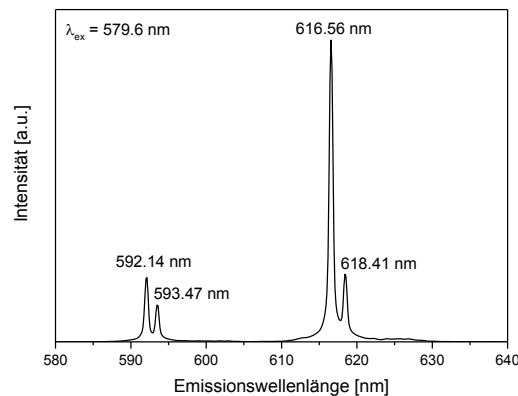


Abb. 45: Lumineszenzspektrum von Europium-Formiat mit $\lambda_{ex} = 579.6$ nm.

In vorhergehenden Arbeiten wurde gezeigt, dass für die vorliegenden Reaktionsbedingungen die Tendenz zur Bildung von Lanthanoid-Formiat-Ionen mit kleiner werdendem Ionen-Radius abnimmt. Konkret bedeutet das, dass die Bildung von Terbium-Formiat weniger favorisiert ist als die von Europium-Formiat, was wiederum seltener gebildet wird als Samarium- und Nd-Formiat.

Im Rahmen der didotierten MOF-Materialien wurde bisher beobachtet, dass sich jeweils beide Lanthanoide (Neodym und Europium aus dem vorhergehenden Kapitel genauso wie die in diesem Kapitel betrachteten Lanthanoide Europium und Samarium) zu gleichen Anteilen einbauen, wobei das Lanthanoid mit dem größeren Ionenradius (und der größten Reaktivität für die Formiat-Bildung) einen steuernden Einfluss ausübt. ^[15]

Zusätzlich haben insbesondere auch die bei der Synthese verwendeten Präkursoren einen Einfluss auf die Formiat-Bildung. Dieser Sachverhalt soll anhand von Abb. 46 kurz erläutert werden. Diese zeigt die Lumineszenzspektren verschiedener Eu@IFP-1-Proben.

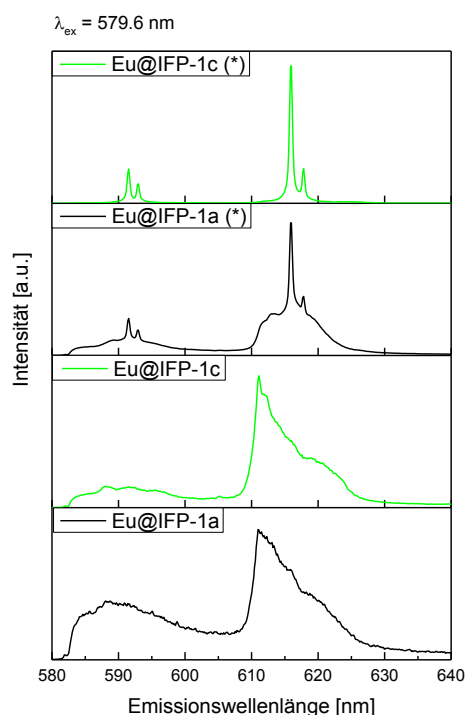


Abb. 46: Lumineszenzspektren verschiedener Eu@IFP-1-Proben bei einer Anregung bei 579.6 nm als typische Anregungswellenlänge für Europium-Formiat gemessen bei $T < 10 \text{ K}$.

Während für die nicht weiter gekennzeichneten Proben die Dotierung der MOF-Strukturen mithilfe von Europium(III)-nitrat erfolgt ist, wurde für die mit (*) markierten Proben Europium(III)-chlorid verwendet. In den Spektren zeigt sich nach Vergleich mit Abb. 45 klar, dass für ebendiese Proben eine verstärkte Formiatbildung zu beobachten ist. Die auf Europium(III)-nitrat basierenden Proben zeigen hingegen keine Formiatbildung. In Tab. 25 sind die jeweiligen Gehalte an Metallionen in diesen Proben zusammengefasst.

Tab. 25: Mithilfe von ICP-OES ermittelte Metall-Gehalte der aus verschiedenen Präkursoren synthetisierten Eu-Proben.^{[15] e}

Proben	eq. $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ bzw. EuCl_3 (*)	Eu [atom%]	Zn [atom%]
Eu@IFP-1a	0.25	0.02 ± 0.01	99.98 ± 0.01
Eu@IFP-1c	0.75	0.48 ± 0.06	99.52 ± 0.06
Eu@IFP-1a (*)	0.25	0.05 ± 0.02	99.95 ± 0.02
Eu@IFP-1c (*)	0.75	100	0

Für die Proben, die mit 0.25 Äquivalenten des jeweiligen Europiumsalzes dotiert wurden, zeigt sich kein signifikanter Unterschied in den Metallgehalten. Dahingegen ist für die mit

^e Die aufgeführten Messergebnisse wurden vom AK Holdt zur Verfügung gestellt.

0.75 Äquivalenten dotierten Proben deutlich, dass bei der Verwendung von Europium(III)-chlorid die MOF-Struktur nicht aufrechterhalten wird und eine vollständige Umwandlung in Europium-Formiat erfolgt. Dies wurde auch mit weiteren Analysemethoden wie IR-Spektroskopie und Röntgendiffraktometrie nachgewiesen. Die entsprechenden Ergebnisse befinden sich im Anhang in Abb. 88 für die (*)-Proben und in [16] für die übrigen Proben.

Die weiteren spektroskopischen Parameter der Proben Eu@IFP-1 sind in Tab. 26 zusammengestellt, die zugehörigen Spektren sind in Abb. 89 bis Abb. 91 im Anhang gezeigt. Die Lagen der Stark-Aufspaltungen sowie die daraus errechneten Kristallfeldstärkeparameter sind in Tab. 41 im Anhang zusammengestellt.

Tab. 26: Zusammenfassung der ermittelten Strukturparameter für die Proben Eu@IFP-1. Für die ermittelte Symmetrie wird die Schoenflies-Symbolik verwendet, die Kristallsysteme werden nach der Pearson-Systematik abgekürzt. Die Hinterlegung mit gleichen Farben zeigt eine Ähnlichkeit in den Werten der Kristallfeldstärkeparameter.

Probe	${}^5D_0-{}^7F_0$ -Übergänge (in nm)	$N_v(B_{2q})$ (in cm^{-1})	R	Kristallsystem (XRD)	Symmetrie (XRD)	Symmetrie (Spektren)	Kristallsystem (Spektren)
Eu@IFP-1a	I: 578.51	-	1.70	trigonal (aus: [16][86])	C_3 [86]	-	-
	II: 579.55		1.51				
Eu@IFP-1c	I: 578.56	1508	3.44				
	II: 579.53	1039	3.49				
Eu@IFP-1a (*)	I: 578.99	-	1.76	-	-	C_{6v}, C_6, C_{4v}, C_4	h, t
	II: 578.99, entartet	192					
	II: 579.63, entartet	192	2.32				
Eu@IFP-1c (*)	I: 579.48, entartet	211	3.22	-	-	C_{6v}, C_6, C_{4v}, C_4	h, t
	I: 579.63, entartet	211	3.15				

Auch hier zeigt sich die Formiat-Bildung der (*)-Proben deutlich. Die berechneten Kristallfeldstärkeparameter sind sehr klein, da lediglich die zwei für das Formiat typischen scharfen Aufspaltungen des ${}^5D_0-{}^7F_1$ -Übergangs sichtbar sind. Für die Probe Eu@IFP-1a (*) ist

dennoch deutlich eine weitere Spezies neben dem Formiat sichtbar, deren Kristallfeldstärkeparameter aber nicht bestimmbar ist.

Da die Formiatbildung für Samarium favorisierter als für Europium ist^[15], soll nun anhand der didotierten Proben EuSm@IFP-1 beobachtet werden, wie sich dies auf die spektralen Parameter auswirkt. Wie in von Abb. 47 illustriert wird, konnte für die Proben EuSm@IFP-1 eine deutliche Formiatbildung beobachtet werden.

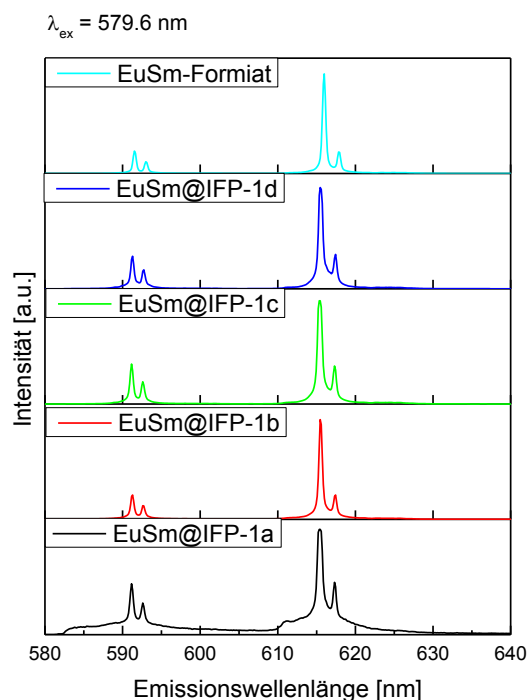


Abb. 47: Lumineszenzspektren der EuSm@IFP-1-Proben und des EuSm-Formiats bei einer Anregung bei 579.6 nm als typische Anregungswellenlänge für Europium-Formiat gemessen bei $T < 10$ K.

Typisch sind auch hier die sehr definierten Signale, die auch bzgl. ihrer Lage mit der ebenfalls dargestellten Formiat-Referenz übereinstimmen. Der steuernde Einfluss des Samariums führt zu einer Steigerung der Lanthanoid-Formiatbildung. Das wird durch die mittels ICP-OES bestimmten Lanthanoid-Gehalte in Tab. 27 nochmals unterstrichen. Hier kann analog zu den Analysen der monodotierten Eu@IFP-1(*)-Proben festgestellt werden, dass für die Proben EuSm@IFP-1c und EuSm@IFP-1d die MOF-Struktur nicht aufrechterhalten wird und Formiatbildung dominiert. Die weiteren spektroskopischen Parameter der Proben EuSm@IFP-1 und des EuSm-Formiats sind in Tab. 42 im Anhang zusammengestellt, die zugehörigen Spektren

sind in Abb. 92 bis Abb. 94 im Anhang gezeigt. Die Lagen der Stark-Aufspaltungen sowie die daraus errechneten Kristallfeldstärkeparameter sind in Tab. 41 im Anhang zu finden.

Tab. 27: Mithilfe von ICP-OES ermittelte Lanthanoid-Gehalte der EuSm-Proben.^[15]

Proben	eq. Ln(NO ₃) ₃	Eu [atom%]	Sm [atom%]	Zn [atom%]
EuSm@IFP-1a	0.25/0.25	2.56±0.01	2.19±0.01	99.25±0.02
EuSm@IFP-1b	0.50/0.50	35.59±0.12	35.66±0.18	28.75±0.08
EuSm@IFP-1c	0.75/0.75	45.82±0.11	46.24±0.13	7.95±0.04
EuSm@IFP-1d	1.00/1.00	49.08±0.09	49.96±0.10	0.96±0.02

Bei den in Kapitel 4.2.1 betrachteten NdEu@IFP-1-Proben ist ebenfalls eine Formiat-Bildung zu erkennen. In Abb. 44 (links) ist die Lumineszenz der einzelnen NdEu@IFP-1-Proben mit der des NdEu-Formiats bei einer Anregung mit 579.6 nm verglichen. Dabei werden Ähnlichkeiten in der spektralen Signatur insbesondere für die Probe NdEu@IFP-1d deutlich, die laut Tab. 21 auch einen großen Anteil an Metall-Ionen enthält. Aber auch die anderen NdEu@IFP-1-Proben zeigen Hinweise auf eine enthaltene Formiat-Phase.

In diesem Zusammenhang kann auch die in Kapitel 4.2.1 beobachtete Ausbildung von zwei verschiedenen Spezies, die nach verschiedenen Verzögerungszeiten beobachtbar waren, diskutiert werden (Darstellung in Abb. 35 (links)). Bei der kurzlebigen Spezies zeigen sich hinsichtlich der Bandenlagen deutliche Übereinstimmungen mit den Bandenlagen des Europium-Formiats in Abb. 45. Der für das Europium-Formiat typische ⁵D₀-⁷F₀-Übergang bei 579.6 nm ist jedoch nicht beobachtbar, was auf den geringen Extinktionskoeffizienten dieses Übergangs zurückgeführt werden kann. Die Kristallstruktur des Europium-Formiats ist folgend einer Röntgenkristallstrukturanalyse trigonal^[15], was mit der spektral ermittelten Symmetrie übereinstimmt.

Hinsichtlich der mittleren Lumineszenzabklingzeiten wurde für die Proben ein Wert von ca. 449 µs bis 467 µs (je nach Übergang) ermittelt. Als Lumineszenzabklingzeit des Europium-Formiats bei Raumtemperatur und nach Anregung mit 394 nm ist ein Wert von 770 µs tabelliert^[87]. Wenn nun entsprechend die in Tab. 39 im Anhang aufgeführten einzelnen Lebenszeiten der multiexponentiellen Abklingrate verglichen werden, kann tatsächlich eine Lumineszenzabklingzeit mit einem Wert von 718 µs bis 723 µs (je nach Übergang) ausfindig gemacht werden. Bei dieser Lumineszenzabklingzeit handelt es sich allerdings um die größte innerhalb der triexponentiellen Anpassung, woraus sich auch die deutlich kleineren mittleren

Lumineszenzabklingzeiten erklären. Da es sich bei der hier diskutierten Spezies jedoch um die kurzlebige der beiden handelt, ist eine Übereinstimmung dieser Spezies mit Europium-Formiat nicht zweifelsfrei gegeben. Es müsste überprüft werden, ob es entsprechende Desaktivierungsprozesse gibt, die an dieser Stelle eine Rolle spielen könnten und die die Abweichungen erklären. In diesem Fall wäre die Zuordnung der kurzlebigen Spezies zur Lumineszenz des Europium-Formiats auch auf Basis der weiteren Parameter dann durchaus plausibel.

Es könnte sich bei dieser Spezies allerdings auch um Neodym-Europium-Formiat handeln. Dieses hat eine mittlere Lumineszenzabklingzeit bei Temperaturen < 10 K und nach Anregung mit 579.6 nm von 815 μ s. Die Lumineszenzabklingkurve ist in Abb. 48 (links) gezeigt, die einzelnen Lebenszeiten und Amplituden der triexponentiellen Abklingrate sind in Tab. 39 im Anhang aufgeführt.

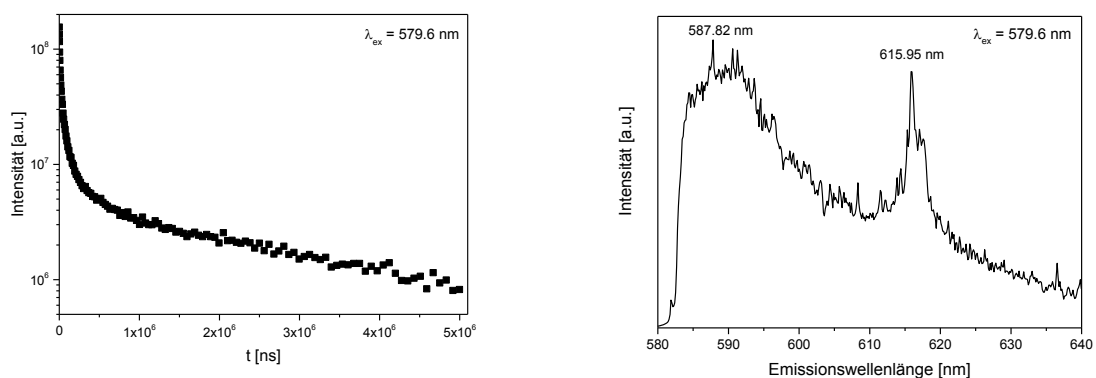


Abb. 48: Lumineszenzabklingkurve (links) und Emissionsspektrum des Neodym-Europium-Formiats gemessen bei $T < 10$ K. (nicht normiert) mit $\lambda_{ex} = 579.6$ nm.

Da die Messbedingungen nicht mit denen in Abb. 35 (links) vergleichbar sind, sollen diese mit der Messung der entsprechenden unbehandelten Proben bei Temperaturen < 10 K und nach Anregung mit 579.5 nm in Abb. 82 im Anhang verglichen werden, da die zwei unterschiedlichen Spezies unabhängig von den Messbedingungen existieren sollten. Für diese wurden mittlere Lumineszenzabklingzeiten von 1044 μ s bzw. 1119 μ s (je nach Übergang) ermittelt. Die eine mittlere Lumineszenzabklingzeit von Neodym-Europium-Formiat ist also kürzer als die der entsprechenden Proben NdEu@IFP-1, weshalb es sich bei der in Abb. 35 (links) beobachteten kurzlebigen Spezies also um Neodym-Europium-Formiat handeln könnte. Dagegen spricht jedoch, dass die Bandenlagen und die spektrale Signatur nicht

übereinstimmen. Das Signal-Rausch-Verhältnis des in Abb. 48 (rechts) dargestellten Emissionsspektrum des Neodym-Europium-Formiat ist trotz geeigneter Messparameter eher schlecht und das Spektrum wird von einem vermutlichen Streusignal überlagert. Aus diesem Grund muss die Übereinstimmung der kurzlebigen Spezies mit Neodym-Europium-Formiat ebenso ausgeschlossen werden wie die Übereinstimmung mit Europium-Formiat.

Zusammengefasst ergibt sich für die Struktur der untersuchten Proben generell die Vermutung, dass die enthaltenen Lanthanoid-Ionen weder in die Hohlräume noch in das Gitter des MOFs eingelagert wurden, sondern dass sich vielmehr Formiat-Domänen innerhalb der Proben gebildet haben und diese nicht homogen sind. Diese strukturelle Besonderheit wäre auf jeden Fall bei der Planung zukünftiger Anwendungen der didotierten MOFs zu beachten.

5. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde das Potential der Europium-Lumineszenz für die strukturelle Analyse anhand von zwei verschiedenen Klassen von neuartigen Materialien dargestellt. Das sind zum einen Nanopartikel mit Matrices aus mehreren Metall-Mischoxiden und Dotierungen durch die Sonde Europium und zum anderen Metallorganische Netzwerke (MOFs), die mit Neodym-, Samarium- und Europium-Ionen beladen sind.

Die Synthese der aus der Kombination von Metalloxiden enthaltenen Nanopartikel ist unter milden Bedingungen mithilfe von speziell dafür hergestellten Reagenzien erfolgt und hat zu sehr kleinen, amorphen Nanopartikeln geführt. Durch eine Temperaturbehandlung hat sich die Kristallinität erhöht und damit verbunden auch die Kristallstruktur sowie die Position des Dotanden Europium verändert. Die hochaufgelöste Europium-Spektroskopie bei ultratiefen Temperaturen mit speziesspezifischer Anregung führt zur Sichtbarkeit von Stark-Aufspaltungen. In Kombination mit etablierten Methoden wie der Röntgendiffraktometrie kann dadurch ein genaues Bild der Kristallstruktur im makroskopischen wie mikroskopischen Rahmen gezeichnet werden.

Die exemplarische Auswertung der Probe $\text{Ce}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{O}_2:\text{Eu}$ hat das Potential der Kombination von mehreren spektroskopischen Methoden mit der Röntgendiffraktometrie gezeigt. Während diese einen Blick auf das Kristallgitter als Gesamtes ermöglicht hat, so hat die Lumineszenz von Europium Aussagen über dessen lokale Symmetrien getroffen. Diese wurde durch Sauerstofffehlstellen, die durch die verschiedenen Wertigkeiten der matrixbildenden Metalle sowie der Dotanden entstehen, verändert. Um die in dieser Arbeit aufgestellte These der fehlenden Anregbarkeit einiger Materialien aufgrund von besonders hoher Symmetrie zu untersuchen, wäre eine weitergehende Untersuchung der Proben mit einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{ex}} = 395 \text{ nm}$ durchzuführen, da bei dieser Wellenlänge eine unspezifische Anregung des ${}^7\text{F}_0\text{-}{}^5\text{L}_6$ -Übergangs erfolgt. Dadurch kann das Verbot des ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_0$ -Übergangs umgangen werden kann.

Die Untersuchung der Probe $\text{Ti}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{O}_2:\text{Eu}$ hat einen Einblick in die sehr differenzierten Möglichkeiten der hochaufgelösten Europium-Spektroskopie gegeben. Es wurde gezeigt, wie exakt die Abgrenzung einzelner Europium-Spezies zueinander erfolgen kann, indem auf die Besonderheiten dieser Probe eingegangen wurde.

Die Sauerstofffehlstellen im Kristallgitter beeinflussen zugleich die Sauerstoffleitfähigkeit der Nanopartikel, welche für die Anwendung als Katalysatoren in industriellen Prozessen von Bedeutung ist. Zur weiteren Charakterisierung wurde daher eine Untersuchung der amorphen Proben mittels Temperatur-programmierter Reduktion (TPR) durchgeführt. Diese zeigen eine höhere Sauerstoffmobilität und damit eine größere Aktivität als die hochkristallinen Proben. Die gezeigte katalytische Charakterisierung kann nur einen ersten Schritt in einer Reihe von Untersuchungen bedeuten, die die Potentiale der verschiedenen Nanomaterialien evaluieren können.

Auch für die Anwendungsmöglichkeiten in biologischen Systemen spielt die Sauerstoffleitfähigkeit eine entscheidende Rolle. So beeinflusst diese die Möglichkeit der Partikel zum Abfangen reaktiver Sauerstoffspezies (ROS), die neben Alzheimer^[4] u.a. auch zur Mutation von Zellen und somit zu Krebserkrankungen führen können. Weiterhin können die präsentierten Nanopartikel aufgrund dieser Eigenschaften auch als Sensoren und Therapeutika von Entzündungsprozessen eingesetzt werden. Um diese Anwendungen realisieren zu können, wäre jedoch zunächst eine weitergehende Charakterisierung der Partikel erforderlich.

So ist bekannt, dass die Form und die Größe von Nanopartikeln einen Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften hat.^[36] Eine dahingehende Untersuchung wäre mittels leistungsfähiger Mikroskopie-Methoden wie der hochauflösenden Transmissions-elektronenmikroskopie (HR-TEM) möglich. Für eine weitere Untersuchung lokaler Strukturen könnte sich auch die Untersuchung mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie (EXAFS, engl. *extended x-ray absorption fine structure*) als geeignet erweisen.

Auch die Durchführung weiterer katalytischer Test wäre zur Analyse des Potentials notwendig. Bei der zusätzlichen Bedampfung der Nanopartikel mit Edelmetallen könnten sich weitere Verstärkungseffekte ergeben^[36], die für eine Optimierung des Systems nicht unberücksichtigt bleiben sollten. Neben ihrem Potential für katalytische Anwendungen im industriellen wie biologischen Bereich sind die untersuchten Mischoxid-Nanopartikel auch aufgrund ihrer Verwendbarkeit als Matrix in Aufkonversionsprozessen von Interesse. Die Probe $\text{Ce}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_2:\text{Eu},\text{Er}$ zeigte in den ersten Untersuchungen dahingehend die vielversprechendsten Eigenschaften. Es ist denkbar, durch eine Verknüpfung der

Funktionalitäten auf diese Weise ein vielseitiges Werkzeug aufzubauen. So könnte eine Kombination aus der Markierung von Krebszellen mithilfe der aufkonvertierenden Nanopartikel^[65] mit dem Abfangen reaktiver Sauerstoffspezies als Verursacher weiterer Zellmutationen die Basis für eine nachhaltige Therapieform darstellen. Eine der wichtigsten Fragestellungen für den Einsatz in biologischen Anwendungen ist die der Toxizität der zu verwendenden Nanopartikel. Diese hängt neben Größe, Form, Oberflächenstruktur und Zusammensetzung sowie Dotierung der Nanopartikel auch vom jeweiligen Expositionsziel ab^{[3][9]} und müsste daher multidimensional evaluiert werden.

Die Metallorganischen Netzwerke eignen sich aufgrund ihrer mikroporösen Struktur für Anwendungen in der Speicherung gleichermaßen von Nutzgasen wie auch von Schadstoffen.^[10] Ebenfalls ist eine biologische Anwendung denkbar, die hier den Bereich der *drug delivery*-Reagenzien betrifft.

Erfolgt die Einlagerung von Lanthanoid-Ionen in die Struktur der Metallorganischen Netzwerke, so können diese bei der entsprechenden Kombination als Weißlicht-Emitter fungieren. Dabei ist neben den Verhältnissen zwischen den Lanthanoid-Ionen auch die genaue Position innerhalb des Netzwerks sowie die Distanz zu anderen Ionen von Interesse. An dieser Stelle ist die Umgebungssensitivität der Europium-Lumineszenz von großem Nutzen. Es konnte gezeigt werden, dass es innerhalb der Strukturen zur Bildung von Formiat-Domänen gekommen ist. Dabei hing die Tendenz zur Formiat-Bildung entscheidend von den jeweils verwendeten Lanthanoiden und auch von den spezifischen Reagenzien ab. Die weitergehende Verfolgung und Bewertung der Parameter, welche die Formiat-Bildung beeinflussen, müsste Gegenstand zukünftiger Forschung sein. Zur realen Anwendung der MOF-Strukturen als Weißlicht-Emitter wäre zudem die Durchführung weiterer Chromatizitäts-Messungen notwendig.

Insgesamt stellt sich die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Methodik des Einsatzes von Europium als strukturelle Sonde in höchstem Maße vielseitig dar und zeigt seine größte Stärke in der Kombination mit weiteren Methoden der Strukturanalytik. Die auf diese Weise genauestens charakterisierten neuartigen Materialien können nun gezielt und anwendungsfokussiert weiterentwickelt werden, um zukünftig in den zuvor erläuterten Bereichen eingesetzt werden zu können.

6. Danksagung

Die Anfertigung dieser Arbeit wäre nicht möglich gewesen ohne die große Unterstützung, die ich von so vielen Seiten erhalten habe. Dafür möchte ich mich bei allen direkt oder indirekt beteiligten Menschen ganz herzlich bedanken!

Ich danke Herrn apl. Prof. Michael U. Kumke als meinem Doktorvater für die Begleitung durch die gesamte Zeit, für seine Ratschläge, Ideen und seine schier unerschöpfliche Geduld.

Für die Übernahme der weiteren Gutachten danke ich Herrn Prof. Dr. Andreas Taubert (Universität Potsdam, Supramolekulare Chemie) und Herrn Prof. Dr. Klaus Müller-Buschbaum (Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Institut für Anorganische Chemie).

Außerdem danke ich der gesamten Arbeitsgruppe für Physikalische Chemie für die angenehme Arbeitsatmosphäre und den starken Zusammenhalt. Dabei möchte ich insbesondere Herrn Prof. Hans-Gerd Löhmannsröben danken für die Möglichkeit, ein Teil des Ganzen zu werden.

Die Aufnahme sämtlicher Röntgendiffraktogramme ist durch Frau Dr. Christina Günter (Universität Potsdam, Institut für Erd- und Umweltwissenschaften) erfolgt und die Elementaranalysen wurden von Yasemin Linde (AK Linker) durchgeführt. Beiden danke ich für die Unterstützung.

Die Untersuchung der katalytischen Eigenschaften der Mischoxid-Nanomaterialien wurde am Departamento de Ciencia de los Materiales, Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica an der Universidad de Cádiz in der Gruppe von Prof. Dr. Miguel Cauqui durch Dra. Pili Yeste durchgeführt. Ich bin sehr dankbar, dass ich dadurch eine weitere Seite dieser Materialien entdecken durfte.

Für die Bereitstellung der MOF-Proben, deren spektroskopische Untersuchung ich in Kapitel 4.2 gezeigt habe, und die Einführung in die Welt der MOFs sowie die Beantwortung aller meiner Fragen dazu danke ich Dr. Karsten Behrens und Prof. Hans-Jürgen Holdt.

Als „mein“ Masterstudent hat mich Alkit Beqiraj nicht nur für die Thematik der Aufkonversion begeistern können, sondern hat mir darüber hinaus auch viele wertvolle Erkenntnisse über die untersuchten Nanopartikel geliefert, die in diese Arbeit eingeflossen sind.

Meine Arbeitszeit im Büro 0.54 habe ich über die Zeit mit netten Menschen (die dabei mehr als Kolleginnen und Kollegen waren) teilen dürfen. Anna Lopéz de Guereñu, Selma Nacak, Dr. Philipp Primus und Maik Berg – ich danke euch für die Gespräche und die Inspiration.

Ebenso mehr als nur Kolleginnen und Kollegen waren auch Katja Burek, Sean M. McGee, Philipp Bastian, Eric Jablowski sowie der Rest der „MUK“-Gruppe und auch Stefanie Vogel, Dr. Lydia Olejko und Dr. Julia Prinz - vielen Dank für die gute Zeit! Sollte ich in dieser Aufzählung jemanden vergessen haben, so sei diesen Menschen hiermit in besonderem Maße gedankt!

Ich bin tief dankbar für die Unterstützung, die ich in jedem einzelnen Moment durch mein näheres und weiteres Umfeld erhalten habe. Dies ist nicht selbstverständlich und lässt mich demütig auf die günstigen Umstände blicken, die mir diesen Schritt ermöglicht haben. Ich danke euch allen für jede Sache, die ich von euch lernen durfte.

7. Eigenständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die Dissertation mit dem Thema „Europium als strukturelle Sonde zur Analyse neuartiger Materialien“ an keiner anderen Hochschule eingereicht wurde. Weiterhin erkläre ich, dass diese selbstständig von mir und nur mit den angegebenen Mitteln angefertigt wurde.

Potsdam, den 30. Oktober 2018

8. Anhang

Tab. 28: Syntheseparameter für die Nanopartikel $Ce_{0.5}Gd_{0.5}O_2:Eu$ und $Ce_{0.5}Sm_{0.5}O_2:Eu$.

Formel	$Ce_{0.5}Gd_{0.5}O_2:Eu$		$Ce_{0.5}Sm_{0.5}O_2:Eu$	
	(1)	(2)	(1)	(2)
Wasser	105 mL (+ 10 mL)	80 mL	105 mL (+ 50 mL)	85 mL (+ 10 mL)
Tensidgemisch (gesamt)	35.83 g	27.58 g	33.95 g	28.19 g
Tensid 13/6.5	20.75 g	20.34 g	-	-
Tensid 13/6	15.08 g	7.24 g	13.04 g (+ 7.70 g)	12.61 g
Tensid 13/5	-	-	20.91 g (+ 7.18 g)	15.58 g (+ 20.00 g)
Öl	35.09 g	26.73 g (+ 5 g n-Hexan)	34.91 g	18.33 g (+ 20 g n-Hexan)
Gewicht: Ölphase	74.1 g		74.1 g	
Hexan	70 g		70 g	
Ce(ethex) ₃	1.9952 g		1.9909 g	
Sm(ethex) ₃	-		2.0274 g	
Gd(ethex) ₃	2.0622 g		-	
Eu(ethex) ₃	0.0405 g		0.0402 g	
pH-Wert	11.7	11.43	10.76	10
Rühr-Parameter	1100 rpm, 34 °C	1100 rpm, 29 °C	900 rpm, 27 °C	750 rpm, 36 °C

Tab. 29: Syntheseparameter für die Nanopartikel $Ce_{0.5}Yb_{0.5}O_2:Eu$ und $Ce_{0.8}Yb_{0.18}O_2:Er, Eu$.

Formel	$Ce_{0.5}Yb_{0.5}O_2:Eu$		$Ce_{0.8}Yb_{0.18}O_2:Er, Eu$	
	(1)	(2)	(1)	(2)
Wasser	105 mL	90 mL	105 mL	105 mL
Tensidgemisch (gesamt)	35.06 g	28.87 g	35.56 g	35.04 g
Tensid 13/6.5	26.27 g	20.13 g	28.74 g	-
Tensid 13/6	8.79 g	8.74 g	6.82 g	-
Tensid 13/5	-	-	-	14.95 g
Tensid 13/7	-	-	-	20.09 g
Öl	35.01 g	28.62 g	35.69 g	31.77 g
Gewicht: Ölphase	74.1 g		74.1 g	
Hexan	70 g		70 g	
Ce(ethex) ₃	1.9967 g		3.1911 g	
Yb(ethex) ₃	2.1087 g		0.7586 g	
Er(ethex) ₃	-		0.0821 g	
Eu(ethex) ₃	0.0407 g		0.0409 g	
pH-Wert	11.29	11.42	11.32	11.19
Rühr-Parameter	1000 rpm, Raumtemperatur	1000 rpm, Raumtemperatur	500 rpm, Raumtemperatur	500 rpm, Raumtemperatur

Tab. 30: Syntheseparameter für die Nanopartikel $Zr_{0.5}Gd_{0.5}O_2:Eu$ und $Zr_{0.5}Sm_{0.5}O_2:Eu$.

Formel	$Zr_{0.5}Gd_{0.5}O_2:Eu$		$Zr_{0.5}Sm_{0.5}O_2:Eu$	
	(1)	(2)	(1)	(2)
Wasser	110 mL	105 mL	105 mL	105 mL
Tensidgemisch (gesamt)	35.00 g	35.07 g	34.91 g	34.95 g
Tensid 13/6.5	25.23 g	25.66 g	25.08 g	25.09 g
Tensid 13/6	9.77 g	9.41 g	9.83 g	9.85 g
Öl	35.01 g	35.72 g	35.01 g	35.72 g
Gewicht: Ölphase	74.4 g		74.4 g	
Hexan	70 g		70 g	
Zr(ethex) ₄	2.3250 g		2.3436 g	
Sm(ethex) ₃	-		2.0267 g	
Gd(ethex) ₃	2.0537 g		-	
Eu(ethex) ₃	0.0410 g		0.0436 g	
pH-Wert	10.74	11.36	11.58	11.13
Rühr-Parameter	1200 rpm, 27 °C	1200 rpm, 27 °C	1300 rpm, 29 °C	1200 rpm, 27 °C

Tab. 31: Syntheseparameter für die Nanopartikel $Zr_{0.5}Yb_{0.5}O_2:Eu$ und $Zr_{0.8}Yb_{0.18}O_2:Eu, Er$.

Formel	$Zr_{0.5}Yb_{0.5}O_2:Eu$		$Zr_{0.8}Yb_{0.18}O_2:Er, Eu$	
	(1)	(2)	(1)	(2)
Wasser	105 mL	105 mL	105 mL	105 mL
Tensidgemisch (gesamt)	35.06 g	35.16 g	34.19 g	35.42 g
Tensid 13/6.5	25.25 g	24.75 g	-	-
Tensid 13/6	9.81 g	10.41 g	-	-
Tensid 13/5	-	-	9.27 g	10.06 g
Tensid 13/7	-	-	24.92 g	25.36 g
Öl	35.37 g	32.03 g	35.07 g	37.88 g
Gewicht: Ölphase	75.5 g		74.6 g	
Hexan	71 g		70 g	
Zr(ethex) ₄	2.3308 g		3.7212 g	
Yb(ethex) ₃	2.1113 g		0.7610 g	
Er(ethex) ₃	-		0.0833 g	
Eu(ethex) ₃	0.0408 g		0.0414 g	
pH-Wert	11.16	11.16	11.16	11.19
Rühr-Parameter	1000 rpm, Raumtemperatur	850 rpm, Raumtemperatur	500 rpm, Raumtemperatur	500 rpm, Raumtemperatur

Tab. 32: Syntheseparameter für die Nanopartikel $Ti_{0.5}Gd_{0.5}O_2:Eu$ und $Ti_{0.5}Sm_{0.5}O_2:Eu$.

Formel	$Ti_{0.5}Gd_{0.5}O_2:Eu$		$Ti_{0.5}Sm_{0.5}O_2:Eu$	
	(1)	(2)	(1)	(2)
Wasser	105 mL	105 mL	105 mL	105 mL
Tensidgemisch (gesamt)	35.94 g	35.42 g	35.14 g	35.78 g
Tensid 13/6.5	26.71 g	25.55 g	25.49 g	25.72 g
Tensid 13/6	9.24 g	9.86 g	9.65 g	10.06 g
Öl	35.03 g	36.14 g	34.88 g	34.50 g
Gewicht: Ölphase	74.3 g		74.3 g	
Hexan	70 g		70 g	
Ti(ethex) ₄	2.1768 g		2.1797 g	
Sm(ethex) ₃	-		2.0367 g	
Gd(ethex) ₃	2.0631 g		-	
Eu(ethex) ₃	0.0418 g		0.0409 g	
pH-Wert	11.37	11.47	11.46	11.39
Rühr-Parameter	950 rpm, 27 °C	850 rpm, 28 °C	1200 rpm, 27 °C	1200 rpm, 27 °C

Tab. 33: Syntheseparameter für die Nanopartikel $Ti_{0.5}Yb_{0.5}O_2:Eu$ und $Ti_{0.8}Yb_{0.18}O_2:Er, Eu$.

Formel	$Ti_{0.5}Yb_{0.5}O_2:Eu$		$Ti_{0.8}Yb_{0.18}O_2:Er, Eu$	
	(1)	(2)	(1)	(2)
Wasser	105 mL	105 mL	105 mL	105 mL
Tensidgemisch (gesamt)	35.12 g	35.76 g	35.79 g	35.30 g
Tensid 13/6.5	25.80 g	25.41 g	-	-
Tensid 13/6	9.31 g	10.35 g	-	-
Tensid 13/5	-	-	9.63 g	9.46 g
Tensid 13/7	-	-	26.17 g	25.85 g
Öl	35.14 g	37.53 g	35.43 g	38.03 g
Gewicht: Ölphase	76.3 g		74.4 g	
Hexan	72 g		70 g	
Ti(ethex) ₄	2.1742 g		3.4774 g	
Yb(ethex) ₃	2.1087 g		0.7538 g	
Er(ethex) ₃	-		0.0851 g	
Eu(ethex) ₃	0.0415 g		0.0404 g	
pH-Wert	11.12	11.11	11.16	11.23
Rühr-Parameter	600 rpm, Raumtemperatur	500 rpm, Raumtemperatur	500 rpm, Raumtemperatur	500 rpm, Raumtemperatur

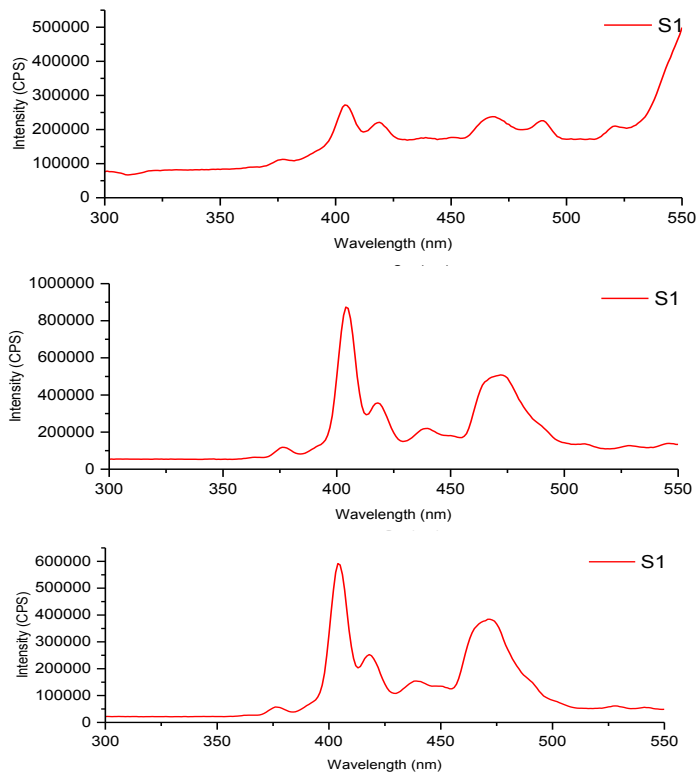


Abb. 49: Anregungsspektrum des Öls $Ce_{0.5}Sm_{0.5}O_2:Eu$ mit $\lambda_{em} = 570\text{ nm}$ (oben), $\lambda_{em} = 579\text{ nm}$ (Mitte) und $\lambda_{em} = 643\text{ nm}$ (unten).

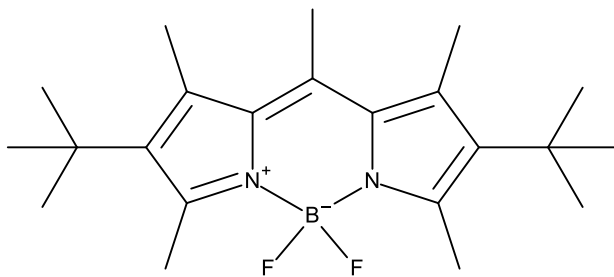


Abb. 50: Strukturformel des Farbstoffs Pyromethene 597.^[49]

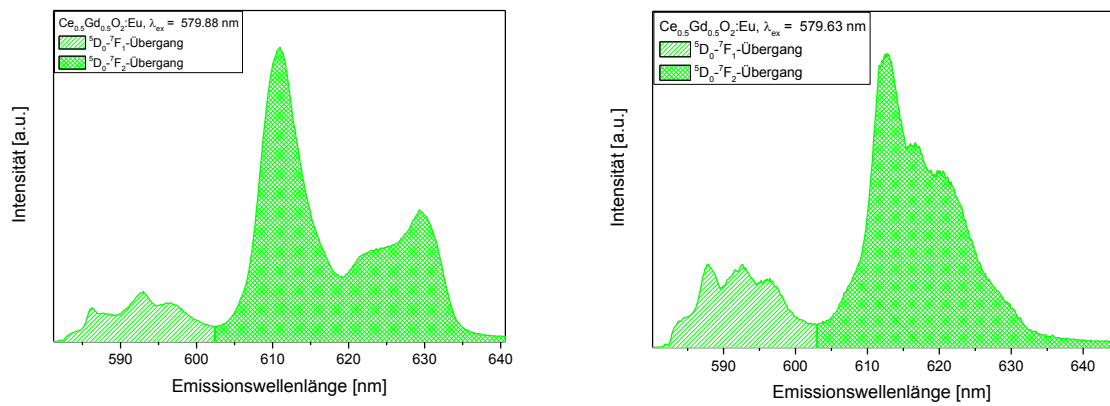


Abb. 51: Bestimmung des Asymmetrieverhältnisses R für die Probe $Ce_{0.5}Gd_{0.5}O_2:Eu$ (links: Temperaturbehandlung: 500 °C mit $\lambda_{ex} = 579.88\text{ nm}$, rechts: ohne Temperaturbehandlung mit $\lambda_{ex} = 579.63\text{ nm}$).

Tab. 34: Energiewerte der einzelnen Stark-Aufspaltungen und daraus errechnete Kristallfeldstärkeparameter für die Proben $Ce_{0.5}Gd_{0.5}O_2:Eu$ und $Ti_{0.5}Sm_{0.5}O_2:Eu$. Die Hinterlegung mit gleichen Farben zeigt eine Ähnlichkeit in den Werten der Kristallfeldstärkeparameter. Mit * markierte Spezies zeigen eine Entartung in den Stark-Aufspaltungen.

Probe / Spezies	$^5D_0-^7F_0$ -Übergänge (in nm)	E_1 in nm	E_2 in nm	E_3 in nm	$N_v(B_{2q})$ (in cm^{-1})
$Ce_{0.5}Gd_{0.5}O_2:Eu$ (1000 °C)					
Spezies I	579.98	586.23	592.99	596.70	1383
Spezies II, 1	581.23	589.15	593.39	595.50	839
Spezies II, 2 (*)	581.23	589.15	593.39	593.39	613
$Ce_{0.5}Gd_{0.5}O_2:Eu$ (500 °C)					
Spezies I	579.88	586.23	592.99	596.70	1383
$Ce_{0.5}Gd_{0.5}O_2:Eu$ (unbehandelt)					
Spezies I	579.62	587.82	592.59	596.17	1093
$CeO_2:Eu$ (1000 °C)^[37]					
-	579.8	588.19	591.28	592.30	555
Spezies I	580.3	586.06	590.70	595.70	1264
Spezies III (*)	580.9	587.14	595.58	595.58	1219
$Ti_{0.5}Sm_{0.5}O_2:Eu$ (1000 °C)					
Spezies I (*)	576.83	591.40	596.17	596.17	684
Spezies II (*)	577.68	592.19	595.77	595.77	799
Spezies III	579.03	584.64	591.66	596.56	1608
Spezies IV, 1	579.03	585.97	593.92	596.56	1387
Spezies IV, 2	579.33	585.31	593.65	595.37	1382
Spezies IV, 3	580.23	587.03	594.31	597.49	1388
Spezies V	581.28	588.75	595.77	596.56	1086
$Ti_{0.5}Sm_{0.5}O_2:Eu$ (500 °C)					
	579.28	587.69	591.66	597.49	1282
$Ti_{0.5}Sm_{0.5}O_2:Eu$ (keine Temperaturbehandlung)					
	579.41	587.69	592.06	596.03	1090

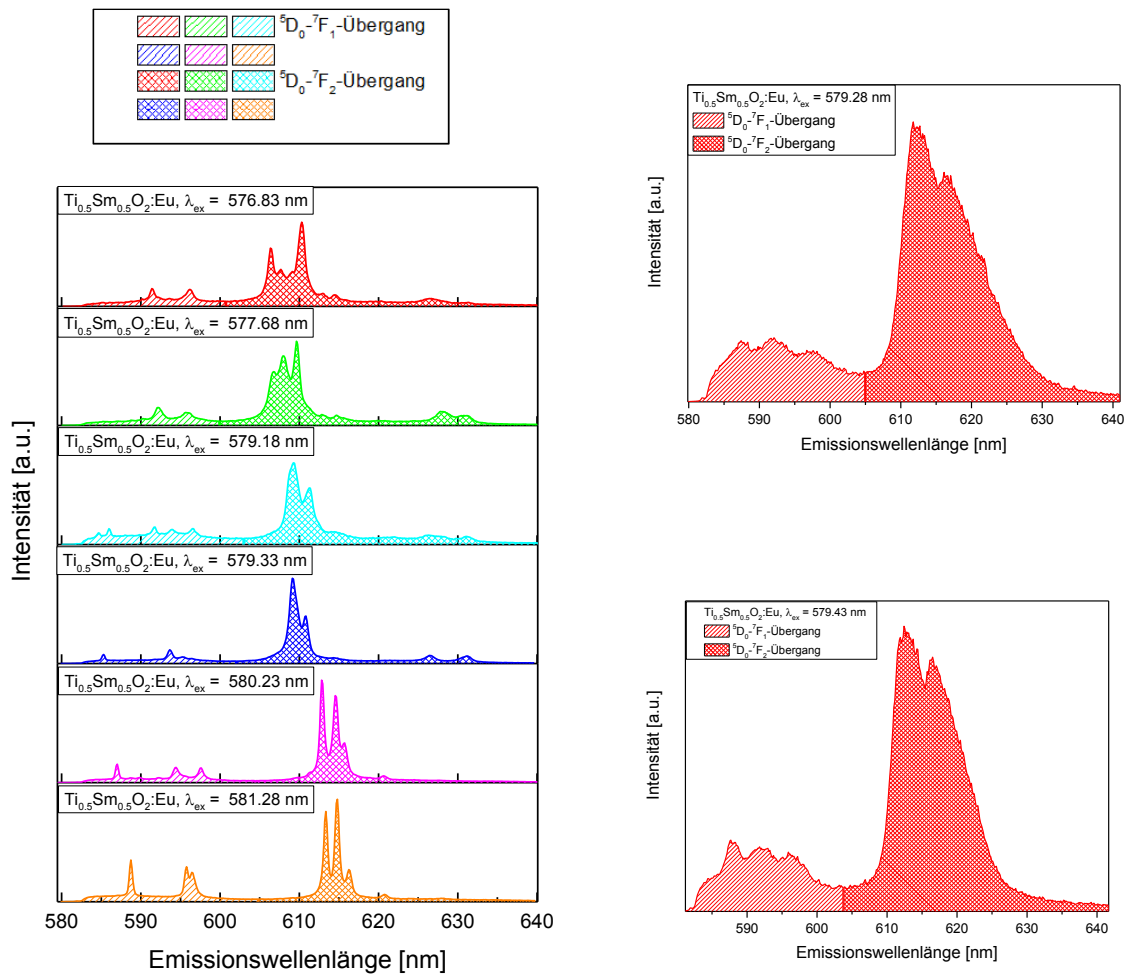


Abb. 52: Bestimmung des Asymmetrieverhältnisses R für die Probe $Ti_{0.5}Sm_{0.5}O_2:Eu$ bei den angegebenen Anregungswellenlängen (links: Temperaturbehandlung: 1000 °C, rechts oben: Temperaturbehandlung: 500 °C, rechts unten: ohne Temperaturbehandlung).

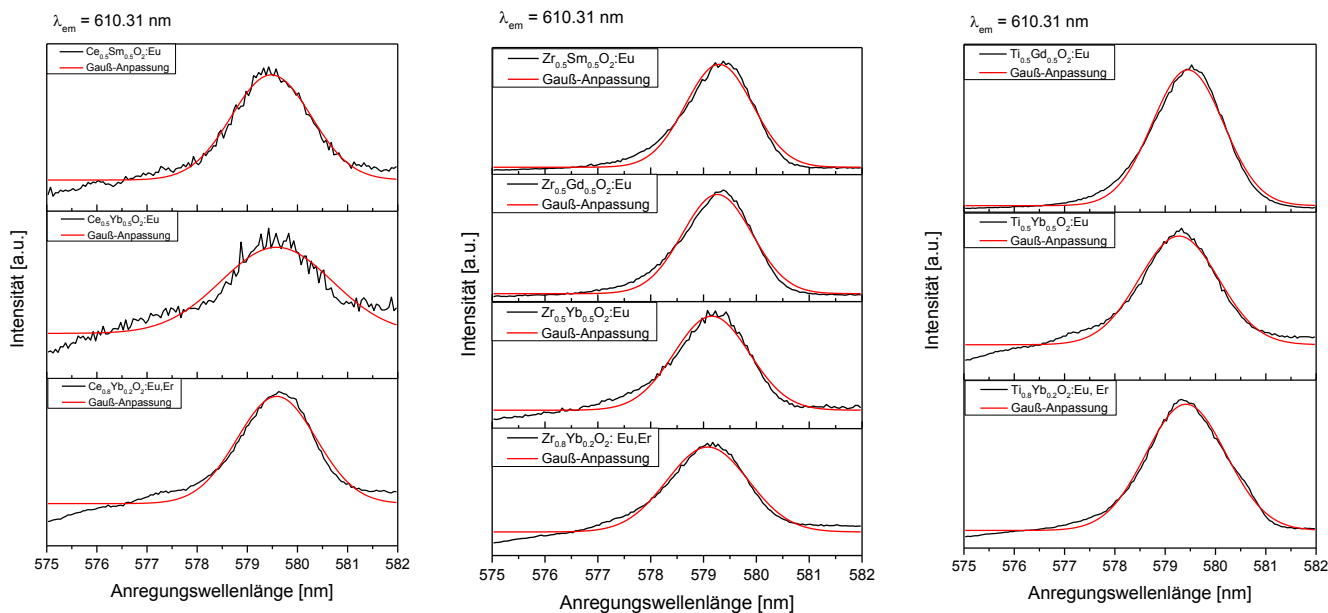


Abb. 53: Anregungsspektren der $^5D_0-^7F_0$ -Übergänge der Materialien, die auf einer Ceroxid-Matrix (links), einer Zirkoniumoxid-Matrix (Mitte) oder einer Titanoxid-Matrix (rechts) basieren (ohne Temperaturbehandlung)

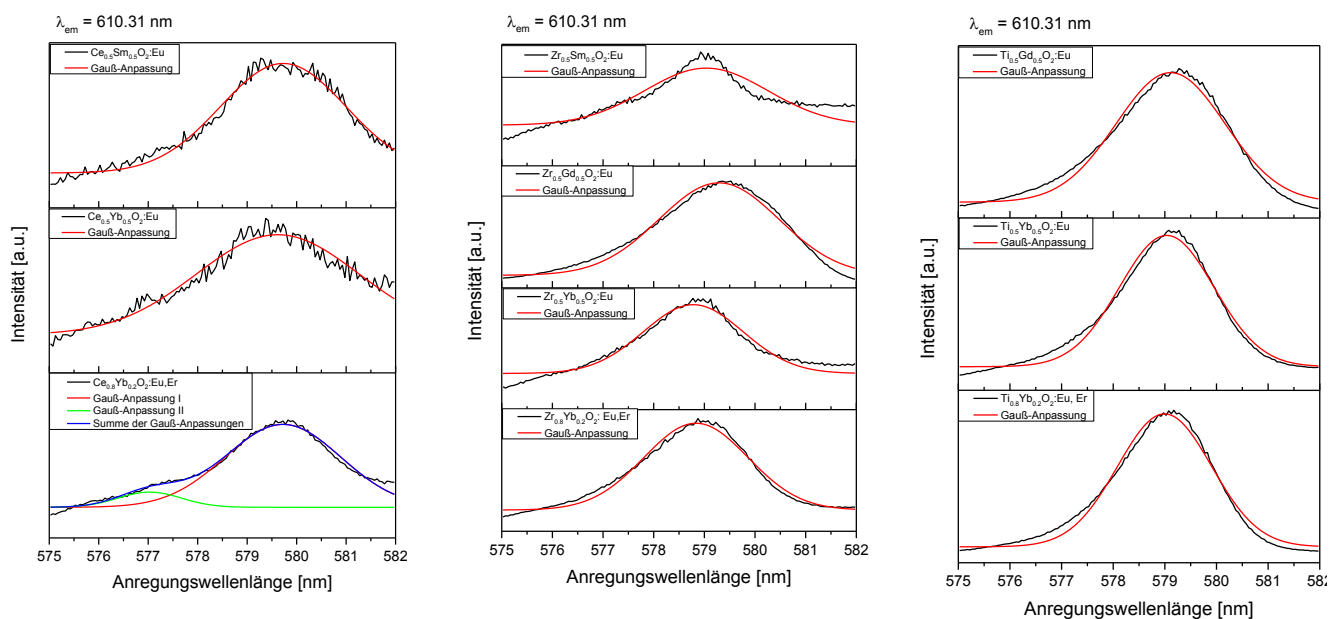


Abb. 54: Anregungsspektren der $^5D_0-^7F_0$ -Übergänge der Materialien, die auf einer Ceroxid-Matrix (links), einer Zirkoniumoxid-Matrix (Mitte) oder einer Titanoxid-Matrix (rechts) basieren (Temperaturbehandlung: 500 C)

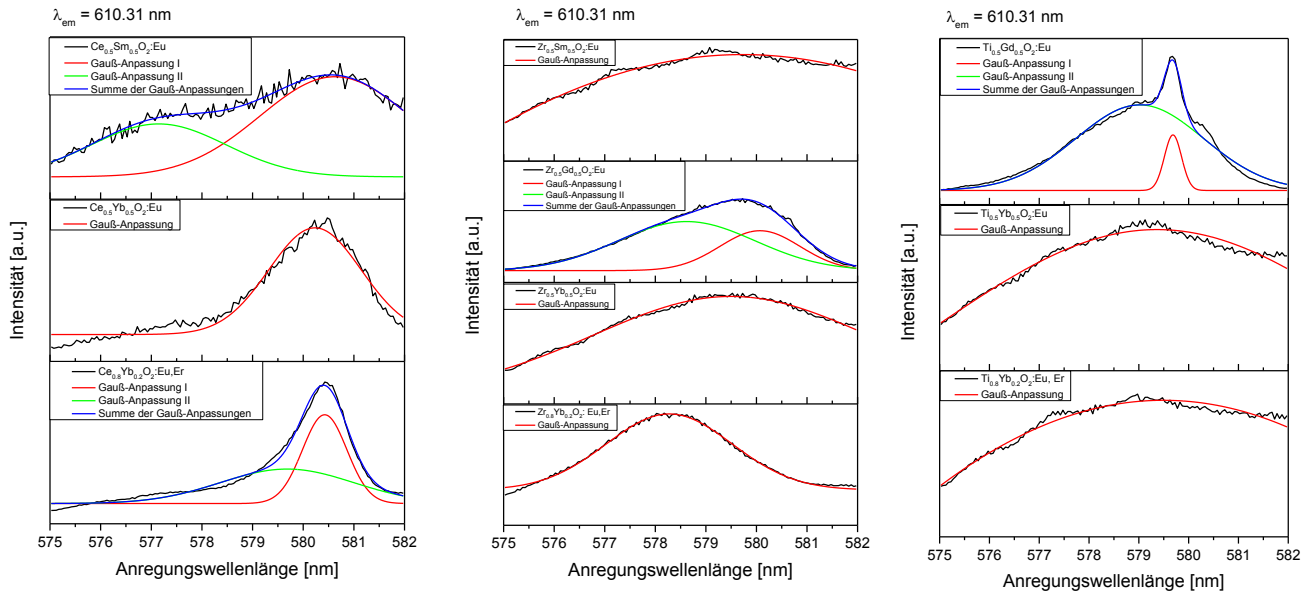


Abb. 55: Anregungsspektren der $^5D_0\text{-}^7F_0$ -Übergänge der Materialien, die auf einer Ceroxid-Matrix (links), einer Zirkoniumoxid-Matrix (Mitte) oder einer Titanoxid-Matrix (rechts) basieren (Temperaturbehandlung: 1000 °C)

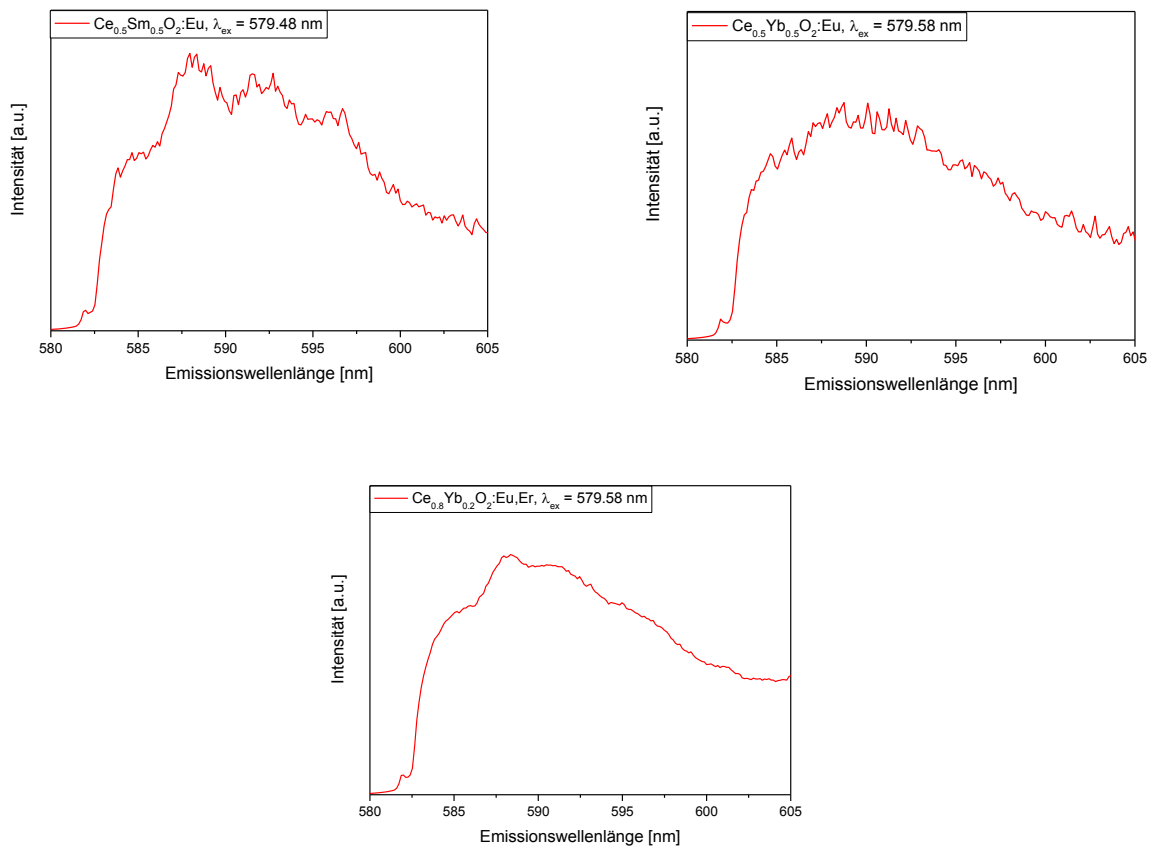


Abb. 56: Emissionsspektren der $^5D_0\text{-}^7F_1$ -Übergänge bei den Anregungswellenlängen, die mithilfe der Gauß-Anpassungen als Maximum aus den Anregungsspektren ermittelt wurden. (Materialien, die auf einer Ceroxid-Matrix basieren, ohne Temperaturbehandlung)

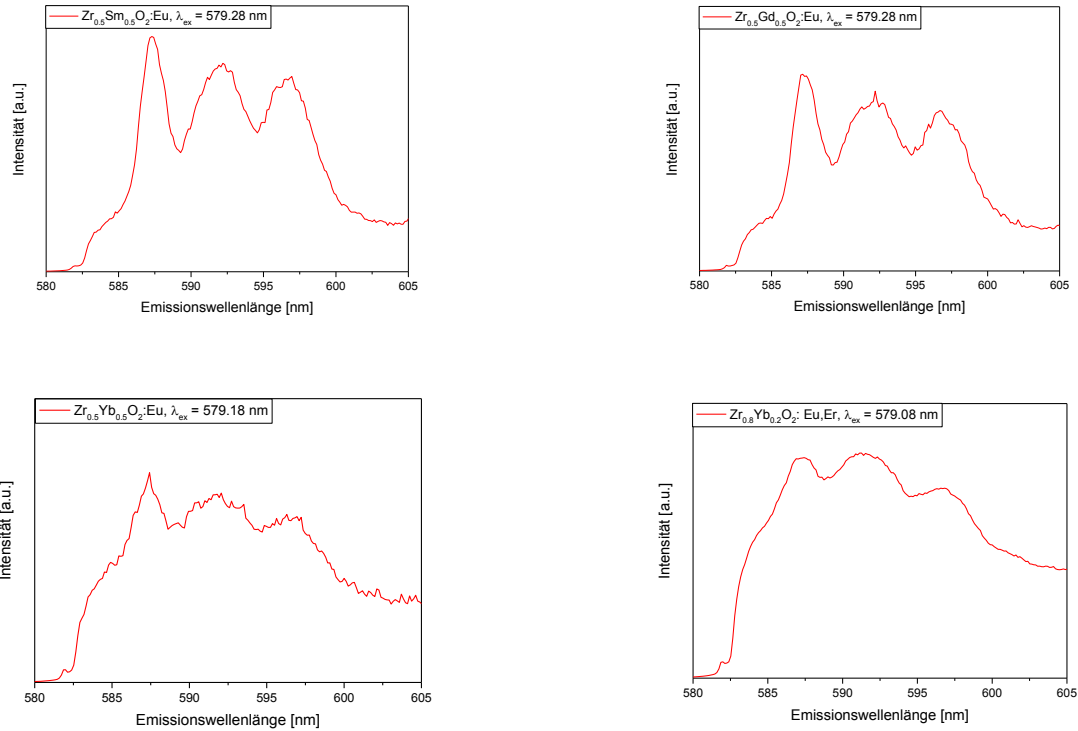


Abb. 57: Emissionsspektren der 5D_0 - 7F_1 -Übergänge bei den Anregungswellenlängen, die mithilfe der Gauß-Anpassungen als Maximum aus den Anregungsspektren ermittelt wurden. (Materialien, die auf einer Zirkoniumoxid-Matrix basieren, ohne Temperaturbehandlung)

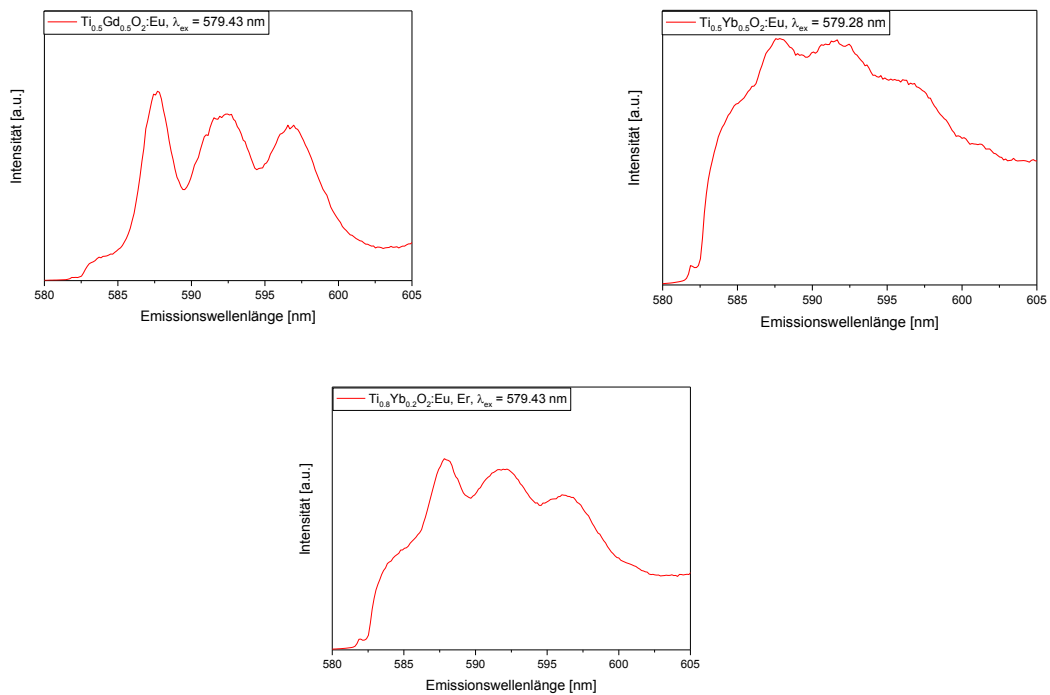


Abb. 58: Emissionsspektren der 5D_0 - 7F_1 -Übergänge bei den Anregungswellenlängen, die mithilfe der Gauß-Anpassungen als Maximum aus den Anregungsspektren ermittelt wurden. (Materialien, die auf einer Titanoxid-Matrix basieren, ohne Temperaturbehandlung)

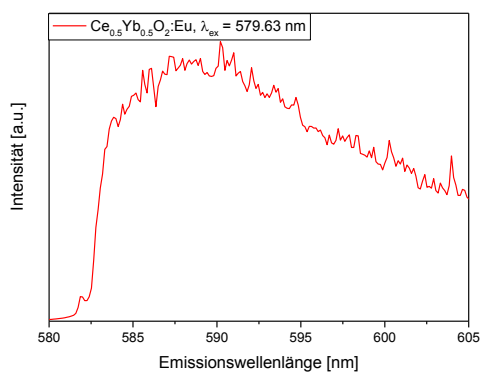
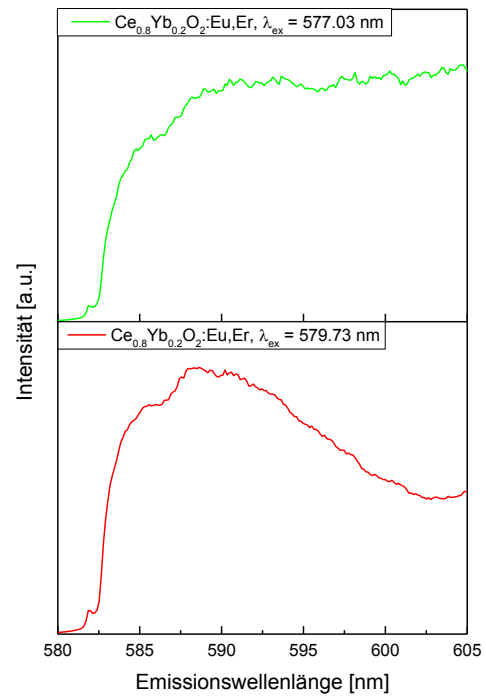
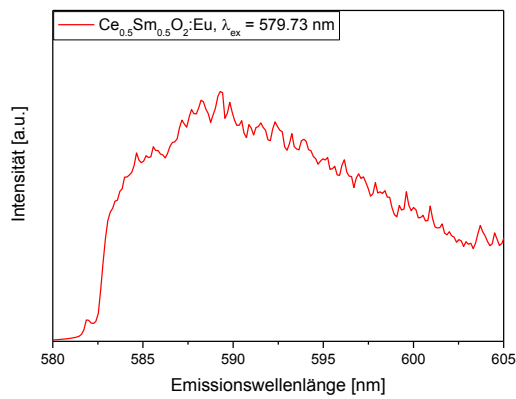


Abb. 59: Emissionsspektren der $^5D_0\text{-}^7F_1$ -Übergänge bei den Anregungswellenlängen, die mithilfe der Gauß-Anpassungen als Maximum aus den Anregungsspektren ermittelt wurden. (Materialien, die auf einer Ceroxid-Matrix basieren, Temperaturbehandlung: 500 °C)

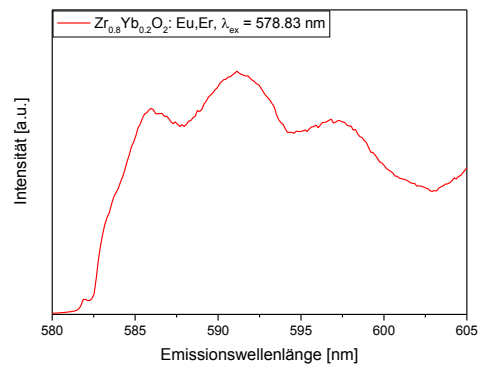
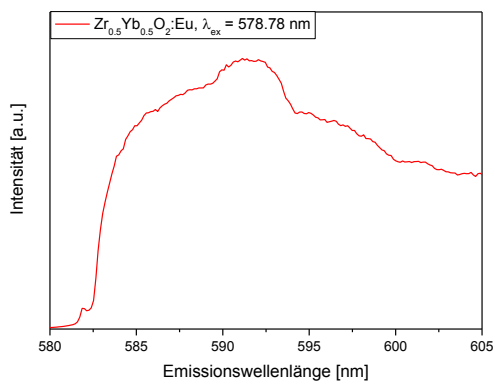
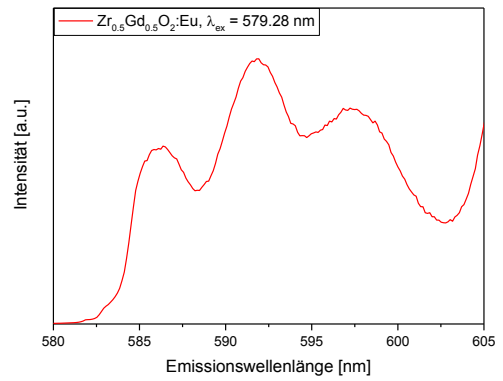
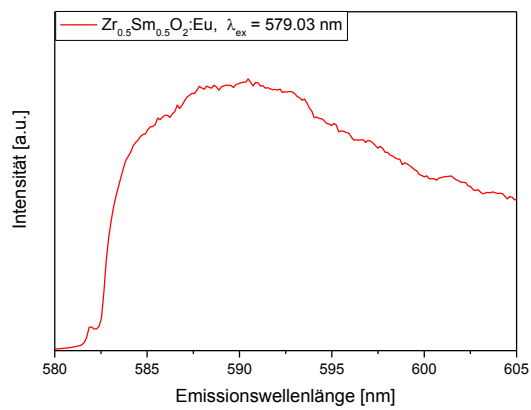


Abb. 60: Emissionsspektren der ${}^5D_0\text{-}{}^7F_1$ -Übergänge bei den Anregungswellenlängen, die mithilfe der Gauß-Anpassungen als Maximum aus den Anregungsspektren ermittelt wurden. (Materialien, die auf einer Zirkoniumoxid-Matrix basieren, Temperaturbehandlung: 500 °C)

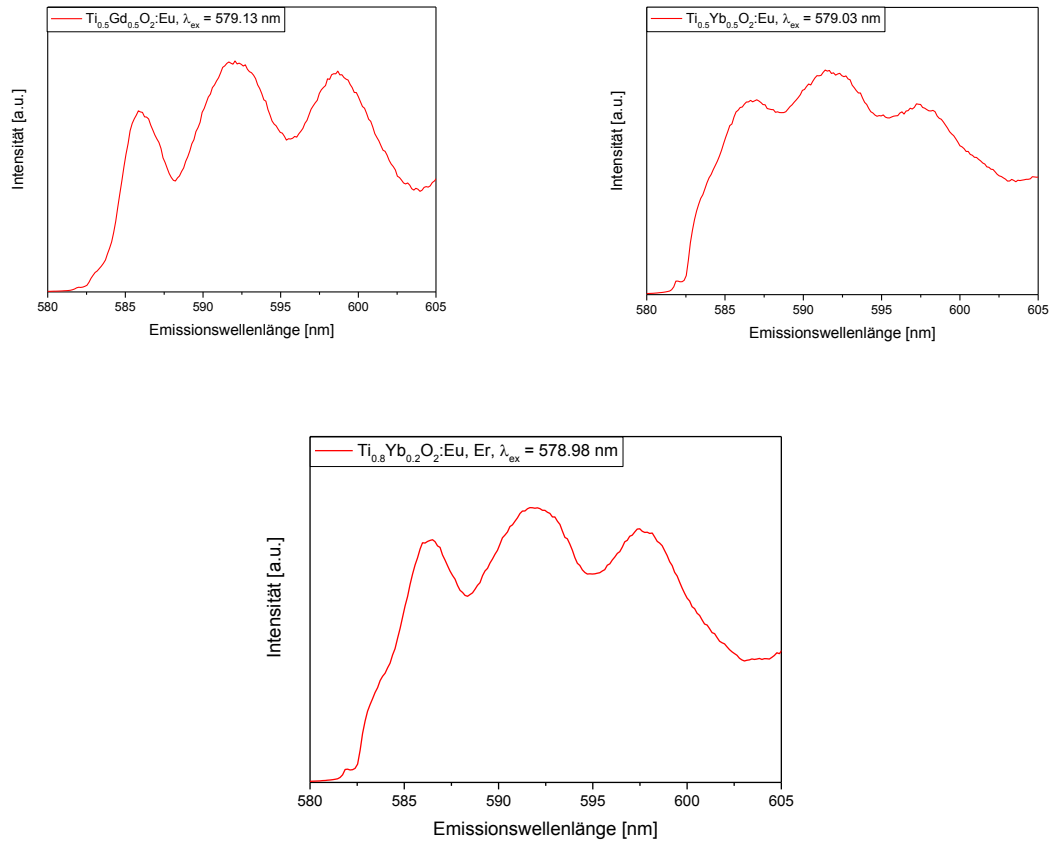


Abb. 61: Emissionsspektren der 5D_0 - 7F_1 -Übergänge bei den Anregungswellenlängen, die mithilfe der Gauß-Anpassungen als Maximum aus den Anregungsspektren ermittelt wurden. (Materialien, die auf einer Titanoxid-Matrix basieren, Temperaturbehandlung: 500 °C)

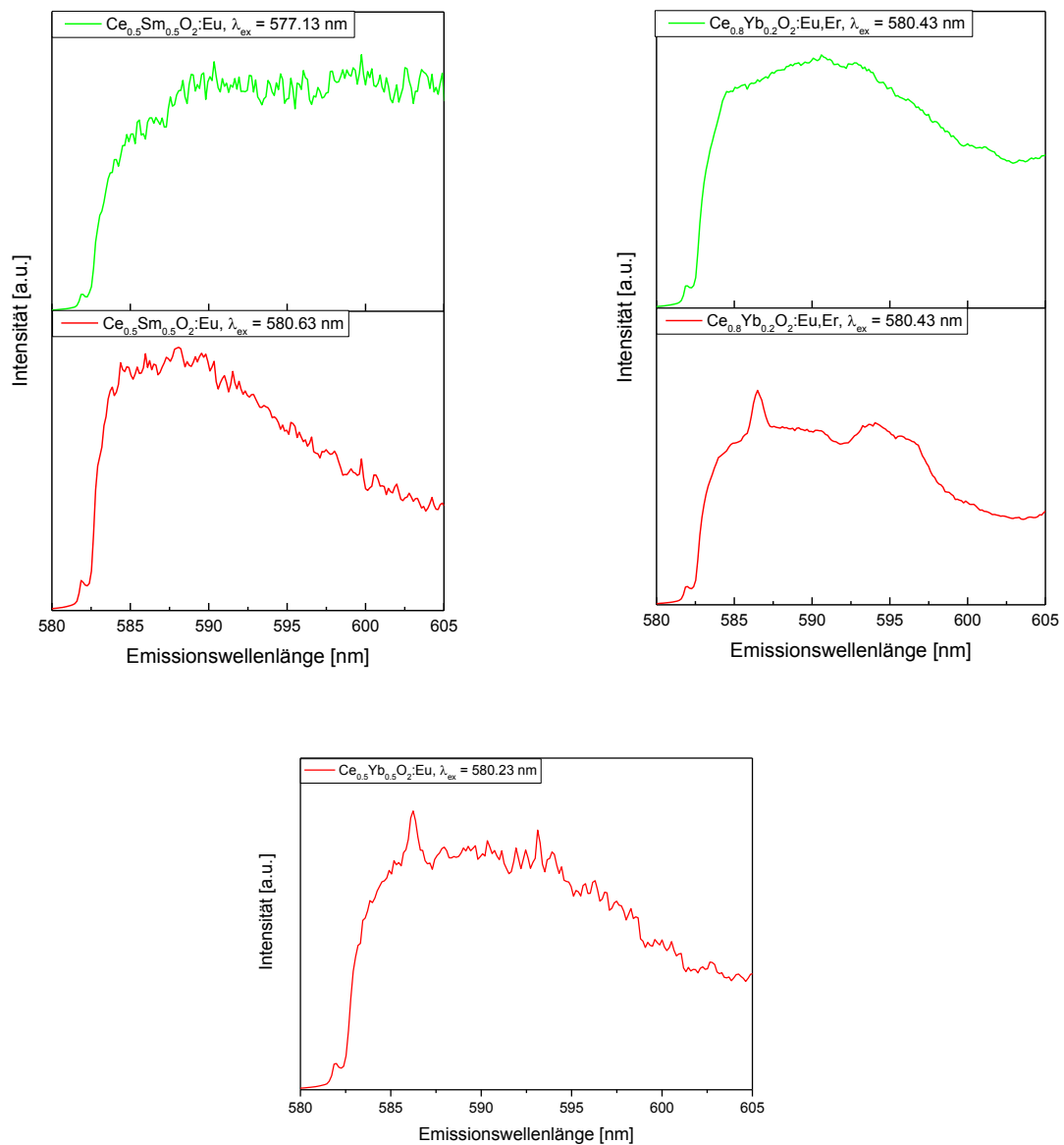


Abb. 62: Emissionsspektren der 5D_0 - 7F_1 -Übergänge bei den Anregungswellenlängen, die mithilfe der Gauß-Anpassungen als Maximum aus den Anregungsspektren ermittelt wurden. (Materialien, die auf einer Ceroxid-Matrix basieren, Temperaturbehandlung: 1000 °C)

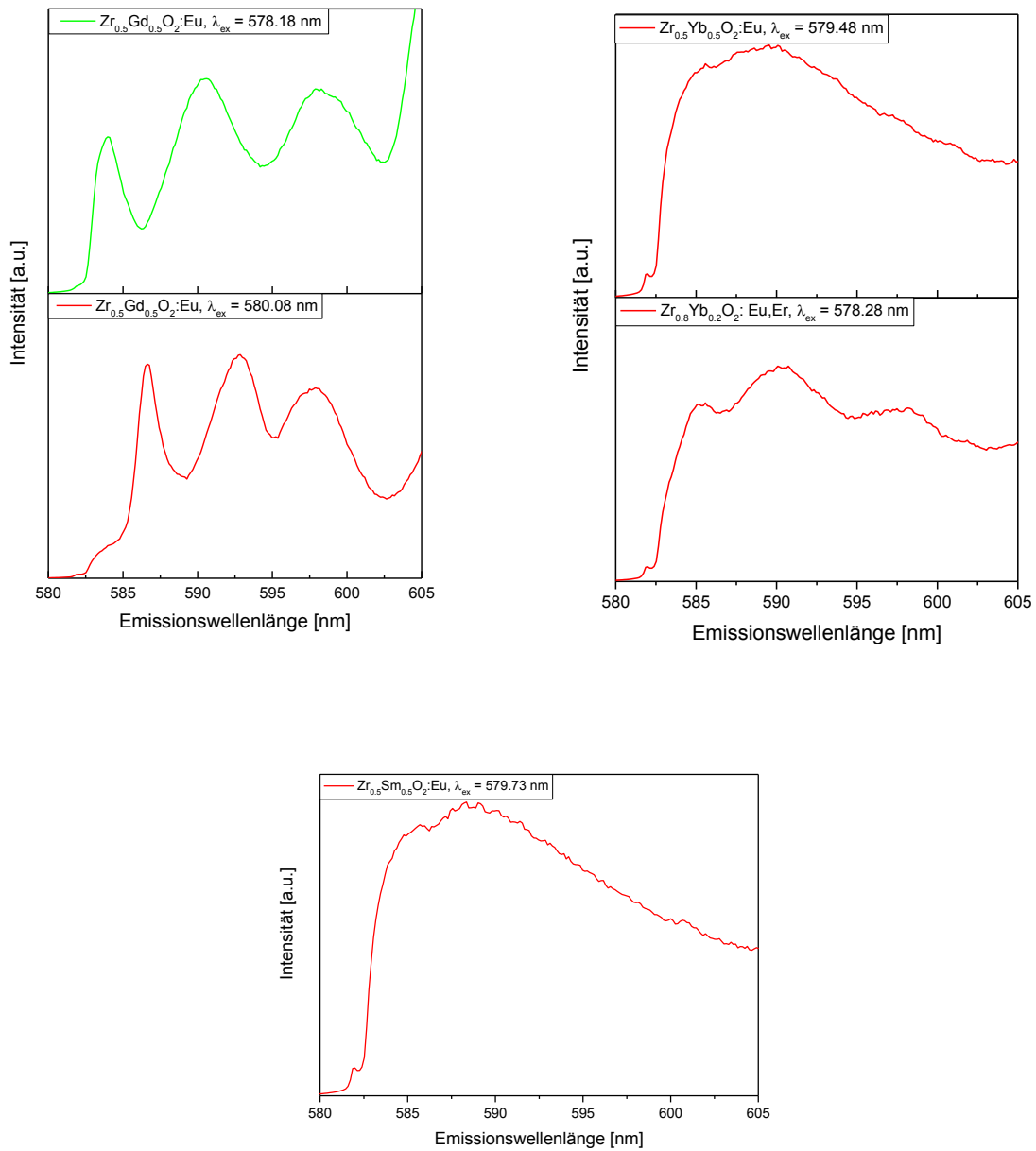


Abb. 63: Emissionsspektren der 5D_0 - 7F_1 -Übergänge bei den Anregungswellenlängen, die mithilfe der Gauß-Anpassungen als Maximum aus den Anregungsspektren ermittelt wurden. (Materialien, die auf einer Zirkoniumoxid-Matrix basieren, Temperaturbehandlung: 1000 °C)

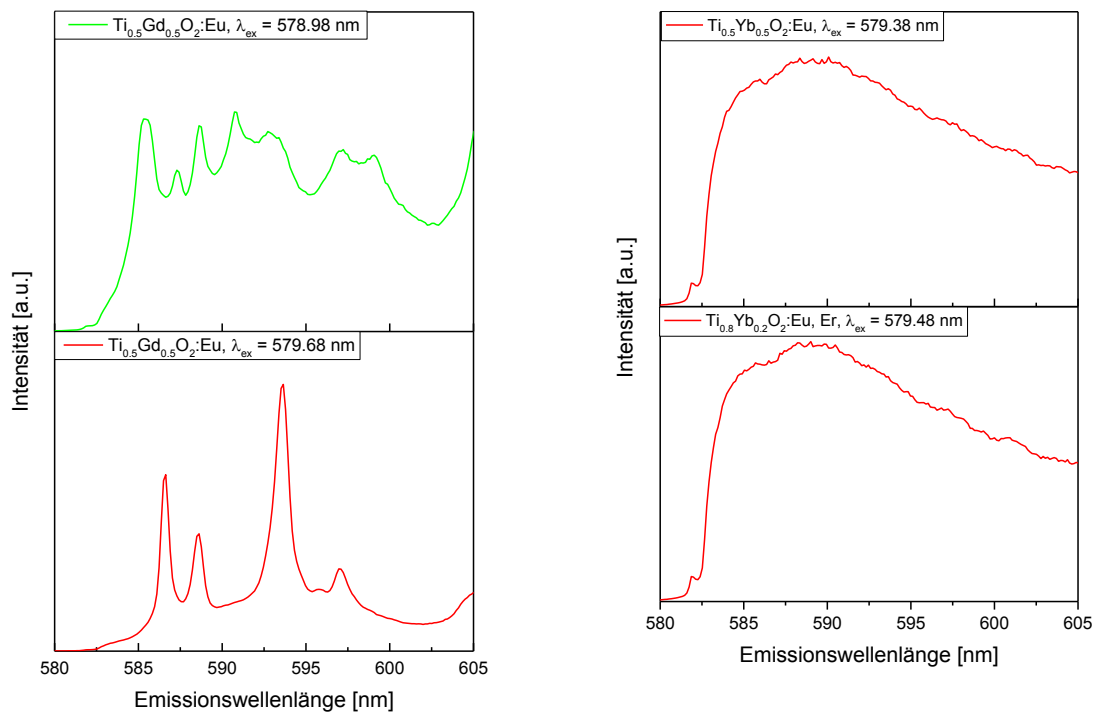


Abb. 64: Emissionsspektren der ${}^5D_0\text{-}{}^7F_1$ -Übergänge bei den Anregungswellenlängen, die mithilfe der Gauß-Anpassungen als Maximum aus den Anregungsspektren ermittelt wurden. (Materialien, die auf einer Titanoxid-Matrix basieren, Temperaturbehandlung: 1000 °C)

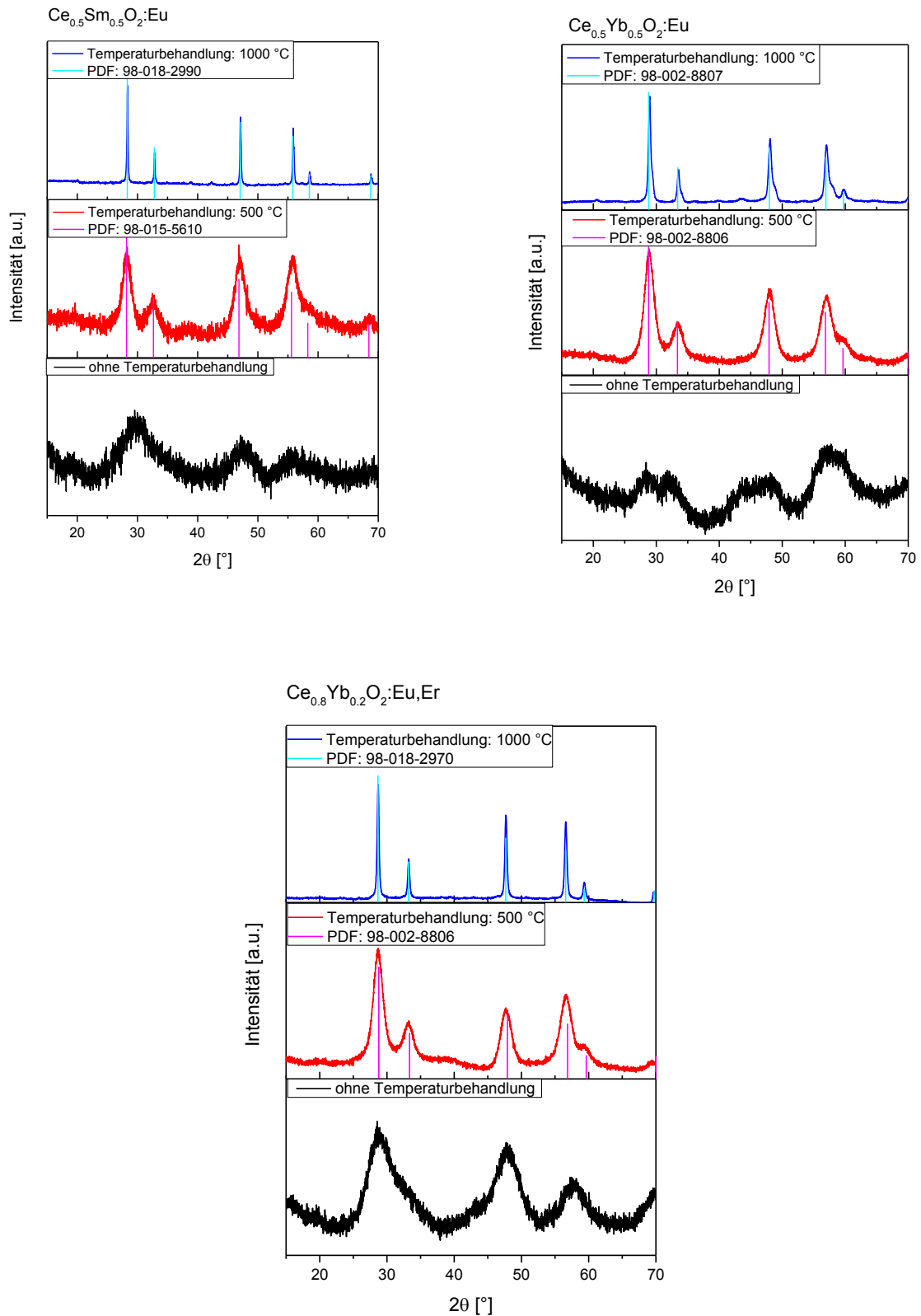


Abb. 65: Röntgendiffraktogramme und zugehörige Referenzen der Materialien, die auf einer Ceroxid-Matrix basieren.

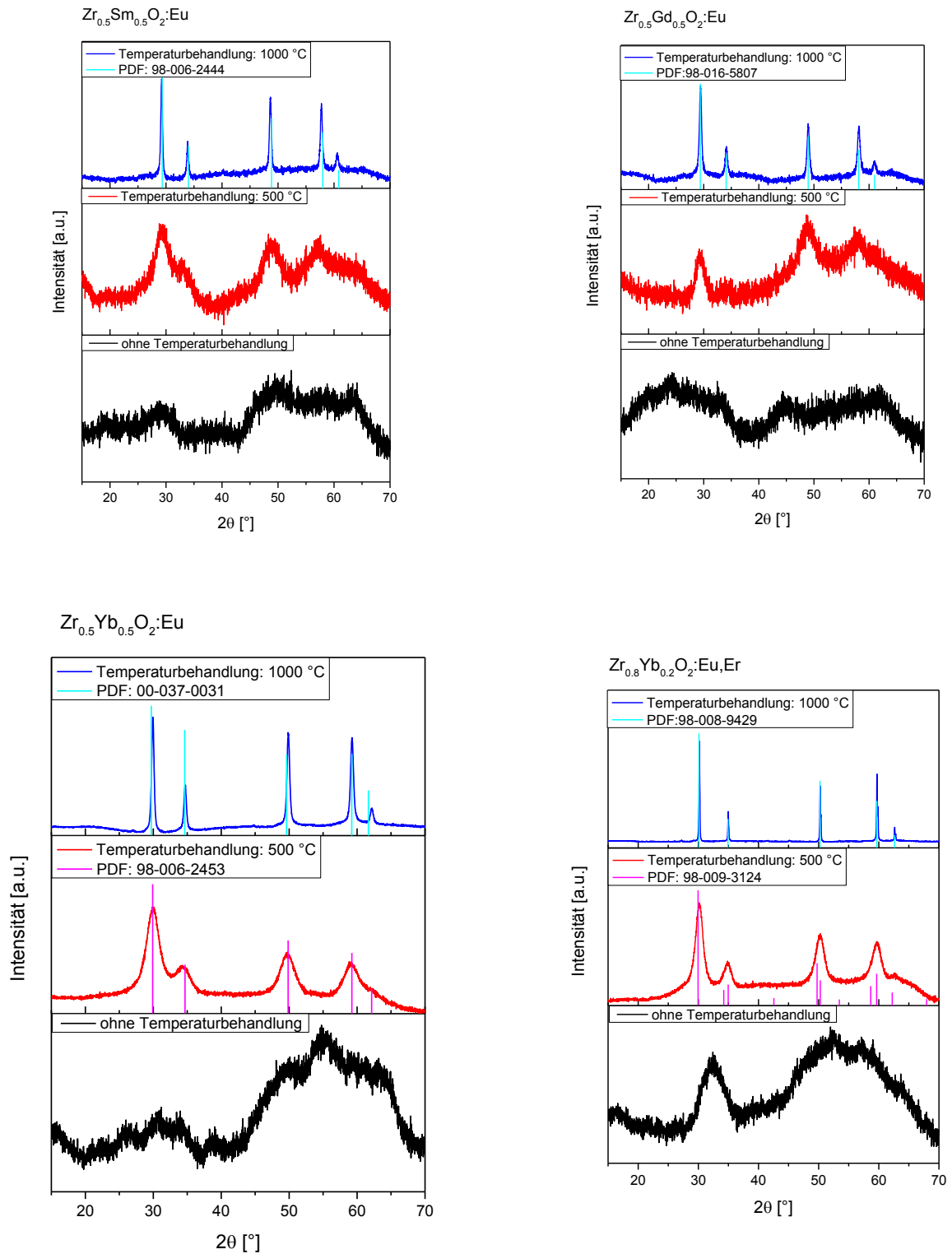


Abb. 66: Röntgendiffraktogramme und zugehörige Referenzen der Materialien, die auf einer Zirkoniumoxid-Matrix basieren.

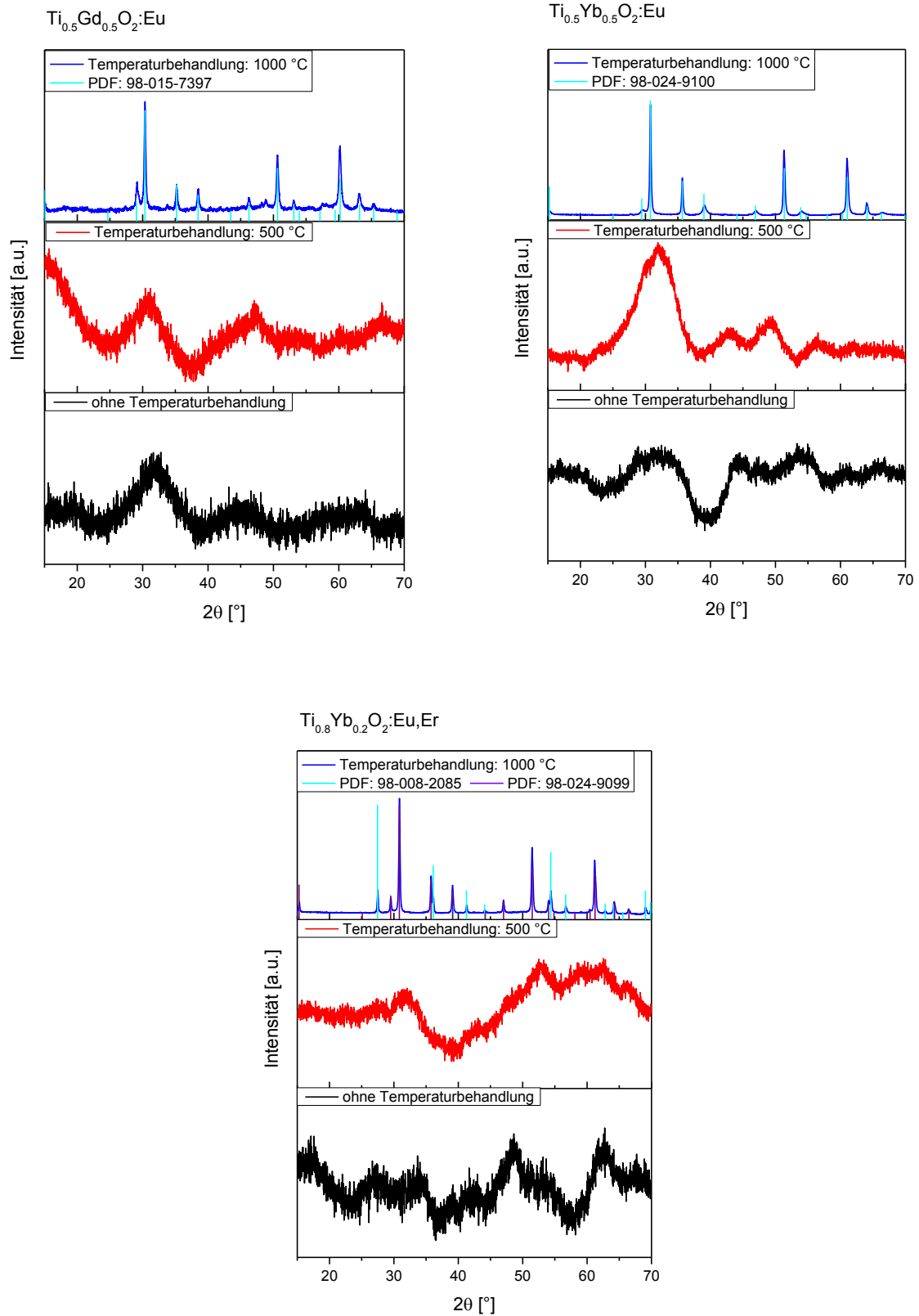


Abb. 67: Röntgendiffraktogramme und zugehörige Referenzen der Materialien, die auf einer Titanoxid-Matrix basieren.

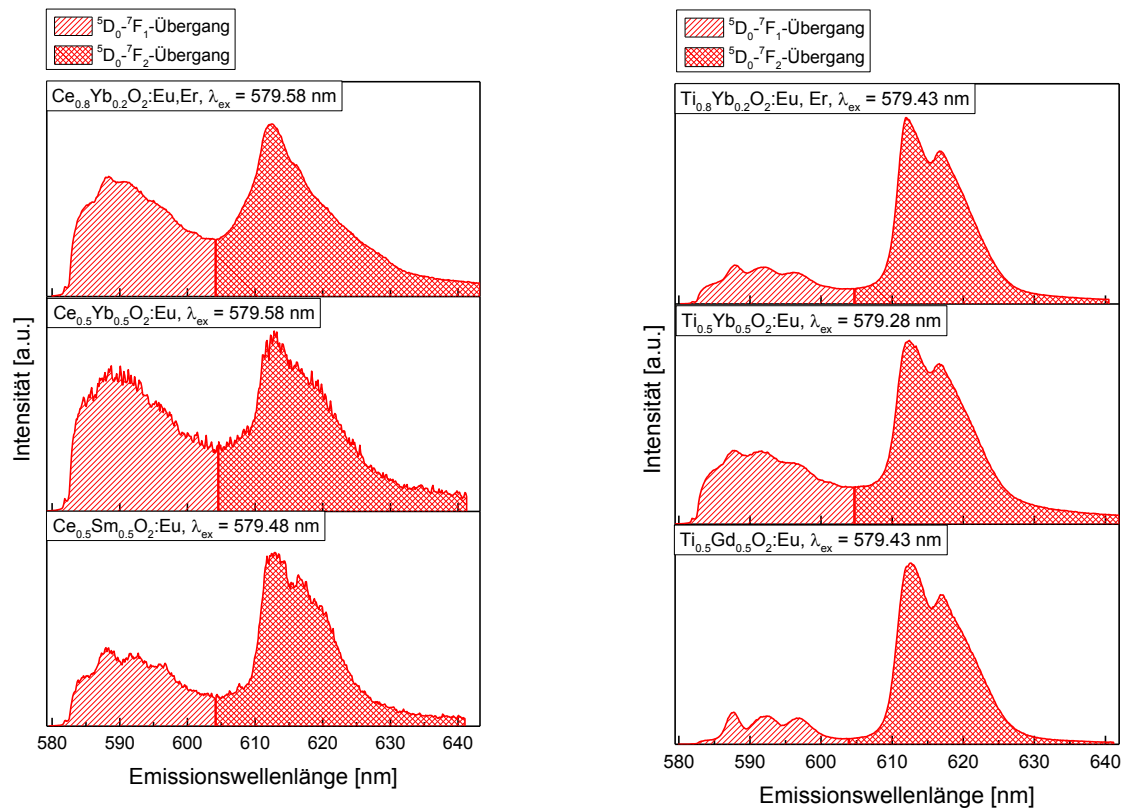


Abb. 68: Bestimmung des Asymmetrieverhältnisses R der Materialien, die auf einer Ceroxid-Matrix (links) bzw. auf einer Titanoxid-Matrix (rechts) basieren (ohne Temperaturbehandlung) bei den angegebenen Anregungswellenlängen.

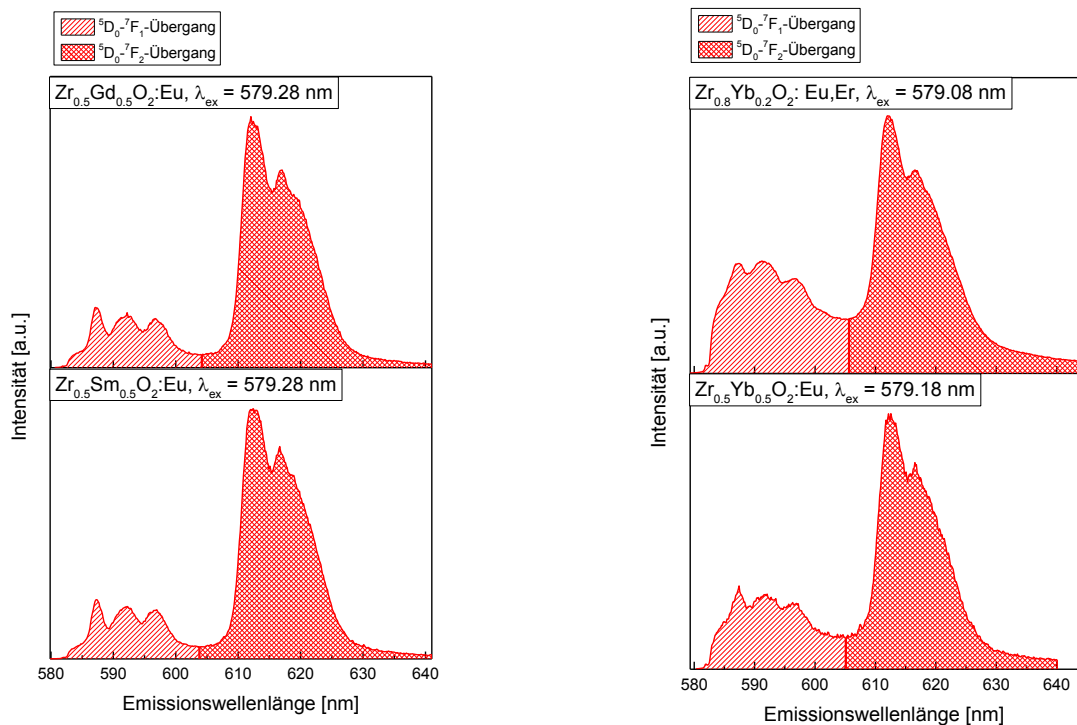


Abb. 69: Bestimmung des Asymmetrieverhältnisses R der Materialien, die auf einer Zirkoniumoxid-Matrix basieren (ohne Temperaturbehandlung) bei den angegebenen Anregungswellenlängen.

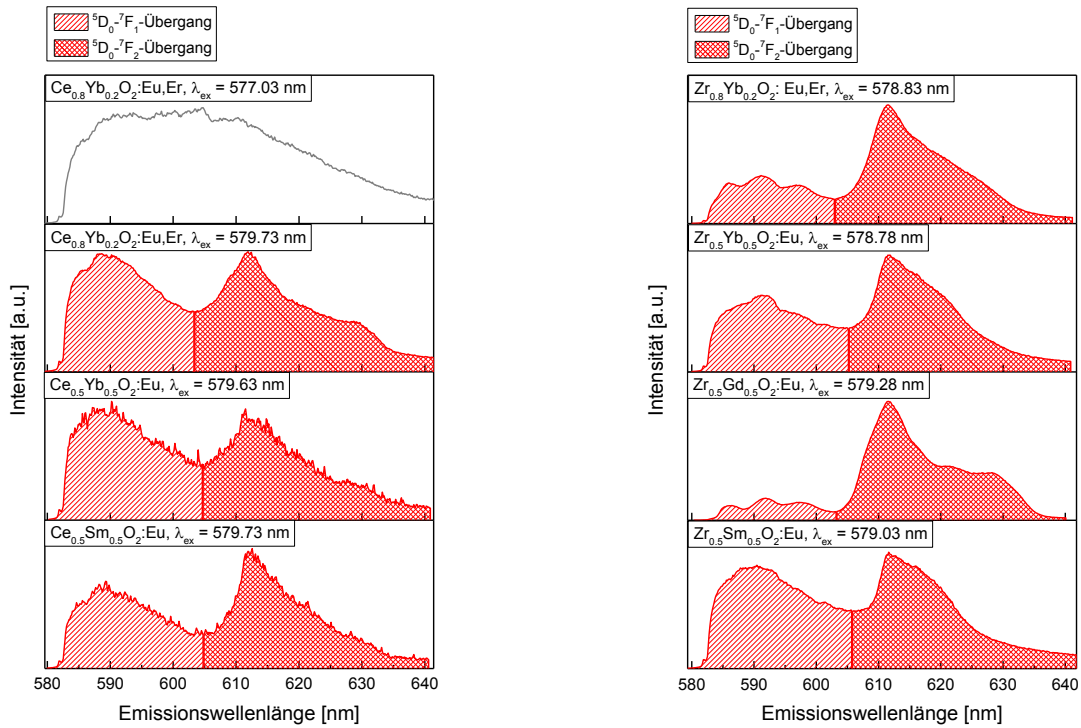


Abb. 70: Bestimmung des Asymmetrieverhältnisses R der Materialien, die auf einer Ceroxid-Matrix (links) bzw. auf einer Zirkoniumoxid-Matrix (rechts) basieren (Temperaturbehandlung: 500 °C) bei den angegebenen Anregungswellenlängen.

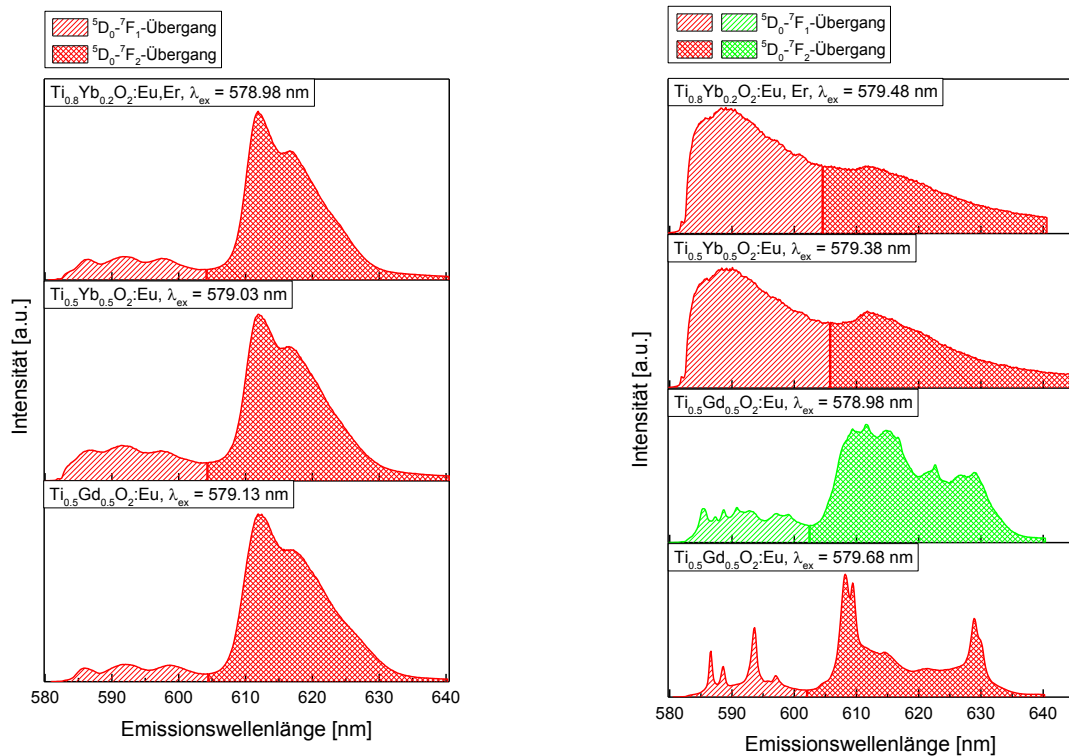


Abb. 71: Bestimmung des Asymmetrieverhältnisses R der Materialien, die auf einer Titanoxid-Matrix basieren (Temperaturbehandlung: 500 °C - links bzw. Temperaturbehandlung: 1000 °C - rechts) bei den angegebenen Anregungswellenlängen.

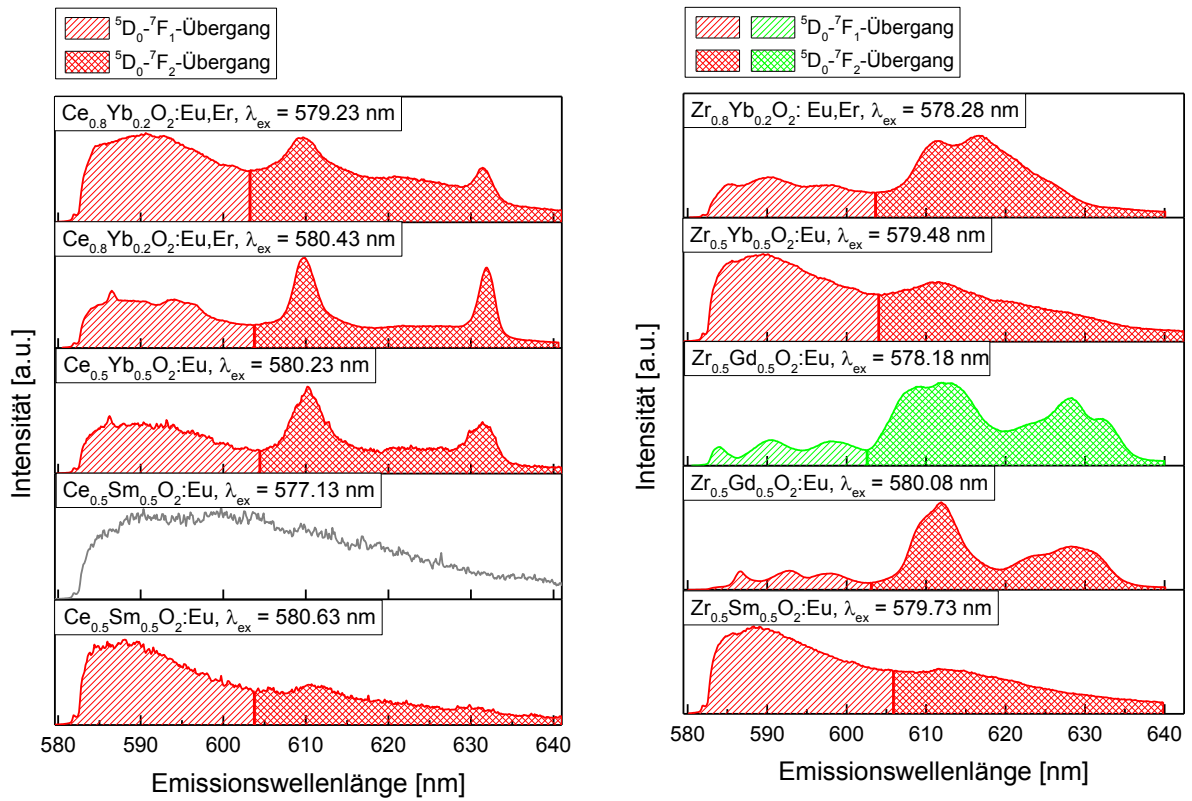


Abb. 72: Bestimmung des Asymmetrieverhältnisses R der Materialien, die auf einer Ceroxid-Matrix (links) bzw. auf einer Zirkoniumoxid-Matrix (rechts) basieren (Temperaturbehandlung: 1000 °C) bei den angegebenen Anregungswellenlängen.

Tab. 35: Energiewerte der einzelnen Stark-Aufspaltungen und daraus errechnete Kristallfeldstärkeparameter für alle weiteren Proben. Die Hinterlegung mit gleichen Farben zeigt eine Ähnlichkeit in den Werten der Kristallfeldstärkeparameter.

Probe / Spezies	⁵ D ₀₋₇ F ₀ -Übergänge (in nm)	E ₁ (in nm)	E ₂ (in nm)	E ₃ (in nm)	N _v (B _{2q}) (in cm ⁻¹)
Ce _{0.5} Sm _{0.5} O ₂ :Eu (unbehandelt)	579.48	588.22	591.66	595.90	1004
Ce _{0.5} Sm _{0.5} O ₂ :Eu (500 °C)	579.73	-	-	-	-
Ce _{0.5} Sm _{0.5} O ₂ :Eu (1000 °C) I	577.13	-	-	-	-
Ce _{0.5} Sm _{0.5} O ₂ :Eu (1000 °C) II	580.63	-	-	-	-
Ce _{0.5} Yb _{0.5} O ₂ :Eu (unbehandelt)	579.68	-	-	-	-
Ce _{0.5} Yb _{0.5} O ₂ :Eu (500 °C)	579.63	-	-	-	-
Ce _{0.5} Yb _{0.5} O ₂ :Eu (1000 °C)	580.23	586.23	-	-	-
Ce _{0.8} Yb _{0.2} O ₂ :Eu, Er (unbehandelt)	579.58	588.35	-	-	-
Ce _{0.8} Yb _{0.2} O ₂ :Eu, Er (500 °C) I	577.03	-	-	-	-
Ce _{0.8} Yb _{0.2} O ₂ :Eu, Er (500 °C) II	579.73	585.44	588.09	590.61	684
Ce _{0.8} Yb _{0.2} O ₂ :Eu, Er (1000 °C) I	579.23	-	-	-	-
Ce _{0.8} Yb _{0.2} O ₂ :Eu, Er (1000 °C) II	580.43	586.50	593.65	595.90	1267
Zr _{0.5} Sm _{0.5} O ₂ :Eu (unbehandelt)	579.28	587.29	592.19	596.83	1246
Zr _{0.5} Sm _{0.5} O ₂ :Eu (500 °C)	579.03	-	-	-	-
Zr _{0.5} Sm _{0.5} O ₂ :Eu (1000 °C)	579.73	-	-	-	-
Zr _{0.5} Gd _{0.5} O ₂ :Eu (unbehandelt)	579.28	587.56	592.06	596.70	1193
Zr _{0.5} Gd _{0.5} O ₂ :Eu (500 °C)	579.73	586.37	591.80	597.36	1436
Zr _{0.5} Gd _{0.5} O ₂ :Eu (1000 °C) I	578.18	583.98	590.47	598.02	1841
Zr _{0.5} Gd _{0.5} O ₂ :Eu (1000 °C) II	580.08	586.63	592.72	597.89	1470
Zr _{0.5} Yb _{0.5} O ₂ :Eu (unbehandelt)	579.18	587.43	591.53	596.30	1160
Zr _{0.5} Yb _{0.5} O ₂ :Eu (500 °C)	578.78	591.14	-	-	-
Zr _{0.5} Yb _{0.5} O ₂ :Eu (1000 °C)	579.48	-	-	-	-
Zr _{0.8} Yb _{0.2} O ₂ :Eu, Er (unbehandelt)	579.08	587.29	591.53	596.83	1247
Zr _{0.8} Yb _{0.2} O ₂ :Eu, Er (500 °C)	578.83	585.97	591.14	597.36	1491
Zr _{0.8} Yb _{0.2} O ₂ :Eu, Er (1000 °C)	578.28	585.30	590.21	598.02	1673
Ti _{0.5} Gd _{0.5} O ₂ :Eu (unbehandelt)	579.43	587.56	592.33	596.96	1227
Ti _{0.5} Gd _{0.5} O ₂ :Eu (500 °C)	579.13	585.97	592.06	598.55	1642
Ti _{0.5} Gd _{0.5} O ₂ :Eu (1000 °C) I	578.98	585.44	588.62	592.86	981
Ti _{0.5} Gd _{0.5} O ₂ :Eu (1000 °C) II	578.98	587.29	590.74	597.22	1309
Ti _{0.5} Gd _{0.5} O ₂ :Eu (1000 °C) III	579.68	586.63	588.62	593.65	942
Ti _{0.5} Yb _{0.5} O ₂ :Eu (unbehandelt)	579.28	587.82	591.66	596.56	1142
Ti _{0.5} Yb _{0.5} O ₂ :Eu (500 °C)	579.03	586.63	591.66	597.36	1402
Ti _{0.5} Yb _{0.5} O ₂ :Eu (1000 °C)	579.38	-	-	-	-
Ti _{0.8} Yb _{0.2} O ₂ :Eu, Er (unbehandelt)	579.43	587.82	591.80	596.30	1108
Ti _{0.8} Yb _{0.2} O ₂ :Eu, Er (500 °C)	578.98	586.37	591.93	597.36	1436
Ti _{0.8} Yb _{0.2} O ₂ :Eu, Er (1000 °C)	579.48	-	-	-	-

Tab. 36: Verwendete Referenzen aus der PDF-Datenbank zur Interpretation der Röntgendiffraktogramme.

Probe	Referenz	Details Referenz (Summenformel, Kristallstruktur)
Ce _{0.5} Sm _{0.5} O ₂ :Eu	98-018-2990	CeO ₂ , kubisch, Fm-3m
Ce _{0.5} Gd _{0.5} O ₂ :Eu	98-018-2989	CeO ₂ , kubisch, Fm-3m
Ce _{0.5} Yb _{0.5} O ₂ :Eu	98-002-8807	Ce _{0.55} Yb _{0.45} O _{1.775} , kubisch, Fm-3m
	98-002-8806	Ce _{0.6} Yb _{0.4} O _{1.8} , kubisch, Fm-3m
Ce _{0.8} Yb _{0.18} O ₂ :Er,Eu	98-018-2970	Ce _{0.81} Yb _{0.19} O _{1.9} , kubisch, Fm-3m
	98-002-8806	Ce _{0.6} Yb _{0.4} O _{1.8} , kubisch, Fm-3m
Zr _{0.5} Sm _{0.5} O ₂ :Eu	98-006-2444	Zr _{0.5} Sm _{0.5} O _{1.75} , kubisch, Fm-3m
Zr _{0.5} Gd _{0.5} O ₂ :Eu	98-016-5807	Gd ₂ Zr ₂ O ₇ , kubisch, Fm-3m
Zr _{0.5} Yb _{0.5} O ₂ :Eu	00-037-0031	ZrO ₂ , hexagonal
	98-006-2453	Zr _{0.5} Yb _{0.5} O _{1.75} , kubisch, Fm-3m
Zr _{0.8} Yb _{0.18} O ₂ :Er,Eu	98-008-9429	ZrO ₂ (Y-dotiert), kubisch, Fm-3m
	98-009-3124	ZrO ₂ , tetragonal, P42/mnm
Ti _{0.5} Sm _{0.5} O ₂ :Eu	98-002-4208	Ti ₂ Sm ₂ O ₇ , kubisch, Fd-3m
	98-007-7683	Sm ₂ O, kubisch, Fm-3m
	00-033-1381	TiO ₂ , hexagonal
Ti _{0.5} Gd _{0.5} O ₂ :Eu	98-015-7397	Ti ₂ Gd _{1.8} O _{6.46} , kubisch, Fd-3m
Ti _{0.5} Yb _{0.5} O ₂ :Eu	98-024-9100	Ti _{1.95} Yb _{2.05} O _{6.95} , kubisch
Ti _{0.8} Yb _{0.18} O ₂ :Er,Eu	98-024-9099	Ti ₂ Yb ₂ O ₇ , kubisch, Fd-3m
	98-008-2085	Ti _{0.936} O ₂ , tetragonal, P42/mnm

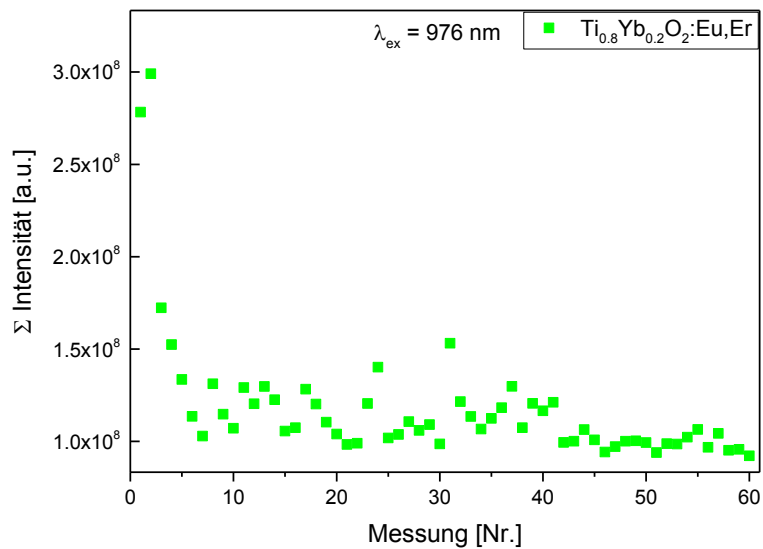


Abb. 73: Stabilitätsmessung der Probe $Ti_{0.8}Yb_{0.2}O_2:Eu,Er$ (Temperaturbehandlung: $1000 \text{ }^\circ\text{C}$) bei einer Anregung mit 976 nm . Hierbei wurden 60 Spektren des roten Spektralbereichs ($\lambda_{centre} = 665 \text{ nm}$) mit gleichen Einstellungen gemessen und die Summen der Gesamtintensität ausgewertet. Pro Messung wurden 100 Akkumulationen durchgeführt. Die Verzögerungszeit zu Beginn (Gate Delay) beträgt 500 ns , die Torbreite (Gate Width) beträgt $50 \text{ } \mu\text{s}$ und der Verstärkungsfaktor (Gain) beträgt 220. Die Spaltbreite beträgt $50 \text{ } \mu\text{m}$ und das Gitter hat 600 Linien pro 500 mm . Das Signal wird nicht zusätzlich auf dem Chip der Kamera integriert. Die Belichtungszeit der Kamera (Exposure Time) beträgt 0.017 s . Die Laser-Leistungen betragen vor dem Messtag 951 mW bei 355 nm bzw. 38 mW bei 976 nm und nach dem Messtag 1.00 W bei 355 nm bzw. 36 mW bei 976 nm .

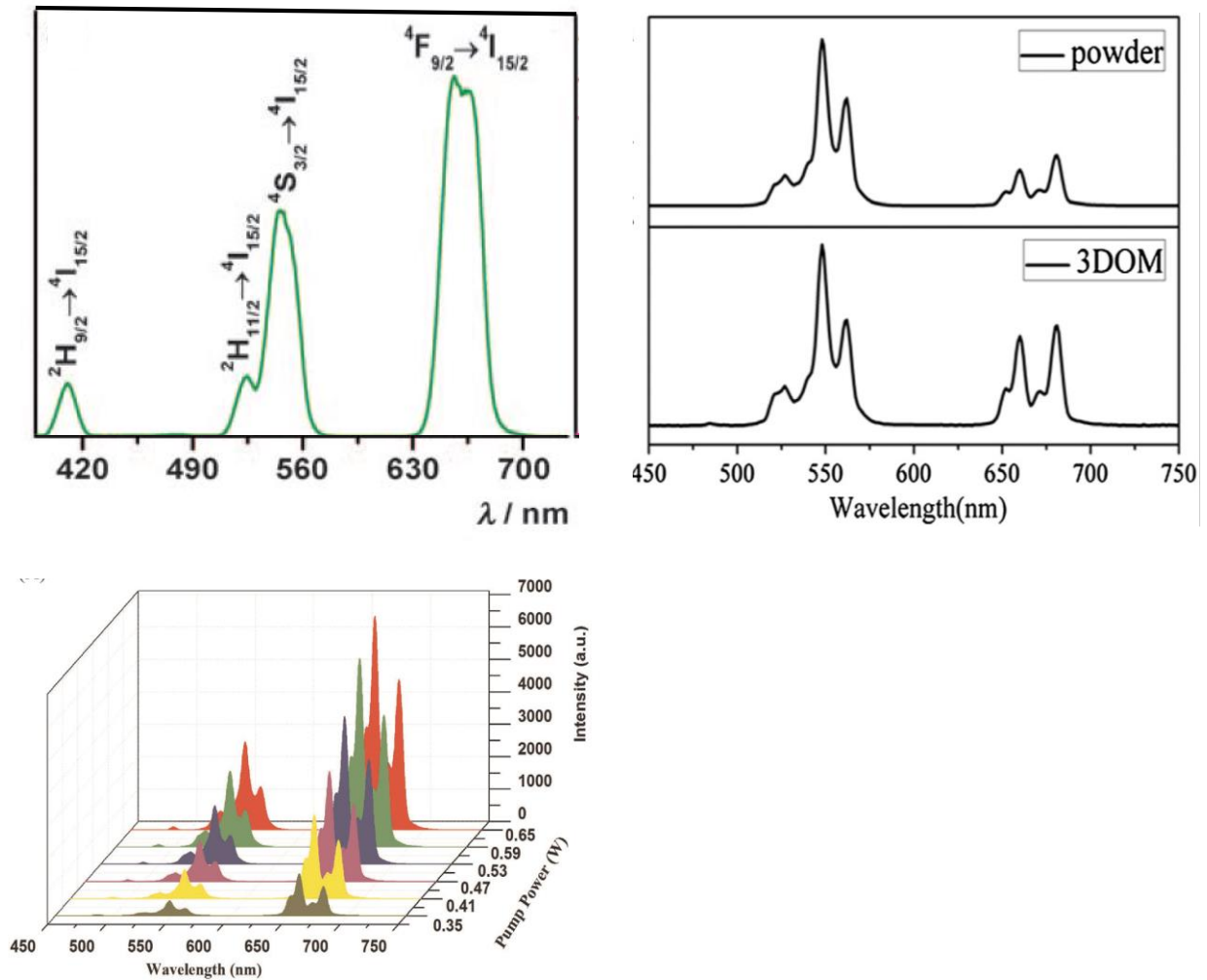


Abb. 74: Darstellungen der Lumineszenz des Erbium(III)-Ions nach Aufkonversionen für ein NaYF_4 -Gitter (entnommen aus [67] und modifiziert) (links oben) und für zwei CeO_2 -Gitter (entnommen aus [72]: rechts oben, entnommen aus [73]: links unten). Das Spektrum der Abbildung links oben entstammt einer Messung in Ethanol-Lösung. Das obere Spektrum der Abbildung rechts oben stammt von einer Feststoffprobe ohne Temperaturbehandlung, das untere von einer Feststoffprobe nach einer Temperaturbehandlung bei $950\text{ }^\circ\text{C}$. Die Spektren der Abbildung links unten stammen von einer Feststoffprobe nach einer Temperaturbehandlung bei $700\text{ }^\circ\text{C}$ und sind in Abhängigkeit von der Leistung des Anregungslichts aufgetragen.

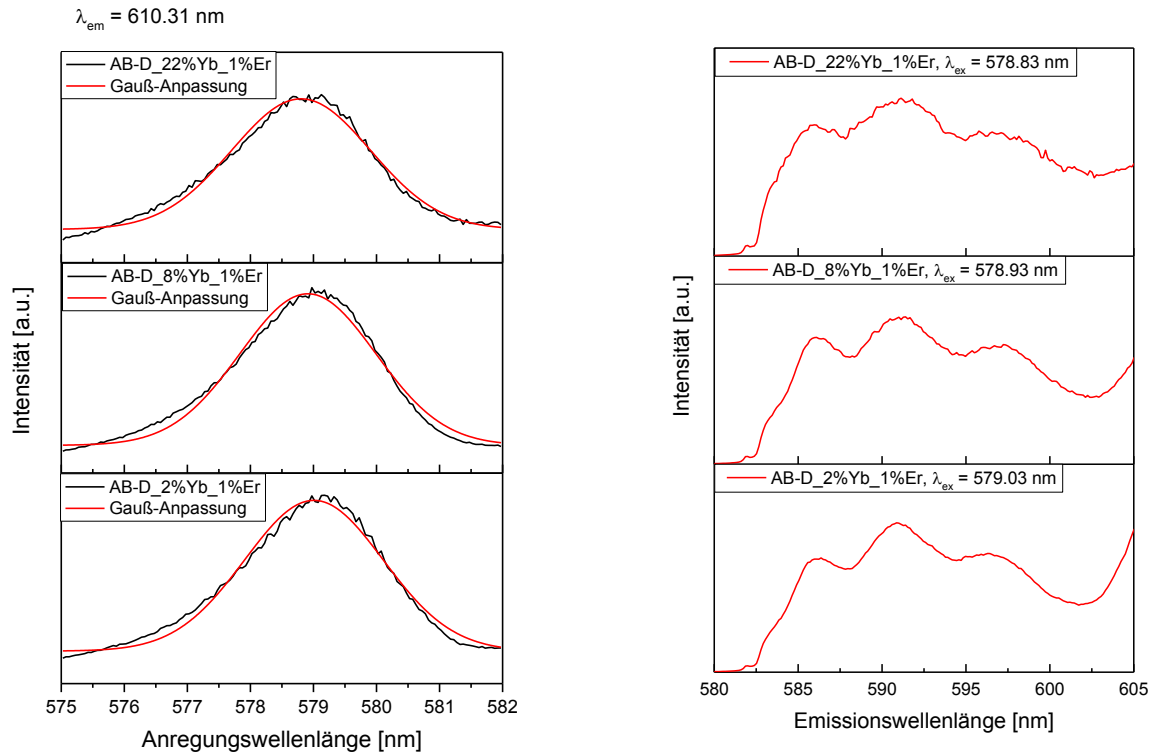


Abb. 75: Anregungsspektrum des 5D_0 - 7F_0 -Übergangs (links) und Emissionsspektren des 5D_0 - 7F_1 -Übergangs (rechts) bei den Anregungswellenlängen, die mithilfe einer Gauß-Anpassung als Maxima aus dem Anregungsspektrum (links) ermittelt wurden. (Cer-Zirkonium-Mischoxid-Nanopartikel mit verschiedenen Ytterbium-Dotierungen, Temperaturbehandlung: 500 °C)

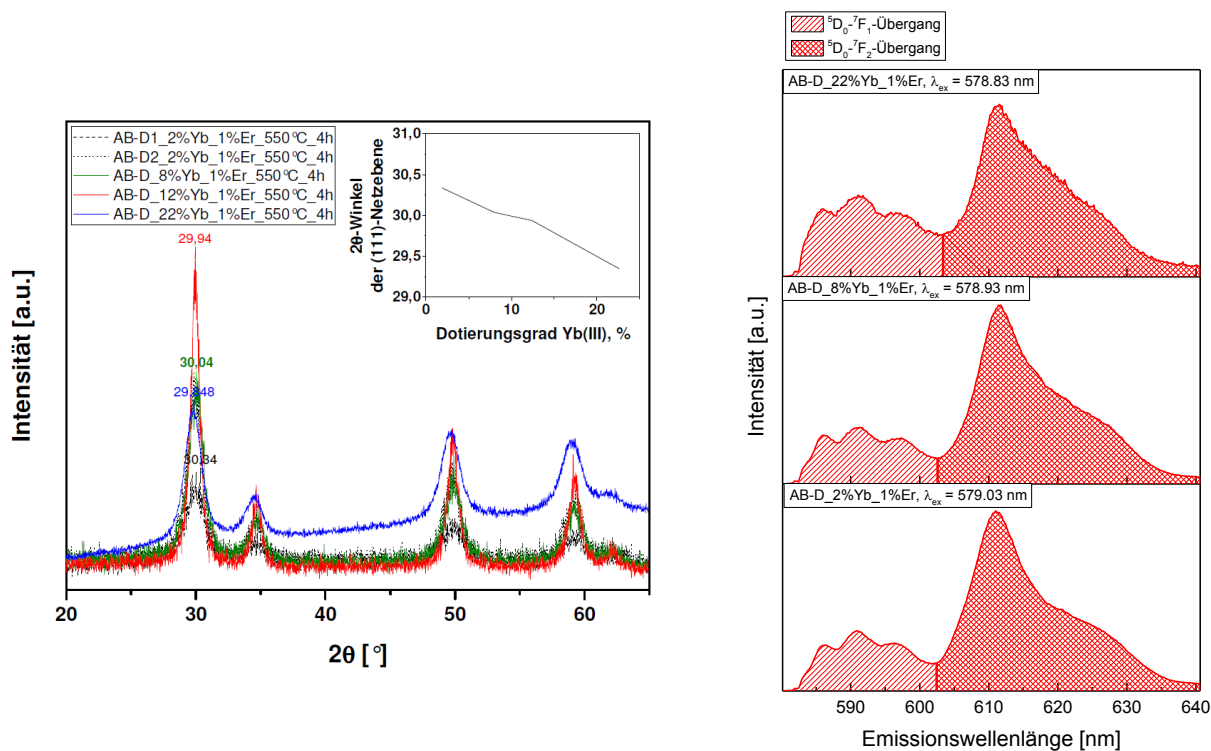


Abb. 76: Röntgendiffraktogramme (entnommen aus [68]) (links) und Bestimmung des Asymmetrieverhältnisses R bei den angegebenen Anregungswellenlängen (rechts) von Cer-Zirkonium-Mischoxid-Nanopartikeln mit verschiedenen Ytterbium-Dotierungen. (Temperaturbehandlung: 500 °C)

Tab. 37: Energiewerte der einzelnen Stark-Aufspaltungen und daraus errechnete Kristallfeldstärkeparameter für die Cer-Zirkonium-Mischoxid-Nanopartikel mit verschiedenen Ytterbium-Dotierungen. Die Hinterlegung mit gleichen Farben zeigt eine Ähnlichkeit in den Werten der Kristallfeldstärkeparameter.

Probe	${}^5D_0-{}^7F_0$ -Übergänge			$N_V(B_{2q})$ (in cm^{-1})
	(in nm)	E_1 (in nm)	E_2 (in nm)	
AB-D_2%Yb_1%Er (500 °C)	579.03	585.97	590.87	1387
AB-D_8%Yb_1%Er (500 °C)	578.93	585.97	591.00	1473
AB-D_22%Yb_1%Er (500 °C)	578.83	585.84	591.00	1473

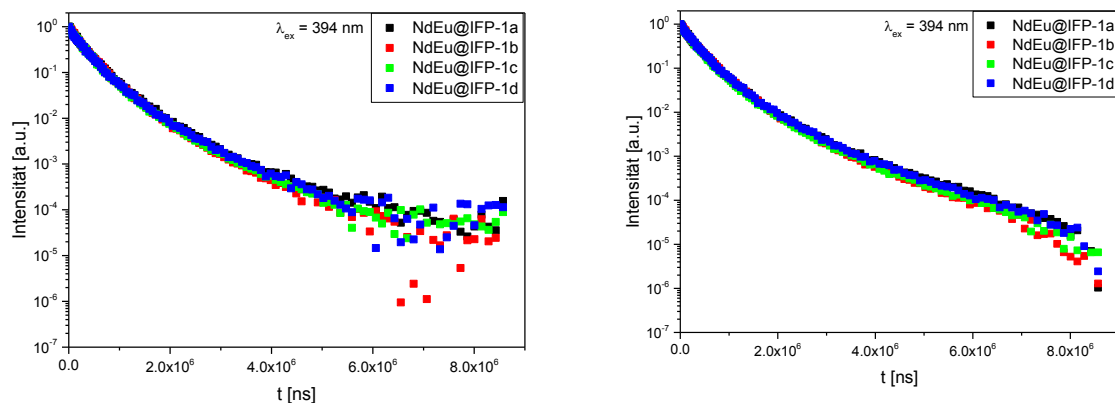


Abb. 77: Normierte Lumineszenzabklingkurven des ${}^5D_0\text{-}{}^7F_1$ -Übergangs (links) und des ${}^5D_0\text{-}{}^7F_2$ -Übergangs (rechts) für die Proben NdEu@IFP-1. (aktiviert) mit $\lambda_{ex} = 394$ nm.

Tab. 38: Vergleich der Lage des Maximums des ${}^5D_0\text{-}{}^7F_0$ -Übergangs für die Proben NdEu@IFP-1 nach Anregung bei 394 nm (aktivierte und unbehandelte Proben). Das Maximum wurde durch Ablesen der Werte bestimmt, da für eine aussagekräftige Anpassung zum wenig Datenpunkte zur Verfügung standen.

Probe	${}^5D_0\text{-}{}^7F_0$ -Übergang, aktiviert	${}^5D_0\text{-}{}^7F_0$ -Übergang, unbehandelt
NdEu@IFP-1a	579.83 nm	579.91 nm
NdEu@IFP-1b	579.83 nm	579.91 nm
NdEu@IFP-1c	579.83 nm	579.99 nm
NdEu@IFP-1d	579.83 nm	579.99 nm

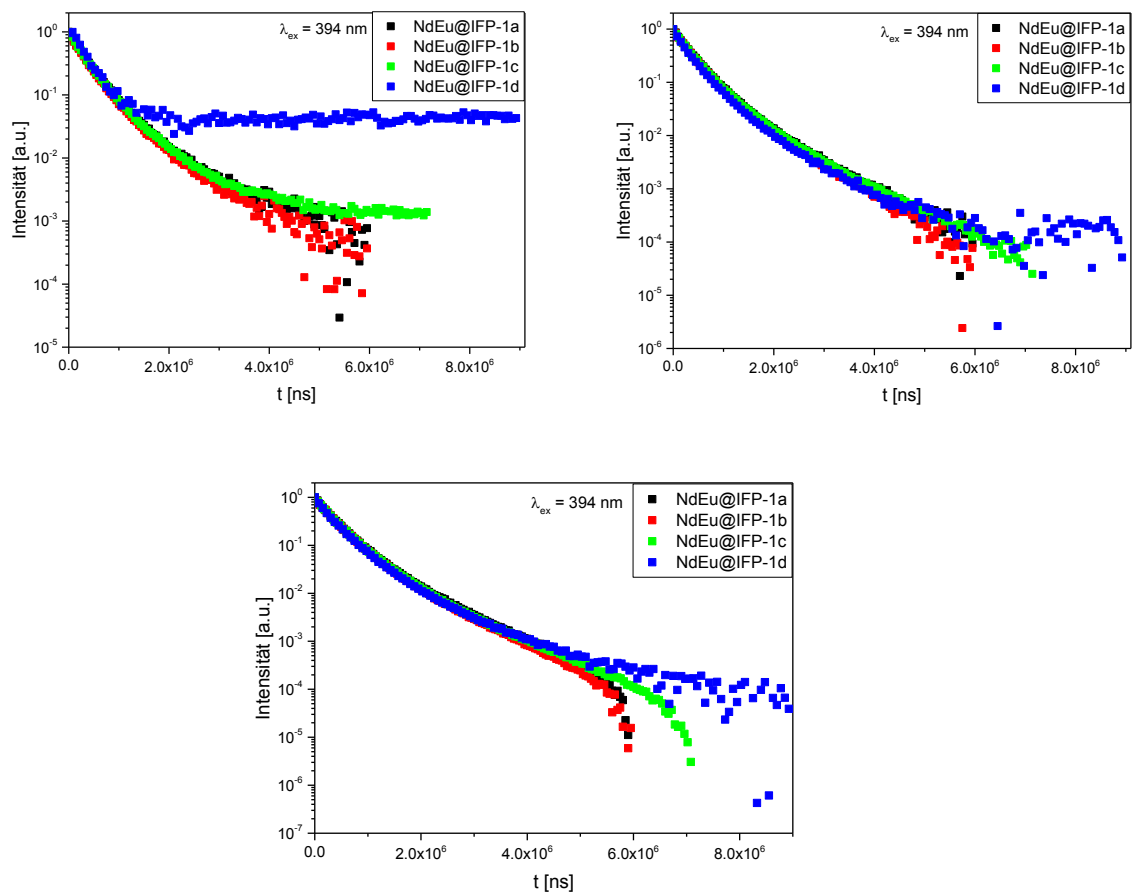


Abb. 78: Normierte Lumineszenzabklingkurven des ${}^5D_0\text{-}{}^7F_0$ -Übergangs (links oben), des ${}^5D_0\text{-}{}^7F_1$ -Übergangs (rechts oben) und des ${}^5D_0\text{-}{}^7F_2$ -Übergangs (links unten) für die Proben NdEu@IFP-1. (unbehandelt) mit $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$.

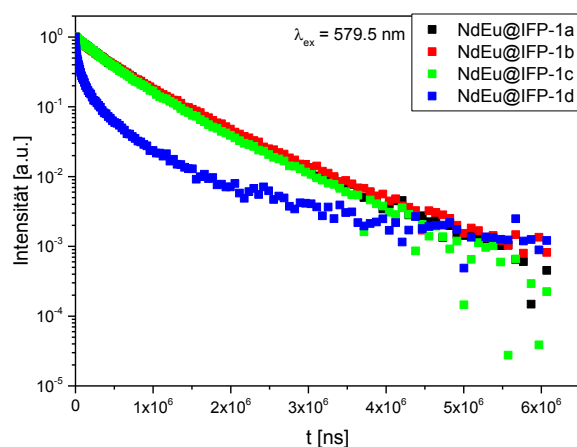


Abb. 79: Normierte Lumineszenzabklingkurven des ${}^5D_0\text{-}{}^7F_2$ -Übergangs für die Proben NdEu@IFP-1 (aktiviert) gemessen bei $T < 10 \text{ K}$ mit $\lambda_{\text{ex}} = 579.5 \text{ nm}$.

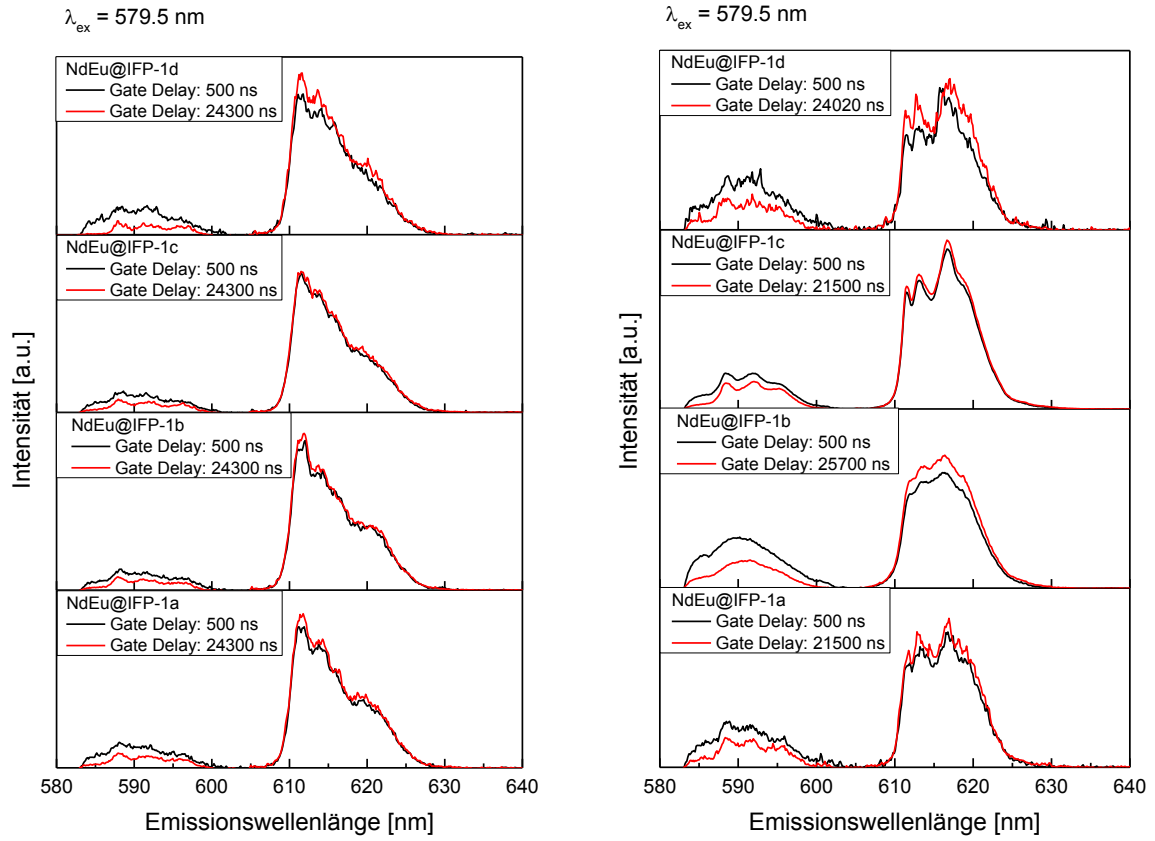


Abb. 80: Flächennormierte Lumineszenzspektren für die Proben NdEu@IFP-1 (links – aktiviert, rechts – unbehandelt) gemessen bei $T < 10 \text{ K}$ mit $\lambda_{ex} = 579.5 \text{ nm}$.

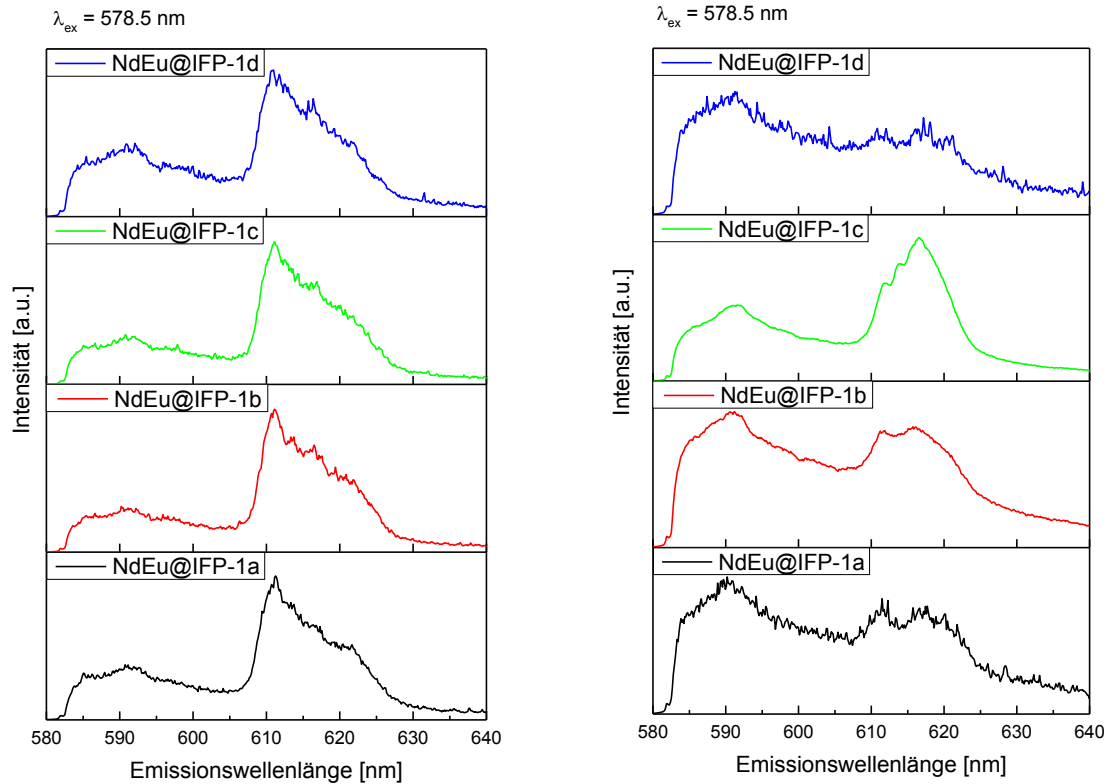


Abb. 81: Lumineszenzspektren für die Proben NdEu@IFP-1 (links – aktiviert, rechts - unbehandelt) gemessen bei $T < 10$ K mit $\lambda_{ex} = 578.5$ nm.

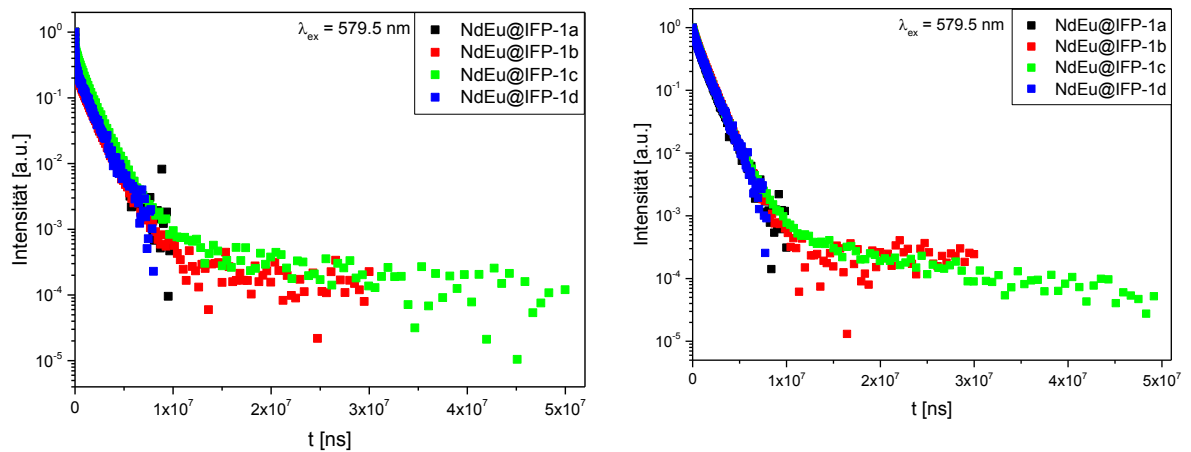


Abb. 82: Normierte Lumineszenzabklingkurven des ${}^5D_0-{}^7F_1$ -Übergangs (links) und des ${}^5D_0-{}^7F_2$ -Übergangs (rechts) für die Proben NdEu@IFP-1. (unbehandelt) gemessen bei $T < 10$ K mit $\lambda_{ex} = 579.5$ nm..

Tab. 39: Lebenszeiten und Amplituden A der multiexponentiellen der Proben NdEu@IFP-1 unter verschiedenen Konditionen sowie des Neodym-Europium-Formiats.

	τ_1 (in μs)	τ_2 (in μs)	τ_3 (in μs)	A_1	A_2	A_3	f_1	f_2	f_3
$\lambda_{ex} = 394 \text{ nm}$									
aktiviert, ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_0$	6.01E+02	2.44E+02	2.44E+02	2.00E-04	3.10E-04	4.56E-04	39 %	25 %	36 %
aktiviert, ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_1$	8.89E+02	3.79E+02	1.91E+02	4.84E-05	5.26E-04	3.73E-04	14 %	64 %	23 %
aktiviert, ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$	1.24E+03	4.38E+02	2.09E+02	1.90E-05	4.56E-04	4.81E-04	7 %	62 %	31 %
unbehandelt, ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_0$	8.31E+02	3.49E+02	1.15E+02	1.20E-04	7.55E-04	1.29E-04	26 %	70 %	4 %
unbehandelt, ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_1$	7.19E+02	3.14E+02	6.22E+01	1.73E-04	7.45E-04	8.53E-05	34 %	64 %	2 %
unbehandelt, ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$	7.23E+02	3.17E+02	6.00E+01	1.79E-04	7.40E-04	8.38E-05	35 %	64 %	1 %
$\lambda_{ex} = 579.5 \text{ nm}$									
aktiviert, ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_1$	6.43E+02	5.81E+01	4.99E+00	3.47E-04	2.34E-04	4.45E-04	93 %	6 %	1 %
aktiviert, ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$	8.26E+02	3.75E+02	1.91E+01	4.60E-04	5.11E-04	2.38E-05	66 %	34 %	< 1 %
unbehandelt, ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_1$	1.08E+03	4.29E+01	3.29E+00	3.45E-04	2.71E-04	4.36E-04	97 %	3 %	< 1 %
unbehandelt, ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$	1.21E+03	4.34E+02	3.23E+00	6.99E-04	2.51E-04	5.73E-05	87 %	11 %	< 1 %
$\lambda_{ex} = 360 \text{ nm}^{[16]}$									
	1.34E+03	3.14E+02	-	-	-	-	27 %	73 %	-
$\lambda_{ex} = 579.6 \text{ nm, Neodym-Europium-Formiat}$									
	1.20E+03	6.01E+01	6.20E+00	5.99E+03	4.95E+04	9.89E+04	67 %	28 %	6 %

Tab. 40: Mittlere Lumineszenzabklingzeiten und Fehlerwerte der Proben NdEu@IFP-1 unter verschiedenen Konditionen.

Probenreihe	$\bar{\tau}$
aktiviert, ${}^5D_0\text{-}{}^7F_0$ -Übergang, $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$	$(383.74 \pm 480.51) \mu\text{s}$
aktiviert, ${}^5D_0\text{-}{}^7F_1$ -Übergang, $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$	$(406.30 \pm 1882.87) \mu\text{s}$
aktiviert, ${}^5D_0\text{-}{}^7F_2$ -Übergang, $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$	$(425.54 \pm 4354.41) \mu\text{s}$
unbehandelt, ${}^5D_0\text{-}{}^7F_0$ -Übergang, $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$	$(466.58 \pm 161.94) \mu\text{s}$
unbehandelt, ${}^5D_0\text{-}{}^7F_1$ -Übergang, $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$	$(448.71 \pm 94.18) \mu\text{s}$
unbehandelt, ${}^5D_0\text{-}{}^7F_2$ -Übergang, $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$	$(455.88 \pm 62.35) \mu\text{s}$
aktiviert, ${}^5D_0\text{-}{}^7F_1$ -Übergang, $\lambda_{\text{ex}} = 579.5 \text{ nm}$ ($T < 10 \text{ K}$)	$(604.37 \pm 13.69) \mu\text{s}$
aktiviert, ${}^5D_0\text{-}{}^7F_2$ -Übergang, $\lambda_{\text{ex}} = 579.5 \text{ nm}$ ($T < 10 \text{ K}$)	$(674.18 \pm 44.70) \mu\text{s}$
unbehandelt, ${}^5D_0\text{-}{}^7F_1$ -Übergang, $\lambda_{\text{ex}} = 579.5 \text{ nm}$ ($T < 10 \text{ K}$)	$(1044.20 \pm 35.16) \mu\text{s}$
unbehandelt, ${}^5D_0\text{-}{}^7F_2$ -Übergang, $\lambda_{\text{ex}} = 579.5 \text{ nm}$ ($T < 10 \text{ K}$)	$(1119.23 \pm 61.15) \mu\text{s}$

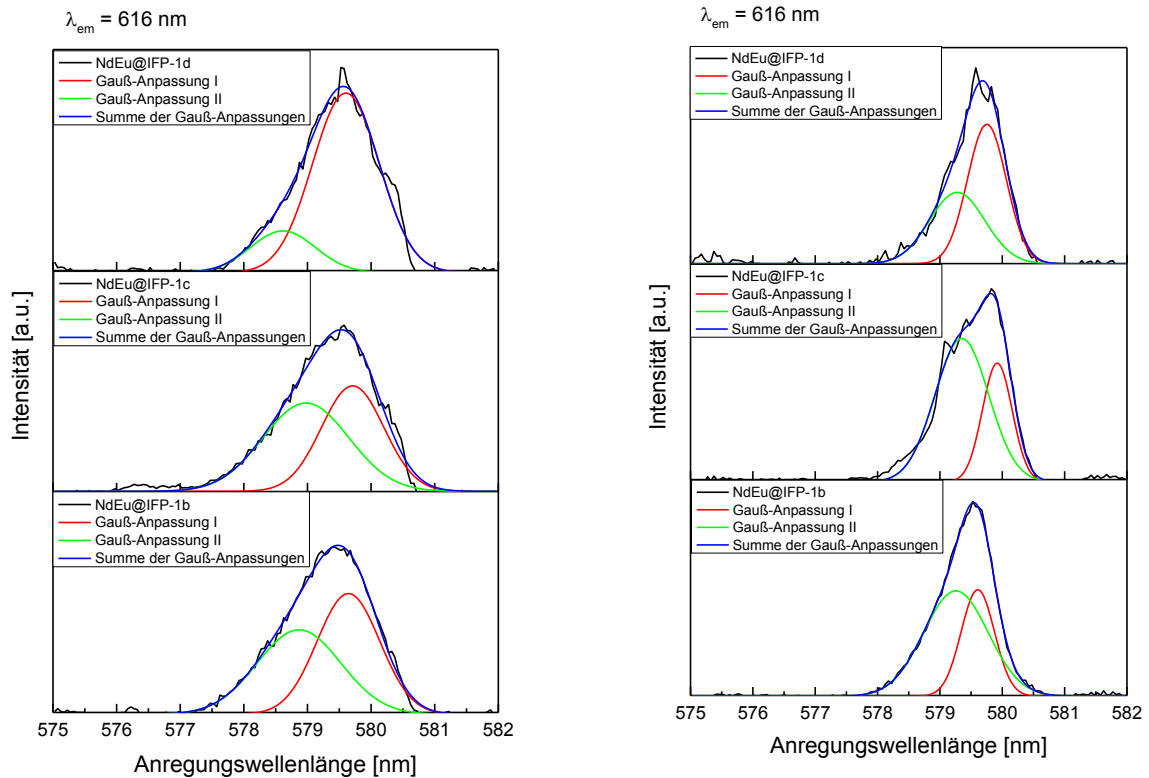


Abb. 83: Anregungsspektren der ${}^5D_0\text{-}{}^7F_0$ -Übergänge der NdEu@IFP-1-MOFs (links – aktiviert, rechts – unbehandelt) gemessen bei $T < 10 \text{ K}$

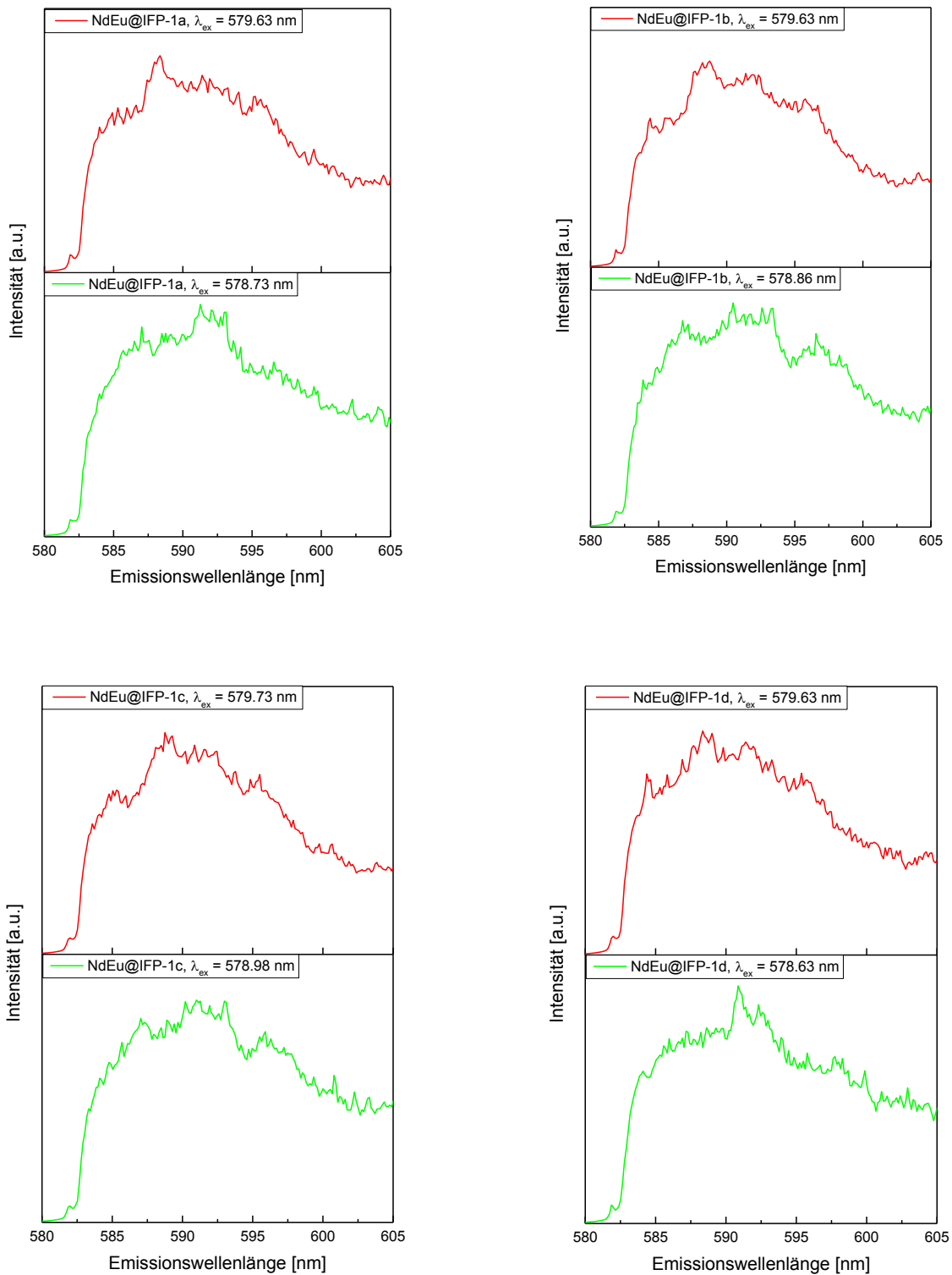


Abb. 84: Emissionsspektren der 5D_0 - 7F_1 -Übergänge bei den Anregungswellenlängen, die mithilfe der Gauß-Anpassungen als Maximum aus den Anregungsspektren ermittelt wurden für die Proben NdEu@IFP-1 (aktiviert) gemessen bei $T < 10$ K.

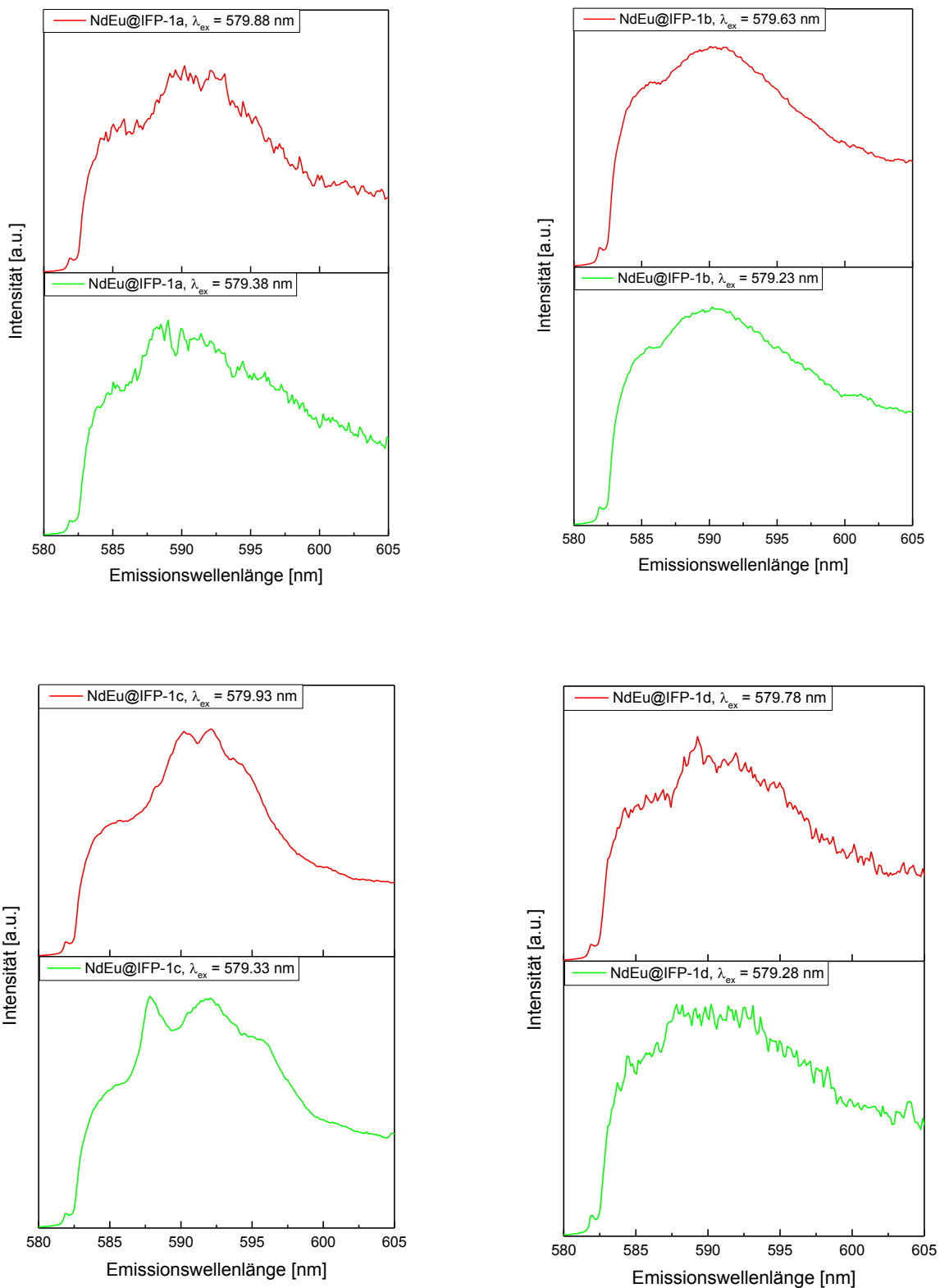


Abb. 85: Emissionsspektren der 5D_0 - 7F_1 -Übergänge bei den Anregungswellenlängen, die mithilfe der Gauß-Anpassungen als Maximum aus den Anregungsspektren ermittelt wurden für die Proben NdEu@IFP-1 (unbehandelt) gemessen bei $T < 10$ K.

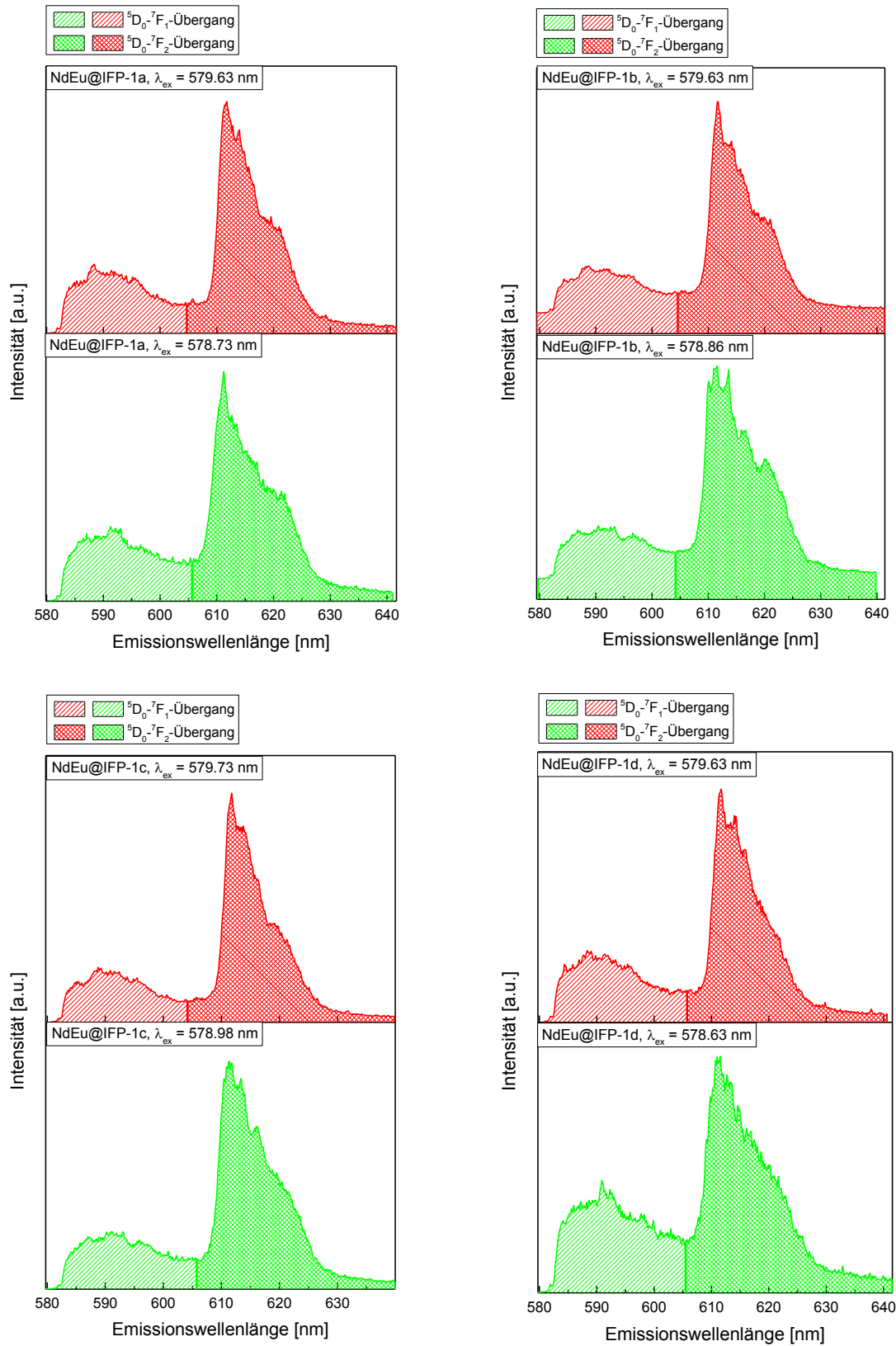


Abb. 86: Bestimmung des Asymmetrieverhältnisses R für die Proben NdEu@IFP-1 (aktiviert) gemessen bei $T < 10$ K bei den angegebenen Anregungswellenlängen.

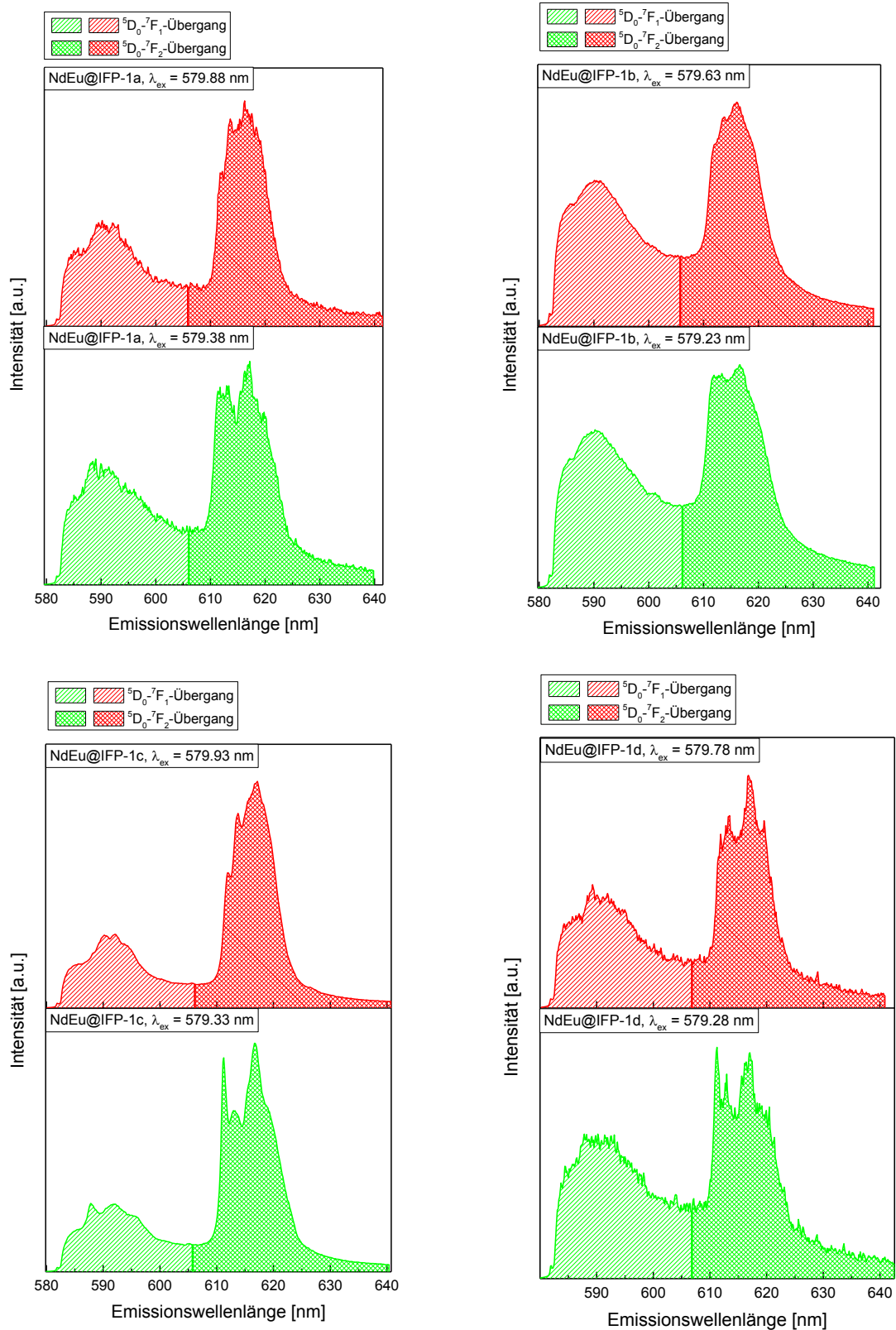


Abb. 87: Bestimmung des Asymmetrieverhältnisses R für die Proben NdEu@IFP-1 (unbehandelt) gemessen bei $T < 10$ K bei den angegebenen Anregungswellenlängen.

Tab. 41: Energiewerte der einzelnen Stark-Aufspaltungen und daraus errechnete Kristallfeldstärkeparameter für alle betrachteten MOF-Proben. Die Hinterlegung mit gleichen Farben zeigt eine Ähnlichkeit in den Werten der Kristallfeldstärkeparameter. Mit * markierte Spezies zeigen eine Entartung in den Stark-Aufspaltungen.

Probe / Spezies	⁵ D ₀₋₇ F ₀ -Übergänge (in nm)	E ₁ (in nm)	E ₂ (in nm)	E ₃ (in nm)	N _v (B _{2q}) (in cm ⁻¹)
NdEu@IFP-1a (aktiviert) I (*)	578.73	588.22	595.11	595.11	994
NdEu@IFP-1a (aktiviert) II	579.63	587.03	591.27	592.99	799
NdEu@IFP-1b (aktiviert) I	578.86	586.23	591.66	596.76	1377
NdEu@IFP-1b (aktiviert) II	579.63	588.35	591.93	595.90	986
NdEu@IFP-1c (aktiviert) I	578.98	587.03	591.93	596.30	1212
NdEu@IFP-1c (aktiviert) II	579.73	585.04	588.88	595.24	1350
NdEu@IFP-1d (aktiviert) I	578.63	584.11	590.87	592.33	1136
NdEu@IFP-1d (aktiviert) II	579.63	584.38	588.35	592.33	1051
NdEu@IFP-1a (unbehandelt) I	579.38	585.04	588.22	591.66	875
NdEu@IFP-1a (unbehandelt) I'	579.88	585.57	589.68	592.33	897
NdEu@IFP-1b (unbehandelt) I	579.23	-	-	-	-
NdEu@IFP-1b (unbehandelt) I'	579.63	-	-	-	-
NdEu@IFP-1c (unbehandelt) I	579.33	587.82	591.80	595.24	971
NdEu@IFP-1c (unbehandelt) I'	579.93	590.08	591.93	594.45	572
NdEu@IFP-1d (unbehandelt) I	579.28	-	-	-	-
NdEu@IFP-1d (unbehandelt) I'	579.78	589.41	591.80	594.97	727
Eu@IFP-1a I	578.51	586.37	591.80	597.36	-
Eu@IFP-1a II	579.55	583.98	590.47	598.02	-
Eu@IFP-1c I	578.56	585.57	591.40	597.09	1508
Eu@IFP-1c II	579.53	588.09	591.53	596.03	1039
Eu@IFP-1a (*) I	578.99	-	-	-	-
Eu@IFP-1a (*) II (*)	578.99	591.53	591.53	592.86	192
Eu@IFP-1a (*) II (*)	579.63	591.53	591.53	592.86	192
Eu@IFP-1c (*) I (*)	579.48	591.53	591.53	592.99	211
Eu@IFP-1c (*) II (*)	579.63	591.53	591.53	592.99	211
EuSm-Formiat (*)	579.60	591.53	591.53	592.99	211
EuSm@IFP-1a	I: 579.59	-	-	-	-
EuSm@IFP-1a (*)	II: 579.59	591.40	591.40	592.86	211
EuSm@IFP-1b (*)	I: 579.51	591.53	591.53	592.99	211
EuSm@IFP-1b (*)	I: 579.56	591.53	591.53	592.86	192
EuSm@IFP-1c (*)	I: 579.53	591.40	591.40	592.86	211
EuSm@IFP-1c (*)	I: 579.59	591.40	591.40	592.86	211
EuSm@IFP-1d	I: 579.41	588.62	589.55	594.18	763
EuSm@IFP-1d (*)	II: 579.41	591.53	591.53	592.99	211
EuSm@IFP-1d (*)	II: 579.59	591.53	591.53	592.99	211

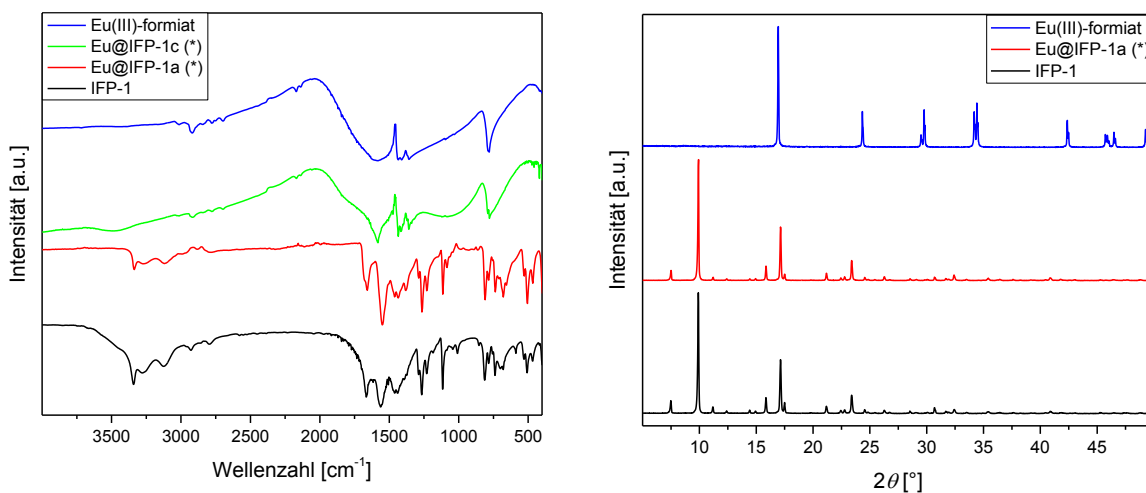


Abb. 88: IR-Spektren (links) und Pulverdiffraktogramme (rechts) als weitere Analysemethoden für die Proben Eu@IFP-1 zum Nachweis der Formiatbildung. Diese Messergebnisse wurden vom AK Holdt zur Verfügung gestellt.

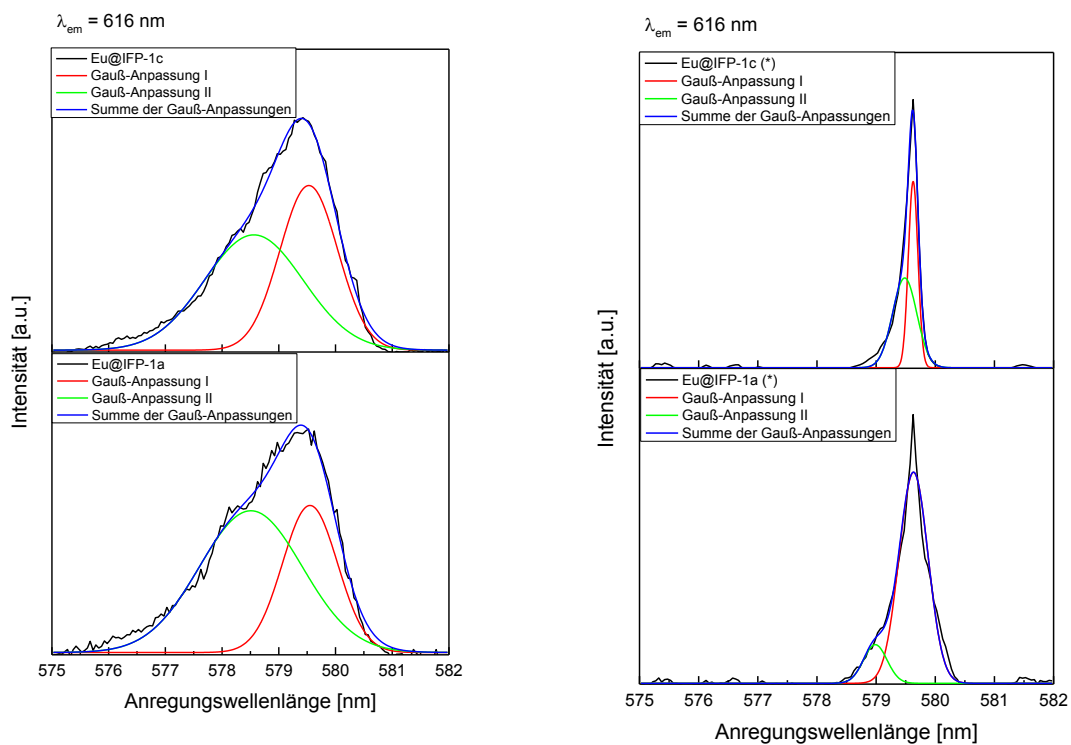


Abb. 89: Anregungsspektren der ⁵D₀-⁷F₀-Übergänge der Proben Eu@IFP-1 nach einer Synthese mit Europium(III)-nitrat (links) und Europium(III)-chlorid (rechts) gemessen bei T < 10 K.

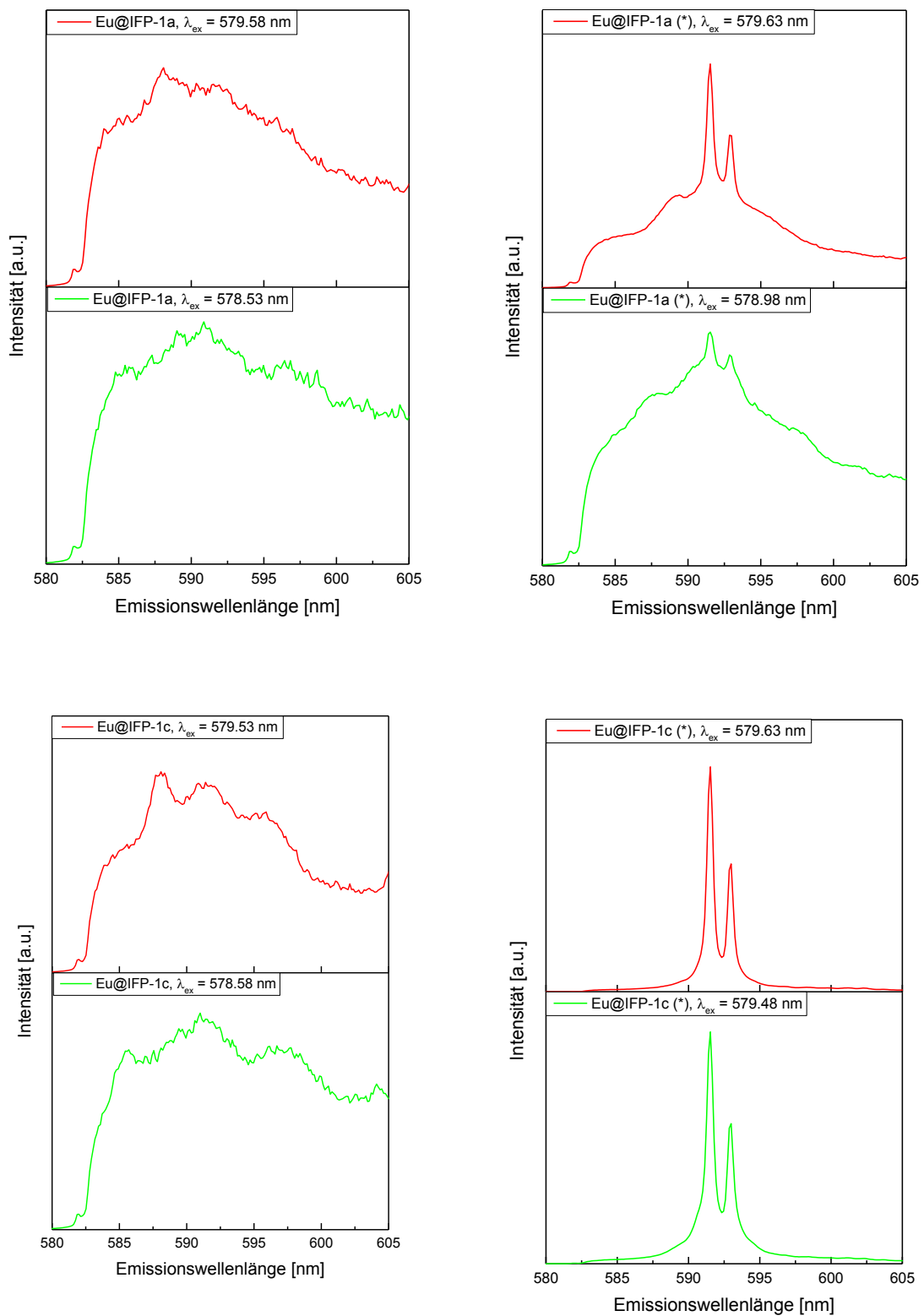


Abb. 90: Emissionsspektren der 5D_0 - 7F_1 -Übergänge bei den Anregungswellenlängen, die mithilfe der Gauß-Anpassungen als Maximum aus den Anregungsspektren ermittelt wurden für die Proben Eu@IFP-1 nach einer Synthese mit Europium(III)-nitrat (links) und Europium(III)-chlorid (rechts) gemessen bei $T < 10$ K.

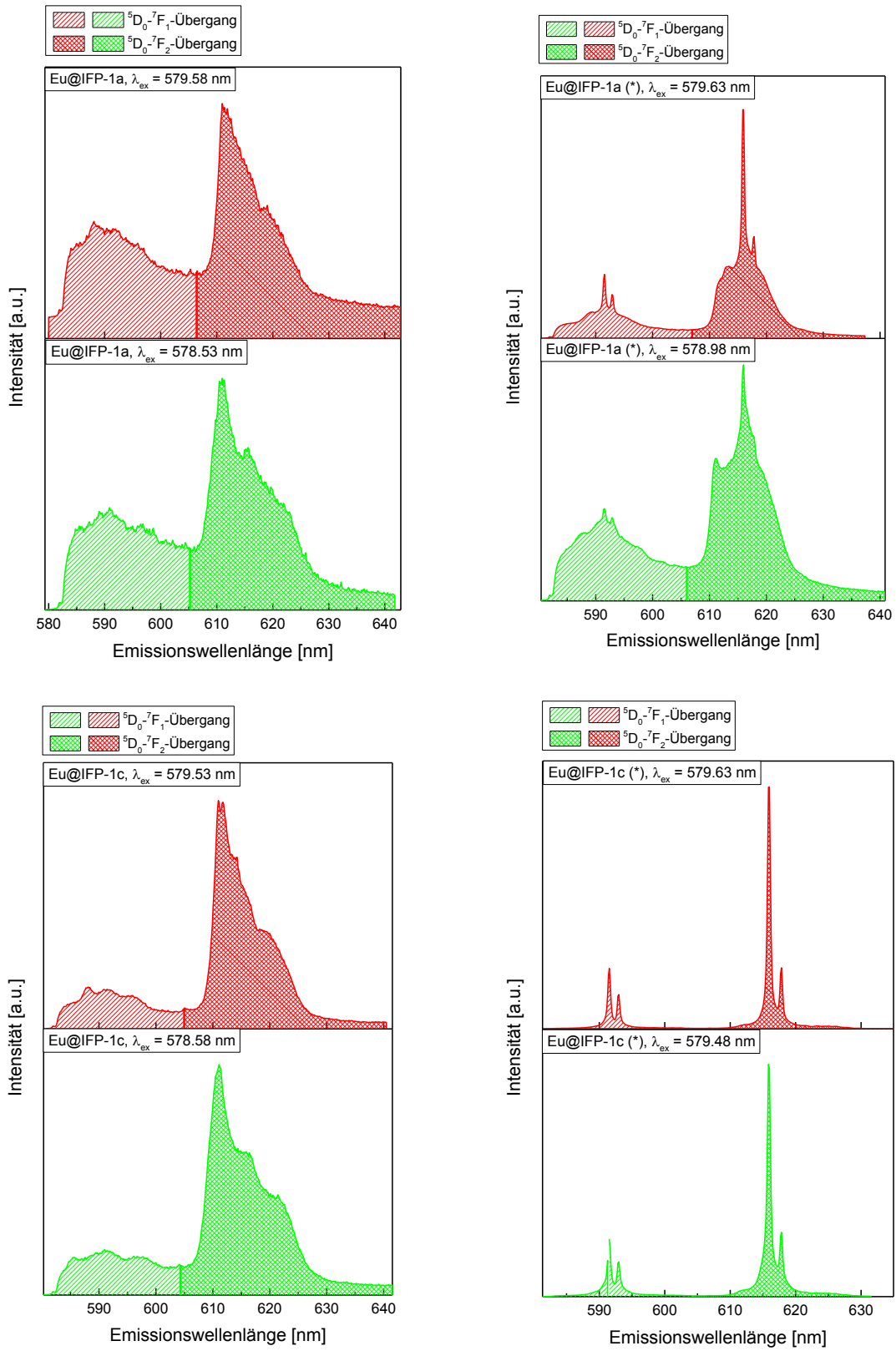


Abb. 91: Bestimmung des Asymmetrieverhältnisses R für die Proben Eu@IFP-1 nach einer Synthese mit Europium(III)-nitrat (links) und Europium(III)-chlorid (rechts) gemessen bei $T < 10$ K bei den angegebenen Anregungswellenlängen.

Tab. 42: Zusammenfassung der ermittelten Strukturparameter für die Proben EuSm@IFP-1 und das EuSm-Formiat. Für die ermittelte Symmetrie wird die Schoenflies-Symbolik verwendet, die Kristallsysteme werden nach der Pearson-Systematik abgekürzt. Röntgendiffraktometrische Untersuchungen liegen für diese Proben nicht vor.

Probe	$^5D_0-^7F_0$ - Übergänge (in nm)	$N_V(B_{2q})$ (in cm^{-1})	R	Symmetrie (Spektren)	Kristallsystem (Spektren)
EuSm-Formiat	579.60	211	3.60	C_{6v}, C_6, C_{4v}, C_4	h, t
EuSm@IFP-1a	I: 579.59	-	1.34	-	-
	II: 579.59	211		C_{6v}, C_6, C_{4v}, C_4	h, t
EuSm@IFP-1b	I: 579.51	211	2.52	C_{6v}, C_6, C_{4v}, C_4	h, t
	I: 579.56	192	2.81		
EuSm@IFP-1c	I: 579.53	211	3.01	C_{6v}, C_6, C_{4v}, C_4	h, t
	I: 579.59		2.85		
EuSm@IFP-1d	I: 579.41	763	2.60	C_{2v}, C_s, C_2, C_1	o, m, a
	II: 579.41	211		C_{6v}, C_6, C_{4v}, C_4	h, t
	II: 579.59		2.95		

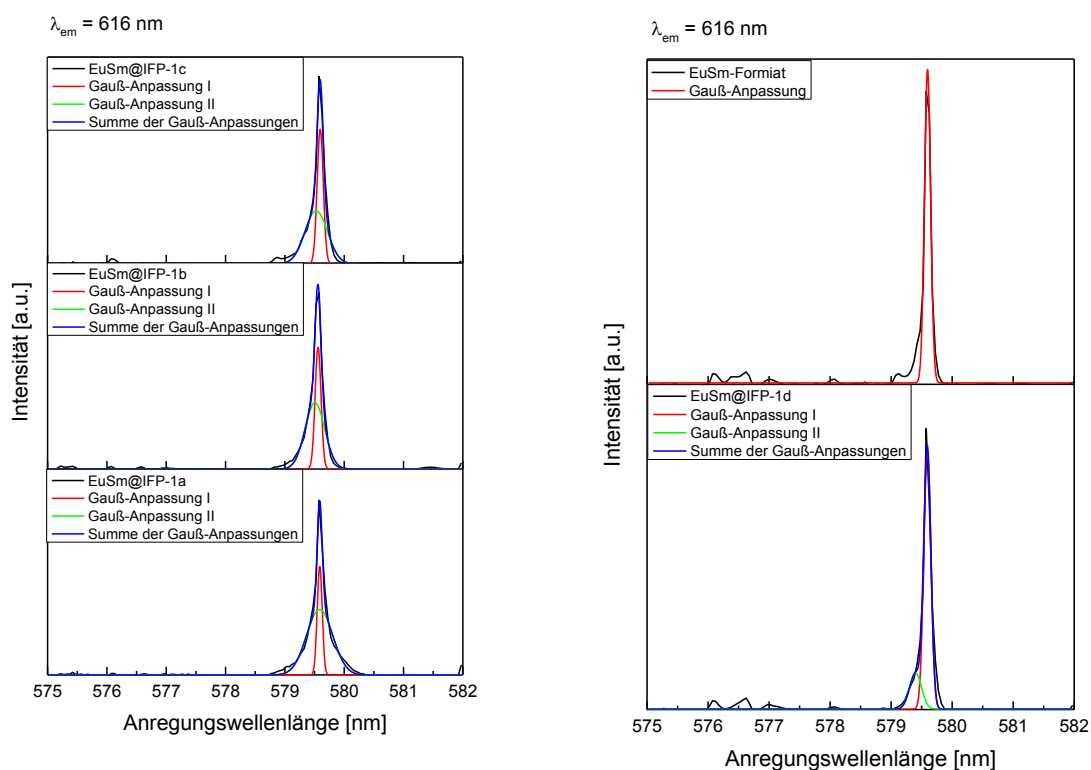


Abb. 92: Anregungsspektren der $^5D_0-^7F_0$ -Übergänge der EuSm@IFP-1-MOFs gemessen bei $T < 10$ K.

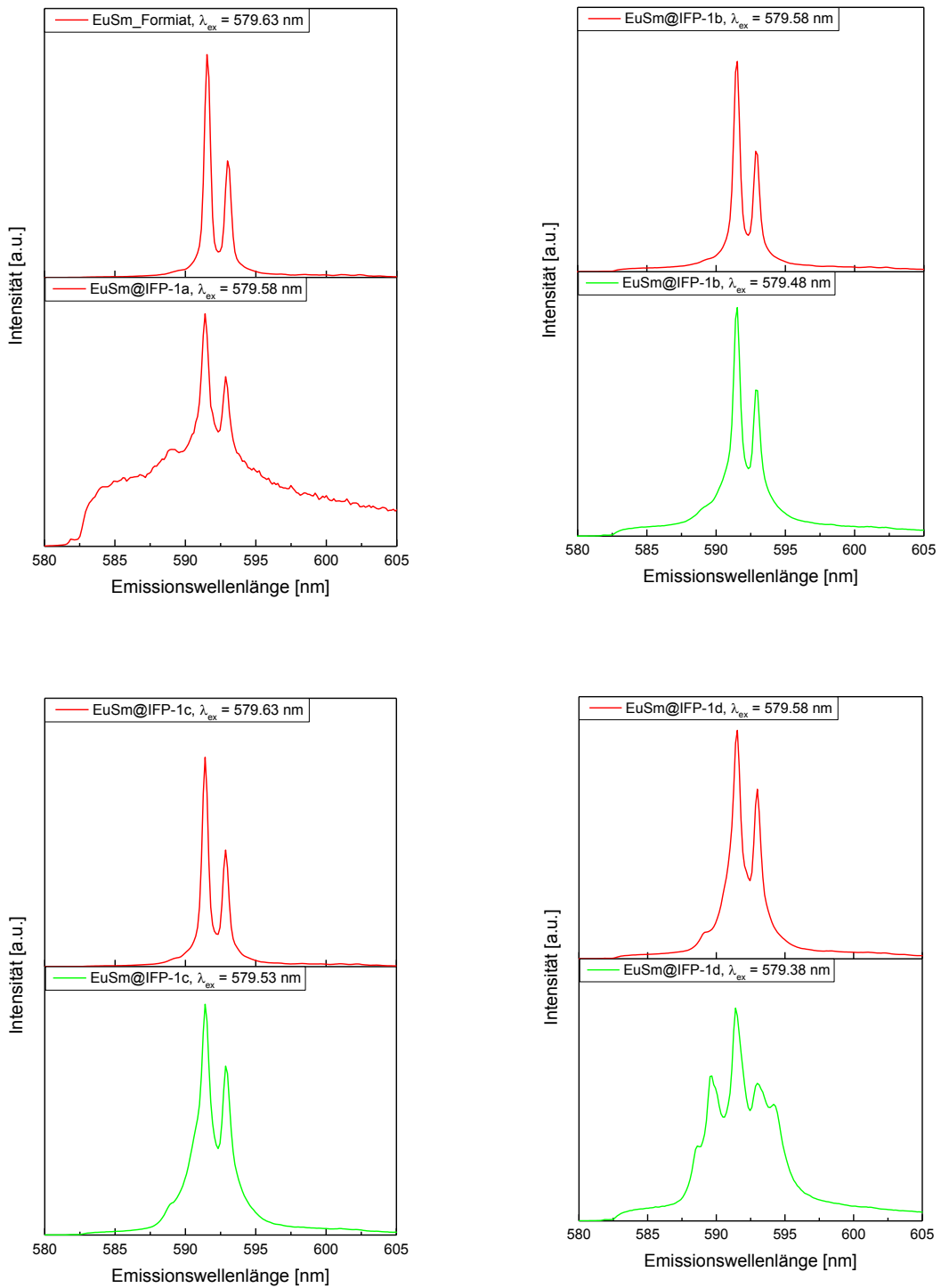


Abb. 93: Emissionsspektren der ${}^5D_0-{}^7F_1$ -Übergänge bei den Anregungswellenlängen, die mithilfe der Gauß-Anpassungen als Maximum aus den Anregungsspektren ermittelt wurden für die Proben EuSm@IFP-1 und EuSm-Formiat gemessen bei $T < 10$ K.

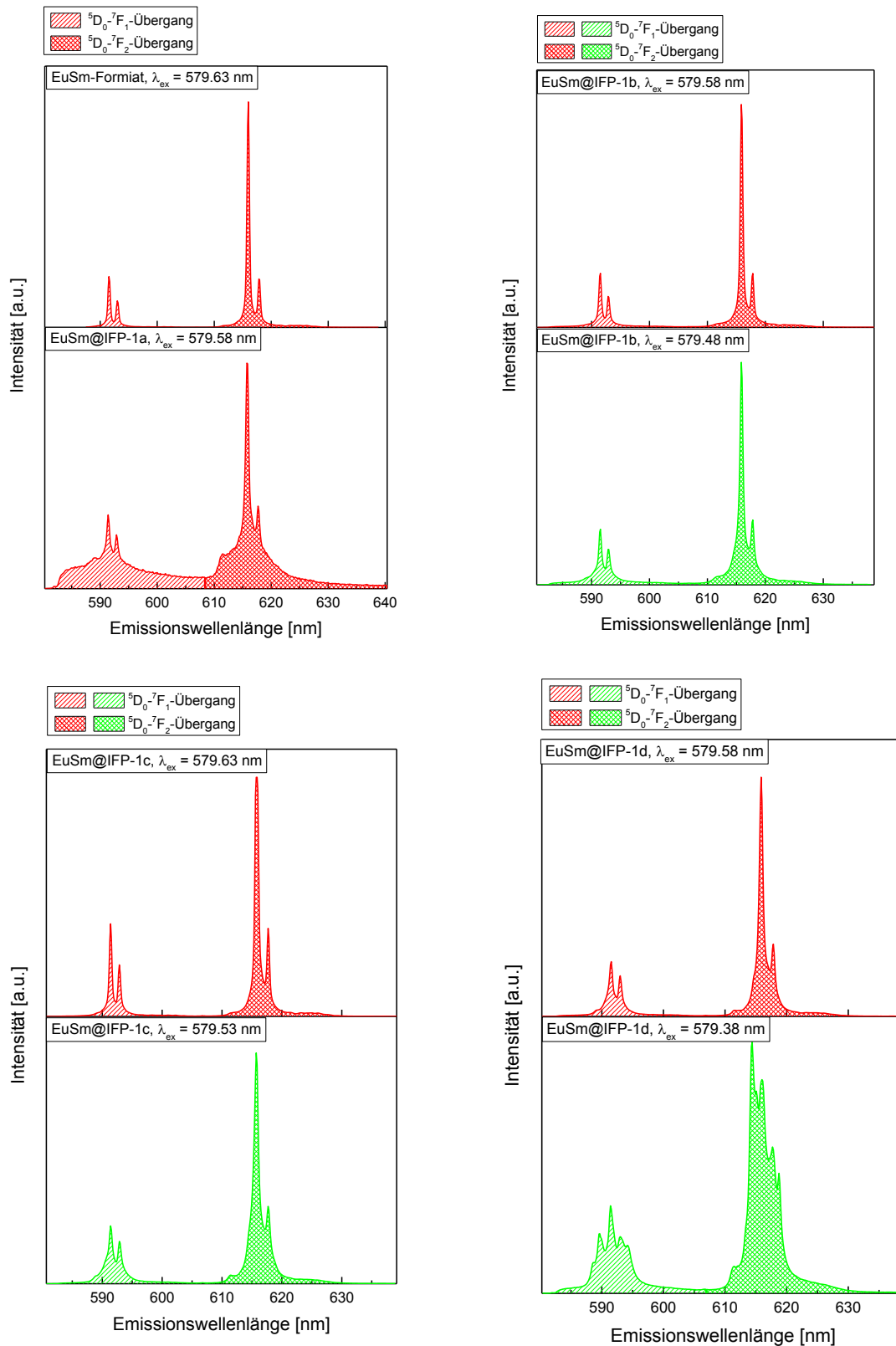


Abb. 94: Bestimmung des Asymmetrieverhältnisses R für die Proben EuSm@IFP-1 und EuSm-Formiat gemessen bei $T < 10$ K bei den angegebenen Anregungswellenlängen.

Tab. 43: Übersicht der Messparameter der Mischoxid-Nanopartikel für Messungen am Farbstofflasersystem bei Temperaturen $< 10\text{ K}$ für Variationen der Anregungswellenlänge mit 140 Messungen pro Reihe und 100 Akkumulationen pro Messung. Die Verzögerungszeit zu Beginn (Gate Delay) beträgt 500 ns und vergrößert sich auch nicht zwischen den Messungen einer Reihe. Die Spaltbreite beträgt $50\text{ }\mu\text{m}$, das Gitter hat 600 Linien pro 500 mm , die zentrale Wellenlänge ist 628 nm . Das Signal wird nicht zusätzlich auf dem Chip der Kamera integriert. Die Belichtungszeit der Kamera (Exposure Time) beträgt 0.017 s . Die jeweilige Temperaturbehandlung ist in Klammern hinter der Probenbezeichnung angegeben. (Abkürzungen für die Positionen der Abbildungen: l – links, r – rechts, m- Mitte, o - oben, u - unten)

Abb.	Probe	Gain	Gate width	Laser-Leistung vor Messtag	Laser-Leistung nach Messtag
Abb. 12, Abb. 13, Abb. 14	$\text{Ce}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{O}_2:\text{Eu}$ ($1000\text{ }^\circ\text{C}$)	150	$50\text{ }\mu\text{s}$	2.62 W (532 nm) / 105 mW (581 nm)	2.62 W (532 nm) / 71 mW (581 nm)
Abb. 11, Abb. 16, Abb. 51 l.	$\text{Ce}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{O}_2:\text{Eu}$ ($500\text{ }^\circ\text{C}$)	140	$400\text{ }\mu\text{s}$	2.66 W (532 nm) / 90 mW (581 nm)	2.62 W (532 nm) / 72 mW (581 nm)
Abb. 17, Abb. 51 r.	$\text{Ce}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{O}_2:\text{Eu}$ (ohne)	200	$400\text{ }\mu\text{s}$	2.62 W (532 nm) / 105 mW (581 nm)	2.62 W (532 nm) / 71 mW (581 nm)
Abb. 18, Abb. 19, Abb. 52 l	$\text{Ti}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{O}_2:\text{Eu}$ ($1000\text{ }^\circ\text{C}$)	150	$200\text{ }\mu\text{s}$	2.62 W (532 nm) / 71 mW (581 nm)	2.53 W (532 nm) / 59 mW (581 nm)
Abb. 21, Abb. 52 r.o.	$\text{Ti}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{O}_2:\text{Eu}$ ($500\text{ }^\circ\text{C}$)	220	$200\text{ }\mu\text{s}$	2.62 W (532 nm) / 72 mW (581 nm)	2.53 W (532 nm) / 61 mW (581 nm)
Abb. 23, Abb. 52 r.u.	$\text{Ti}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{O}_2:\text{Eu}$ (ohne)	220	$400\text{ }\mu\text{s}$	2.62 W (532 nm) / 71 mW (581 nm)	2.49 W (532 nm) / 59 mW (581 nm)
Abb. 53 l., Abb. 56 l.o., Abb. 68 l.	$\text{Ce}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{O}_2:\text{Eu}$ (ohne)	240	$200\text{ }\mu\text{s}$	2.66 W (532 nm) / 75 mW (581 nm)	2.56 W (532 nm) / 64 mW (581 nm)
Abb. 53 r.o., Abb. 56 m., Abb. 68 l.	$\text{Ce}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{O}_2:\text{Eu}$ (ohne)	240	$200\text{ }\mu\text{s}$	2.62 W (532 nm) / 71 mW (581 nm)	2.49 W (532 nm) / 59 mW (581 nm)
Abb. 53 l., Abb. 56 u., Abb. 68 l.	$\text{Ce}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_2:\text{Eu,Er}$ (ohne)	140	$400\text{ }\mu\text{s}$	1.57 W (532 nm) / 157 mW (581 nm)	1.57 W (532 nm) / 164 mW (581 nm)
Abb. 53 m., Abb. 57l.o., Abb. 69 l.	$\text{Zr}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{O}_2:\text{Eu}$ (ohne)	180	$400\text{ }\mu\text{s}$	2.69 W (532 nm) / 72 mW (581 nm)	2.69 W (532 nm) / 62 mW (581 nm)
Abb. 53 m., Abb. 57 r.o., Abb. 69 l.	$\text{Zr}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{O}_2:\text{Eu}$ (ohne)	180	$400\text{ }\mu\text{s}$	2.66 W (532 nm) / 75 mW (581 nm)	2.56 W (532 nm) / 64 mW (581 nm)

Tab. 43 (Fortsetzung)

Abb.	Probe	Gain	Gate width	Laser-Leistung vor Messtag	Laser-Leistung nach Messtag
Abb. 53 m., Abb. 57 l.u., Abb. 69 r.	Zr _{0.5} Yb _{0.5} O ₂ :Eu (ohne)	200	400 μs	2.69 W (532 nm) / 72 mW (581 nm)	2.69 W (532 nm) / 62 mW (581 nm)
Abb. 53 m., Abb. 57 r.u., Abb. 69 r.	Zr _{0.8} Yb _{0.2} O ₂ :Eu,Er (ohne)	120	400 μs	1.71 W (532 nm) / 164 mW (581 nm)	1.72 W (532 nm) / 171 mW (581 nm)
Abb. 53 r., Abb. 58 l.o., Abb. 68 r.	Ti _{0.5} Gd _{0.5} O ₂ :Eu (ohne)	140	400 μs	2.56 W (532 nm) / 72 mW (581 nm)	2.56 W (532 nm) / 66 mW (581 nm)
Abb. 53 r., Abb. 58 r.o., Abb. 68 r.	Ti _{0.5} Yb _{0.5} O ₂ :Eu (ohne)	120	100 μs	1.57 W (532 nm) / 157 mW (581 nm)	1.57 W (532 nm) / 164 mW (581 nm)
Abb. 53 r., Abb. 58 u., Abb. 68 r.	Ti _{0.8} Yb _{0.2} O ₂ :Eu,Er (ohne)	100	400 μs	1.71 W (532 nm) / 164 mW (581 nm)	1.72 W (532 nm) / 171 mW (581 nm)
Abb. 54 l., Abb. 59 l.o., Abb. 70 l.	Ce _{0.5} Sm _{0.5} O ₂ :Eu (500 °C)	240	200 μs	2.62 W (532 nm) / 77 mW (581 nm)	2.62 W (532 nm) / 62 mW (581 nm)
Abb. 54 l., Abb. 59 l.u., Abb. 70 l.	Ce _{0.5} Yb _{0.5} O ₂ :Eu (500 °C)	240	200 μs	2.62 W (532 nm) / 72 mW (581 nm)	2.53 W (532 nm) / 61 mW (581 nm)
Abb. 54 l., Abb. 59 r., Abb. 70 l.	Ce _{0.8} Yb _{0.2} O ₂ :Eu,Er (500 °C)	180	100 μs	1.66 W (532 nm) / 164 mW (581 nm)	1.66 W (532 nm) / 177 mW (581 nm)
Abb. 54 m., Abb. 60 l.o., Abb. 70 r.	Zr _{0.5} Sm _{0.5} O ₂ :Eu (500 °C)	150	200 μs	2.69 W (532 nm) / 328 mW (581 nm)	2.62 W (532 nm) / 315 mW (581 nm)
Abb. 54 m., Abb. 60 r.o., Abb. 70 r.	Zr _{0.5} Gd _{0.5} O ₂ :Eu (500 °C)	120	400 μs	2.62 W (532 nm) / 77 mW (581 nm)	2.62 W (532 nm) / 62 mW (581 nm)
Abb. 54 m., Abb. 60 l.u., Abb. 70 r.	Zr _{0.5} Yb _{0.5} O ₂ :Eu (500 °C)	150	200 μs	2.69 W (532 nm) / 328 mW (581 nm)	2.62 W (532 nm) / 315 mW (581 nm)
Abb. 54 m., Abb. 60 r.u., Abb. 70 r.	Zr _{0.8} Yb _{0.2} O ₂ :Eu,Er (500 °C)	130	400 μs	1.66 W (532 nm) / 157 mW (581 nm)	1.67 W (532 nm) / 164 mW (581 nm)

Tab. 43 (Fortsetzung)

Abb.	Probe	Gain	Gate width	Laser-Leistung vor Messtag	Laser-Leistung nach Messtag
Abb. 54 r., Abb. 61 l.o., Abb. 71 l.	Ti _{0.5} Gd _{0.5} O ₂ :Eu (500 °C)	140	400 μs	2.56 W (532 nm) / 72 mW (581 nm)	2.56 W (532 nm) / 66 mW (581 nm)
Abb. 54 r., Abb. 61 r.o., Abb. 71 l.	Ti _{0.5} Yb _{0.5} O ₂ :Eu (500 °C)	100	100 μs	1.66 W (532 nm) / 164 mW (581 nm)	1.66 W (532 nm) / 177 mW (581 nm)
Abb. 54 r., Abb. 61 u., Abb. 71 l.	Ti _{0.8} Yb _{0.2} O ₂ :Eu,Er (500 °C)	70	400 μs	1.66 W (532 nm) / 157 mW (581 nm)	1.67 W (532 nm) / 164 mW (581 nm)
Abb. 55 l., Abb. 62 l.o., Abb. 72 l.	Ce _{0.5} Sm _{0.5} O ₂ :Eu (1000 °C)	230	50 μs	2.62 W (532 nm) / 74 mW (581 nm)	2.56 W (532 nm) / 62 mW (581 nm)
Abb. 55 l., Abb. 62 u., Abb. 72 l.	Ce _{0.5} Yb _{0.5} O ₂ :Eu (1000 °C)	240	200 μs	2.62 W (532 nm) / 71 mW (581 nm)	2.53 W (532 nm) / 59 mW (581 nm)
Abb. 55 l., Abb. 62 r.o., Abb. 72 l.	Ce _{0.8} Yb _{0.2} O ₂ :Eu,Er (1000 °C)	150	100 μs	1.61 W (532 nm) / 151 mW (581 nm)	1.61 W (532 nm) / 164 mW (581 nm)
Abb. 55 m., Abb. 63 l.u., Abb. 72 r.	Zr _{0.5} Sm _{0.5} O ₂ :Eu (1000 °C)	180	200 μs	1.74 W (532 nm) / 184 mW (581 nm)	1.67 W (532 nm) / 177 mW (581 nm)
Abb. 55 m., Abb. 63 l.o., Abb. 72 r.	Zr _{0.5} Gd _{0.5} O ₂ :Eu (1000 °C)	130	400 μs	2.62 W (532 nm) / 74 mW (581 nm)	2.56 W (532 nm) / 62 mW (581 nm)
Abb. 55 m., Abb. 63 r.o., Abb. 72 r.	Zr _{0.5} Yb _{0.5} O ₂ :Eu (1000 °C)	150	200 μs	1.74 W (532 nm) / 184 mW (581 nm)	1.67 W (532 nm) / 177 mW (581 nm)
Abb. 55 m., Abb. 63 r.o., Abb. 72 r.	Zr _{0.8} Yb _{0.2} O ₂ :Eu,Er (1000 °C)	140	400 μs	1.80 W (532 nm) / 154 mW (581 nm)	1.84 W (532 nm) / 171 mW (581 nm)
Abb. 55 r., Abb. 64 l., Abb. 71 r.	Ti _{0.5} Gd _{0.5} O ₂ :Eu (1000 °C)	100	400 μs	2.66 W (532 nm) / 90 mW (581 nm)	2.62 W (532 nm) / 72 mW (581 nm)
Abb. 55 r., Abb. 64 r., Abb. 71 r.	Ti _{0.5} Yb _{0.5} O ₂ :Eu (1000 °C)	150	100 μs	1.61 W (532 nm) / 151 mW (581 nm)	1.61 W (532 nm) / 164 mW (581 nm)

Tab. 43 (Fortsetzung)

Abb.	Probe	Gain	Gate width	Laser-Leistung vor Messtag	Laser-Leistung nach Messtag
Abb. 55 r., Abb. 64 r., Abb. 71 r.	$\text{Ti}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_2:\text{Eu,Er}$ (1000 °C)	180	100 μs	1.80 W (532 nm) / 154 mW (581 nm)	1.84 W (532 nm) / 171 mW (581 nm)
Abb. 75, Abb. 76 r.	AB-D_2%Yb_1%Er (500 °C)	110	200 μs	1.64 W (532 nm) / 203 mW (581 nm)	1.51 W (532 nm) / 213 mW (581 nm)
Abb. 75, Abb. 76 r.	AB-D_8%Yb_1%Er (500 °C)	150	200 μs	669 mW (582 nm)	656 mW (580 nm)
Abb. 75, Abb. 76 r.	AB-D_22%Yb_1%Er (500 °C)	200	200 μs	312 mW (580 nm)	338 mW (581 nm)

Tab. 44: Übersicht der Messparameter für Messungen am NdYAG-OPO-System bei Raumtemperatur für Lumineszenzspektren als Ergebnis einer Aufkonversion nach Anregung bei 976 nm mit 100 Akkumulationen pro Messung. Die Verzögerungszeit zu Beginn (Gate Delay) beträgt 500 ns und die Torbreite (Gate Width) beträgt 50 μs . Die Spaltbreite beträgt 50 μm und das Gitter hat 600 Linien pro 500 mm. Das Signal wird nicht zusätzlich auf dem Chip der Kamera integriert. Die Belichtungszeit der Kamera (Exposure Time) beträgt 0.017 s. (Abkürzungen für die Positionen der Abbildungen: l – links, r – rechts, m- Mitte, o - oben, u - unten)

Abb.	Probe	Gain	λ_{centre}	Laser-Leistung vor Messtag	Laser-Leistung nach Messtag
Abb. 25 l.	$\text{Ce}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_2:\text{Eu,Er}$ (ohne)	250	540 nm	1.00 W (355 nm) / 66 mW (976 nm)	1.00 W (355 nm) / 49 mW (976 nm)
Abb. 25 l.	$\text{Ti}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_2:\text{Eu,Er}$ (ohne)	240	540 nm	1.00 W (355 nm) / 43 mW (976 nm)	1.00 W (355 nm) / 49 mW (976 nm)
Abb. 25 r.	$\text{Ce}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_2:\text{Eu,Er}$ (ohne)	250	665 nm	1.00 W (355 nm) / 66 mW (976 nm)	1.02 W (355 nm) / 43 mW (976 nm)
Abb. 25 r.	$\text{Zr}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_2:\text{Eu,Er}$ (ohne)	240	665 nm	1.00 W (355 nm) / 43 mW (976 nm)	1.00 W (355 nm) / 49 mW (976 nm)
Abb. 25 r.	$\text{Ti}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_2:\text{Eu,Er}$ (ohne)	240	665 nm	1.00 W (355 nm) / 43 mW (976 nm)	1.00 W (355 nm) / 49 mW (976 nm)
Abb. 26 l.	$\text{Ce}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_2:\text{Eu,Er}$ (500 °C)	250	540 nm	1.00 W (355 nm) / 66 mW (976 nm)	1.02 W (355 nm) / 43 mW (976 nm)
Abb. 26 l.	$\text{Zr}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_2:\text{Eu,Er}$ (500 °C)	200	540 nm	1.00 W (355 nm) / 43 mW (976 nm)	1.00 W (355 nm) / 49 mW (976 nm)
Abb. 26 l.	$\text{Ti}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_2:\text{Eu,Er}$ (500 °C)	180	540 nm	951 mW (355 nm) / 38 mW (976 nm)	1.00 W (355 nm) / 36 mW (976 nm)
Abb. 26 r.	$\text{Ce}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_2:\text{Eu,Er}$ (500 °C)	220	665 nm	1.00 W (355 nm) / 66 mW (976 nm)	1.02 W (355 nm) / 43 mW (976 nm)
Abb. 26 r.	$\text{Zr}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_2:\text{Eu,Er}$ (500 °C)	130	665 nm	1.00 W (355 nm) / 43 mW (976 nm)	1.00 W (355 nm) / 49 mW (976 nm)

Tab. 44 (Fortsetzung)

Abb.	Probe	Gain	λ_{centre}	Laser-Leistung vor Messtag	Laser-Leistung nach Messtag
Abb. 26 r.	Ti _{0.8} Yb _{0.2} O ₂ :Eu,Er (500 °C)	180	665 nm	951 mW (355 nm) / 38 mW (976 nm)	1.00 W (355 nm) / 36 mW (976 nm)
Abb. 26 l.	Ce _{0.8} Yb _{0.2} O ₂ :Eu,Er (1000 °C)	150	540 nm	1.00 W (355 nm) / 66 mW (976 nm)	1.02 W (355 nm) / 43 mW (976 nm)
Abb. 27 l.	Zr _{0.8} Yb _{0.2} O ₂ :Eu,Er (1000 °C)	100	540 nm	1.00 W (355 nm) / 43 mW (976 nm)	1.00 W (355 nm) / 49 mW (976 nm)
Abb. 27 l.	Ti _{0.8} Yb _{0.2} O ₂ :Eu,Er (1000 °C)	240	540 nm	951 mW (355 nm) / 38 mW (976 nm)	1.00 W (355 nm) / 36 mW (976 nm)
Abb. 27 r.	Ce _{0.8} Yb _{0.2} O ₂ :Eu,Er (1000 °C)	30	665 nm	1.00 W (355 nm) / 66 mW (976 nm)	1.02 W (355 nm) / 43 mW (976 nm)
Abb. 27 r.	Zr _{0.8} Yb _{0.2} O ₂ :Eu,Er (1000 °C)	20	665 nm	1.00 W (355 nm) / 43 mW (976 nm)	1.00 W (355 nm) / 49 mW (976 nm)
Abb. 27 r.	Ti _{0.8} Yb _{0.2} O ₂ :Eu,Er (1000 °C)	220	665 nm	951 mW (355 nm) / 38 mW (976 nm)	1.00 W (355 nm) / 36 mW (976 nm)

Tab. 45: Übersicht der Messparameter der MOFs für Messungen am Farbstofflasersystem bei Temperaturen < 10 K für Variationen der Anregungswellenlänge mit 140 Messungen pro Reihe und 100 Akkumulationen pro Messung. Die Verzögerungszeit zu Beginn (Gate Delay) beträgt 500 ns und vergrößert sich auch nicht zwischen den Messungen einer Reihe. Die Spaltbreite beträgt 50 μm , das Gitter hat 600 Linien pro 500 mm, die zentrale Wellenlänge ist 628 nm. Das Signal wird nicht zusätzlich auf dem Chip der Kamera integriert. Die Belichtungszeit der Kamera (Exposure Time) beträgt 0.017 s. (Abkürzungen für die Positionen der Abbildungen: l – links, r –rechts, m-Mitte, o - oben, u - unten)

Abb.	Probe	Gain	Gate width	Laser-Leistung vor Messtag	Laser-Leistung nach Messtag
Abb. 39 l., Abb. 40 l., Abb. 81 l., Abb. 83 l., Abb. 84, Abb. 86	NdEu@IFP-1a, aktiviert	230	400 μs	2.66 W (532 nm) / 82 mW (581 nm)	2.62 W (532 nm) / 67 mW (581 nm)
Abb. 39 l., Abb. 81 l., Abb. 83 l., Abb. 84, Abb. 86	NdEu@IFP-1b, aktiviert	230	400 μs	2.62 W (532 nm) / 79 mW (581 nm)	2.56 W (532 nm) / 66 mW (581 nm)
Abb. 39 l., Abb. 81 l., Abb. 83 l., Abb. 84, Abb. 86	NdEu@IFP-1c, aktiviert	230	400 μs	2.62 W (532 nm) / 79 mW (581 nm)	2.56 W (532 nm) / 66 mW (581 nm)
Abb. 39 l., Abb. 81 l., Abb. 83 l., Abb. 84, Abb. 86	NdEu@IFP-1d, aktiviert	230	400 μs	2.66 W (532 nm) / 82 mW (581 nm)	2.62 W (532 nm) / 67 mW (581 nm)

Tab. 45 (Fortsetzung)

Abb.	Probe	Gain	Gate width	Laser-Leistung vor Messtag	Laser-Leistung nach Messtag
Abb. 39 r., Abb. 40 r., Abb. 81 r., Abb. 83 r., Abb. 85, Abb. 87	NdEu@IFP-1a, unbehandelt	240	400 μ s	2.69 W (532 nm) / 69 mW (581 nm)	2.62 W (532 nm) / 61 mW (581 nm)
Abb. 39 r., Abb. 81 r.,	NdEu@IFP-1b, unbehandelt	150	400 μ s	1.64 W (532 nm) / 164 mW (581 nm)	1.53 W (532 nm) / 167 mW (581 nm)
Abb. 83 r., Abb. 85, Abb. 87	NdEu@IFP-1c, unbehandelt	120	400 μ s	1.64 W (532 nm) / 164 mW (581 nm)	1.53 W (532 nm) / 167 mW (581 nm)
	NdEu@IFP-1d, unbehandelt	240	400 μ s	2.69 W (532 nm) / 69 mW (581 nm)	2.62 W (532 nm) / 61 mW (581 nm)
	Eu@IFP-1a	220	200 μ s	1.89 W (532 nm) / 295 mW (581 nm)	295 mW (581 nm)
Abb. 46, Abb. 89,	Eu@IFP-1c	180	200 μ s	1.89 W (532 nm) / 295 mW (581 nm)	295 mW (581 nm)
Abb. 90, Abb. 91	Eu@IFP-1a(*)	80	200 μ s	1.64 W (532 nm) / 197 mW (581 nm)	1.54 W (532 nm) / 213 mW (581 nm)
	Eu@IFP-1c(*)	5	100 μ s	1.61 W (532 nm) / 197 mW (581 nm)	1.56 W (532 nm) / 213 mW (581 nm)
	EuSm@IFP-1a	200	200 μ s	1.57 W (532 nm) / 262 mW (581 nm)	246 mW (581 nm)
Abb. 47, Abb. 92,	EuSm@IFP-1b	10	200 μ s	1.64 W (532 nm) / 197 mW (581 nm)	1.54 W (532 nm) / 213 mW (581 nm)
Abb. 93, Abb. 94	EuSm@IFP-1c	50	200 μ s	1.57 W (532 nm) / 262 mW (581 nm)	246 mW (581 nm)
	EuSm@IFP-1d	10	50 μ s	1.64 W (532 nm) / 203 mW (581 nm)	1.54 W (532 nm) / 223 mW (581 nm)
	EuSm-Formiat	30	400 μ s	2.56 W (532 nm) / 69 mW (581 nm)	2.56 W (532 nm) / 56 mW (581 nm)

Tab. 46: Übersicht der Messparameter für Messungen am Farbstofflasersystem bei Temperaturen < 10 K für Variationen der Anregungswellenlänge mit der angegebenen Anzahl an Messungen pro Reihe und 100 Akkumulationen pro Messung. Die Verzögerungszeit zu Beginn (Gate Delay) beträgt 500 ns und vergrößert sich auch nicht zwischen den Messungen einer Reihe. Die Spaltbreite beträgt 50 μm , das Gitter hat 600 Linien pro 500 mm, die zentrale Wellenlänge ist 880 nm. Das Signal wird nicht zusätzlich auf dem Chip der Kamera integriert. Die Belichtungszeit der Kamera (Exposure Time) beträgt 0.017 s. (Abkürzungen für die Positionen der Abbildungen: l – links, r – rechts, m- Mitte, o - oben, u - unten)

Abb.	Probe	Number in Series	Gain	Gate width	Laser-Leistung vor Messtag	Laser-Leistung nach Messtag
Abb. 44 l.	NdEu@IFP-1a, aktiviert	140	100	400 μs	1.18 W (532 nm) / 89 mW (581 nm)	1.54 W (532 nm) / 151 mW (581 nm)
Abb. 44 l.	NdEu@IFP-1b, aktiviert	140	90	400 μs	1.61 W (532 nm) / 148 mW (581 nm)	1.64 W (532 nm) / 157 mW (581 nm)
Abb. 44 l.	NdEu@IFP-1c, aktiviert	140	800	400 μs	1.61 W (532 nm) / 148 mW (581 nm)	1.64 W (532 nm) / 157 mW (581 nm)
Abb. 44 l.	NdEu@IFP-1d, aktiviert	140	80	400 μs	1.18 W (532 nm) / 89 mW (581 nm)	1.54 W (532 nm) / 151 mW (581 nm)
Abb. 44 l.	NdEu-Formiat	140	150	400 μs	2.69 W (532 nm) / 69 mW (581 nm)	2.62 W (532 nm) / 59 mW (581 nm)
Abb. 44 l.	Nd-Formiat	200	80	100 μs	1.56 W (532 nm) / 151 mW (581 nm)	1.64 W (532 nm) / 164 mW (581 nm)
Abb. 44 r.	NdEu@IFP-1a, unbehandelt	140	150	400 μs	2.69 W (532 nm) / 69 mW (581 nm)	2.62 W (532 nm) / 61 mW (581 nm)
Abb. 44 r.	NdEu@IFP-1b, unbehandelt	140	80	400 μs	1.64 W (532 nm) / 164 mW (581 nm)	1.53 W (532 nm) / 167 mW (581 nm)
Abb. 44 r.	NdEu@IFP-1c, unbehandelt	140	80	400 μs	1.69 W (532 nm) / 148 mW (581 nm)	1.69 W (532 nm) / 157 mW (581 nm)
Abb. 44 r.	NdEu@IFP-1d, unbehandelt	140	150	400 μs	2.69 W (532 nm) / 69 mW (581 nm)	2.62 W (532 nm) / 61 mW (581 nm)

Tab. 47: Messparameter für die Messungen des Europium-Formiats am Farbstofflasersystem bei Temperaturen < 10 K für Variationen der Anregungswellenlänge mit 120 Messungen pro Reihe und 100 Akkumulationen pro Messung. Die Verzögerungszeit zu Beginn (Gate Delay) beträgt 500 ns und vergrößert sich auch nicht zwischen den Messungen einer Reihe. Die Spaltbreite beträgt 10 μm und das Gitter hat 600 Linien pro 500 mm. Das Signal wird nicht zusätzlich auf dem Chip der Kamera integriert. Die Belichtungszeit der Kamera (Exposure Time) beträgt 0.017 s.

Abb.	Probe	Gain	Gate width	Gate Delay	λ_{centre}
Abb. 45	Eu-Formiat	0	100 μs	50 μs	624 nm

Tab. 48: Übersicht der Messparameter für Messungen am Farbstofflasersystem bei Temperaturen < 10 K für Lumineszenzkinetiken mit 120 Messungen pro Reihe und 100 Akkumulationen pro Messung. Die Verzögerungszeit zu Beginn (Gate Delay) beträgt 500 ns und die Torbreite (Gate Width) beträgt 400 μ s. Die Spaltbreite beträgt 50 μ m, das Gitter hat 600 Linien pro 500 mm, die zentrale Wellenlänge ist 628 nm. Das Signal wird nicht zusätzlich auf dem Chip der Kamera integriert. (Abkürzungen für die Positionen der Abbildungen: l – links, r -rechts, m- Mitte, o - oben, u - unten)

Abb.	Probe	Exposure Time	Gain	var-GateStep	Laser-Leistung vor Messtag	Laser-Leistung nach Messtag
Abb. 37, Abb. 38 l., Abb. 79, Abb. 80 l.	NdEu@IFP-1a, aktiviert	0.017	230	850 ns	2.66 W (532 nm) / 82 mW (581 nm)	2.62 W (532 nm) / 67 mW (581 nm)
	NdEu@IFP-1b, aktiviert	0.017	230	850 ns	2.62 W (532 nm) / 79 mW (581 nm)	2.56 W (532 nm) / 66 mW (581 nm)
	NdEu@IFP-1c, aktiviert	0.017	230	850 ns	2.62 W (532 nm) / 79 mW (581 nm)	2.56 W (532 nm) / 66 mW (581 nm)
	NdEu@IFP-1d, aktiviert	0.017	230	850 ns	2.66 W (532 nm) / 82 mW (581 nm)	2.62 W (532 nm) / 67 mW (581 nm)
Abb. 38 r., Abb. 80 r., Abb. 82	NdEu@IFP-1a, unbehandelt	0.017	240	1400 ns	2.69 W (532 nm) / 69 mW (581 nm)	2.62 W (532 nm) / 61 mW (581 nm)
	NdEu@IFP-1b, unbehandelt	0.034	150	4200 ns	1.64 W (532 nm) / 164 mW (581 nm)	1.53 W (532 nm) / 167 mW (581 nm)
	NdEu@IFP-1c, unbehandelt	0.051	120	7000 ns	1.64 W (532 nm) / 164 mW (581 nm)	1.53 W (532 nm) / 167 mW (581 nm)
	NdEu@IFP-1d, unbehandelt	0.017	240	1120 ns	2.69 W (532 nm) / 69 mW (581 nm)	2.62 W (532 nm) / 61 mW (581 nm)
Abb. 48	NdEu-Formiat	0.017	240	700 ns	2.69 W (532 nm) / 69 mW (581 nm)	2.62 W (532 nm) / 59 mW (581 nm)

Tab. 49: Übersicht der Messparameter für Messungen am NdYAG-OPO-System bei Raumtemperatur für Lumineszenzkinetiken mit 120 Messungen pro Reihe und 100 Akkumulationen pro Messung nach einer Anregung bei 394 nm. Die Verzögerungszeit zu Beginn (Gate Delay) beträgt 500 ns und die Torbreite (Gate Width) beträgt 200 μ s. Die Spaltbreite beträgt 50 μ m, das Gitter hat 1200 Linien pro 500 mm, die zentrale Wellenlänge ist 608 nm. Das Signal wird zusätzlich auf dem Chip der Kamera integriert. Die Belichtungszeit der Kamera (Exposure Time) beträgt 0.017 s. (Abkürzungen für die Positionen der Abbildungen: l – links, r -rechts, m- Mitte, o - oben, u - unten)

Abb.	Probe	Gain	Gate Step	Laser-Leistung vor Messtag	Laser-Leistung nach Messtag
Abb. 33, Abb. 34 l., Abb. 36 l., Abb. 77	NdEu@IFP-1a, aktiviert	70	1200 ns (variabel)	45 mW (394 nm)	40 mW (394 nm)
Abb. 33, Abb. 34 l., Abb. 36 l., Abb. 77	NdEu@IFP-1b, aktiviert	50	1200 ns (variabel)	45 mW (394 nm)	45 mW (394 nm)
Abb. 33, Abb. 34 l., Abb. 36 l., Abb. 77	NdEu@IFP-1c, aktiviert	50	1200 ns (variabel)	45 mW (394 nm)	45 mW (394 nm)
Abb. 33, Abb. 34 l., Abb. 36 l., Abb. 77	NdEu@IFP-1d, aktiviert	70	1200 ns (variabel)	45 mW (394 nm)	40 mW (394 nm)
Abb. 34 r., Abb. 36 r., Abb. 78	NdEu@IFP-1a, unbehandelt	80	50 μ s (konstant)	107 mW (394 nm)	123 mW (394 nm)
Abb. 34 r., Abb. 36 r., Abb. 78	NdEu@IFP-1b, unbehandelt	70	50 μ s (konstant)	102 mW (394 nm)	110 mW (394 nm)
Abb. 34 r., Abb. 36 r., Abb. 78	NdEu@IFP-1c, unbehandelt	70	60 μ s (konstant)	124 mW (394 nm)	123 mW (394 nm)
Abb. 34 r., Abb. 36 r., Abb. 78	NdEu@IFP-1d, unbehandelt	80	75 μ s (konstant)	107 mW (394 m)	123 mW (394 nm)

Tab. 50: Übersicht der Messparameter für Messungen am NdYAG-OPO-System bei Raumtemperatur für Lumineszenzkinetiken mit 120 Messungen pro Reihe und 100 Akkumulationen pro Messung nach einer Anregung bei 394 nm. Die Verzögerungszeit zu Beginn (Gate Delay) beträgt 200 ns und die Torbreite (Gate Width) beträgt 1 μ s. Die Spaltbreite beträgt 50 μ m, das Gitter hat 1200 Linien pro 500 mm, die zentrale Wellenlänge ist 608 nm. Das Signal wird zusätzlich auf dem Chip der Kamera integriert. Die Belichtungszeit der Kamera (Exposure Time) beträgt 0.017 s. (Abkürzungen für die Positionen der Abbildungen: l – links, r -rechts, m- Mitte, o - oben, u - unten)

Abb.	Probe	Gain	Konstanter Gate Step	Laser-Leistung vor Messtag	Laser-Leistung nach Messtag
Abb. 35 l.	NdEu@IFP-1a, unbehandelt	80	18 μ s	107 mW (394 nm)	123 mW (394 nm)
Abb. 35 l.	NdEu@IFP-1b, unbehandelt	70	20 μ s	102 mW (394 nm)	110 mW (394 nm)
Abb. 35 l.	NdEu@IFP-1c, unbehandelt	70	25 μ s	124 mW (394 nm)	123 mW (394 nm)
Abb. 35 l.	NdEu@IFP-1d, unbehandelt	80	18 μ s	107 mW (394 nm)	123 mW (394 nm)

Tab. 51: Übersicht der Messparameter für Messungen am NdYAG-OPO-System bei Raumtemperatur für Lumineszenzspektren mit 100 Akkumulationen pro Messung nach einer Anregung bei 394 nm bzw. 578 nm. Die Verzögerungszeit zu Beginn (Gate Delay) beträgt 200 ns und die Torbreite (Gate Width) beträgt 1 μ s. Die Spaltbreite beträgt 50 μ m, das Gitter hat 1200 Linien pro 500 mm, die zentrale Wellenlänge ist 880 nm. Das Signal wird zusätzlich auf dem Chip der Kamera integriert. Die Belichtungszeit der Kamera (Exposure Time) beträgt 0.017 s. (Abkürzungen für die Positionen der Abbildungen: l – links, r -rechts, m- Mitte, o - oben, u - unten)

Abb.	Probe	Gain	Laser-Leistung vor Messtag	Laser-Leistung nach Messtag
Abb. 41 l.	NdEu@IFP-1a, aktiviert	240	45 mW (394 nm)	40 mW (394 nm)
Abb. 41 l.	NdEu@IFP-1b, aktiviert	220	45 mW (394 nm)	45 mW (394 nm)
Abb. 41 l.	NdEu@IFP-1c, aktiviert	200	45 mW (394 nm)	45 mW (394 nm)
Abb. 41 l.	NdEu@IFP-1d, aktiviert	200	45 mW (394 nm)	40 mW (394 nm)
Abb. 41 r.	NdEu@IFP-1a, unbehandelt	80	107 mW (394 nm)	123 mW (394 nm)
Abb. 41 r.	NdEu@IFP-1b, unbehandelt	70	102 mW (394 nm)	110 mW (394 nm)
Abb. 41 r.	NdEu@IFP-1c, unbehandelt	70	124 mW (394 nm)	123 mW (394 nm)
Abb. 41 r.	NdEu@IFP-1d, unbehandelt	80	107 mW (394 nm)	123 mW (394 nm)
Abb. 42 l.	NdEu@IFP-1a, aktiviert	20	50 mW (578 nm)	50 mW (578 nm)
Abb. 42 l.	NdEu@IFP-1b, aktiviert	15	50 mW (578 nm)	50 mW (578 nm)
Abb. 42 l.	NdEu@IFP-1c, aktiviert	15	50 mW (578 nm)	50 mW (578 nm)
Abb. 42 l.	NdEu@IFP-1d, aktiviert	20	35 mW (578 nm)	50 mW (578 nm)
Abb. 42 r.	NdEu@IFP-1a, unbehandelt	200	112 mW (578 nm)	113 mW (578 nm)
Abb. 42 r.	NdEu@IFP-1b, unbehandelt	70	122 mW (578 nm)	120 mW (578 nm)
Abb. 42 r.	NdEu@IFP-1c, unbehandelt	70	122 mW (578 nm)	120 mW (578 nm)
Abb. 42 r.	NdEu@IFP-1d, unbehandelt	200	112 mW (578 nm)	113 mW (578 nm)
Abb. 43	Nd-Formiat	240	38 mW (578 nm)	30 mW (578 nm)

9. Literatur

- [1] J. Kašpar, Fornasiero P., M. Graziani, *Catalysis Today* **1999**, *50*, 285–298.
- [2] Fu, Q., Saltsburg, H., Flytzani-Stephanopoulos, M., *Science* **2003**, *301*, 935–938.
- [3] I. Celardo, E. Traversa, L. Ghibelli, *J Exp Ther Oncol* **2011**, *9*, 47–51.
- [4] S. Naz, J. Beach, B. Heckert, T. Tummala, O. Pashchenko, T. Banerjee, S. Santra, *Nanomedicine* **2017**, *12*, 545–553.
- [5] C. Xu, X. Qu, *NPG Asia Mater* **2014**, *6*, e90.
- [6] P.-A. Primus, A. Menski, M. P. Yeste, M. A. Cauqui, M. U. Kumke, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 10682–10692.
- [7] Y. Xue, S. R. Balmuri, A. Patel, V. Sant, S. Sant, *Drug delivery and translational research* **2018**, *8*, 357–367.
- [8] B. C. Tang, M. Dawson, S. K. Lai, Y.-Y. Wang, J. S. Suk, M. Yang, P. Zeitlin, M. P. Boyle, J. Fu, J. Hanes, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2009**, *106*, 19268–19273.
- [9] Z. Mortazavi Milani, F. Charbgo, M. Darroudi, *Ceramics International* **2017**, *43*, 14572–14581.
- [10] P. Claudio, M. Fabio, M. Nello, T. Giovanni, D. Andrei, *Polymer International* **2017**, *66*, 731–744.
- [11] A. U. Czaja, N. Trukhan, U. Müller, *Chemical Society reviews* **2009**, *38*, 1284–1293.
- [12] H.-C. Zhou, J. R. Long, O. M. Yaghi, *Chemical reviews* **2012**, *112*, 673–674.
- [13] L. Wang, M. Zheng, Z. Xie, *Journal of Materials Chemistry B* **2018**, *6*, 707–717.
- [14] W. Chen, C. Wu, *Dalton Transactions* **2018**, *47*, 2114–2133.
- [15] K. Behrens, *Dissertation*, Universität Potsdam **2017**.
- [16] S. S. Mondal, K. Behrens, P. R. Matthes, F. Schönfeld, J. Nitsch, A. Steffen, P.-A. Primus, M. U. Kumke, K. Müller-Buschbaum, H.-J. Holdt, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 4623–4631.
- [17] W. T. Carnall, D. M. Gruen, R. L. McBeth, *J. Phys. Chem.* **1962**, *66*, 2159–2164.
- [18] K. Binnemans, *Coordination Chemistry Reviews* **2015**, *295*, 1–45.
- [19] F. Bayer-Helms, *Zeitschrift für Naturforschung A* **1958**, *13*.
- [20] B. Valeur, *Molecular Fluorescence*, Wiley-VCH, Weinheim **2002**.
- [21] Sirah, *Cobra-Stretch Datenblatt*, <http://www.sirah.com/laser/pulsed-lasers/cobra-stretch> (03.09.2018).
- [22] R. C. Holz, L. C. Thompson, *Inorganic Chemistry* **1993**, *32*, 5251–5256.
- [23] R. Alsfasser, E. Riedel, H. J. Meyer, *Moderne Anorganische Chemie*, de Gruyter **2007**.
- [24] P. Hänninen, H. Härmä, T. Ala-Kleme (Eds.) *Springer Series on Fluorescence, Vol. 7*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg **2011**.
- [25] B. Marmodée, *Dissertation*, Universität Potsdam **2012**.
- [26] O. L. Malta, E. Antic-Fidancev, M. Lemaitre-Blaise, A. Milicic-Tang, M. Taibi, *Journal of Alloys and Compounds* **1995**, *228*, 41–44.
- [27] W. T. Carnall, H. Crosswhite, H. M. Crosswhite, *Energy level structure and transition probabilities in the spectra of the trivalent lanthanides in LaF₃* **1978**.
- [28] V. Lavín, V. D. Rodríguez, I. R. Martín, U. R. Rodríguez-Mendoza, *Journal of Luminescence* **1997**, *72-74*, 437–438.

- [29]V. Lavín, P. Babu, C. K. Jayasankar, I. R. Martín, V. D. Rodríguez, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 10935–10944.
- [30]A. Menski, *Masterarbeit*, Universität Potsdam **2013**.
- [31]Y. Hui, Y. Zhao, S. Zhao, L. Gu, X. Fan, L. Zhu, B. Zou, Y. Wang, X. Cao, *Journal of Alloys and Compounds* **2013**, *573*, 177–181.
- [32]W. Borchardt-Ott, H. Sowa, *Kristallographie*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg **2013**.
- [33]Achim Kittel, *Festkörperphysik*, <http://www.physik.uni-oldenburg.de/Docs/epkos/Festkoerperphysik.pdf> (26.09.2018).
- [34]U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, Vieweg + Teubner, Wiesbaden **2009**.
- [35]J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin, Boston **2012**.
- [36]T. Montini, M. Melchionna, M. Monai, P. Fornasiero, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 5987–6041.
- [37]P.-A. Primus, T. Ritschel, P. Y. Sigüenza, M. A. Cauqui, J. C. Hernández-Garrido, M. U. Kumke, *J. Phys. Chem. C* **2014**, 140930145525009.
- [38]R. D. Shannon, *Acta Crystallographica Section A* **1976**, *32*, 751–767.
- [39]T. Montini, A. Speghini, L. D. Rogatis, B. Lorenzut, M. Bettinelli, M. Graziani, P. Fornasiero, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13155–13160.
- [40]M. Sanchez-Dominguez, M. Boutonnet, C. Solans, *J Nanopart Res* **2009**, *11*, 1823–1829.
- [41]D. T. Klier, M. U. Kumke, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 11228–11238.
- [42]K. Yunlu, US5783676 **1998**.
- [43]M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie. 94 Tabellen*, Thieme, Stuttgart **1987**.
- [44]Merck, *Sicherheitsdatenblatt*, www.merckgroup.com **2017** (30.08.2018).
- [45]SAMARIUM NITRATE HEXAHYDRATE, http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_DE_CB3721911.htm (03.09.2018).
- [46]Scientific Instrument Services, Inc. (SIS), *Isotope Distribution Calculator and Mass Spec Plotter*, <https://www.sisweb.com/mstools/isotope.htm> (03.09.2018).
- [47]A. Geßner, *Dissertation*, Universität Potsdam **2010**.
- [48]J. Stark, *Annalen der Physik* **1914**, 965–982.
- [49]Sirah, *Pyromethene Datenblatt_2*, <http://www.exciton.com/pdfs/p597.pdf> (01.10.2013).
- [50]Sirah, *Pyromethene Datenblatt_1*, <http://www.sirah.com/dyes-accessories/laser-dyes-532-nm/pyromethene-597> (03.09.2018).
- [51]W. Demtröder, *Laserspektroskopie 2. Experimentelle Techniken*, Springer, Berlin, Heidelberg **2013**.
- [52]J. Brehm, *Synthese und Charakterisierung nanokristalliner transparenter Halbleiteloxyde*, Cuvillier **2004**.
- [53]J. W. Phair, N. Lönnroth, M. Lundberg, A. Kaiser, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2009**, *341*, 103–109.

- [54] Nigge U, Wiemhofer HD, Romer EWJ, Bouwmeester HJM, Schulte TR, *Solid State Ion.* **2002**, *146*, 163–174.
- [55] W. T. Carnall, *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 4424.
- [56] M. T. Sebastian, R. Ratheesh, H. Sreemoolanadhan, S. Solomon, P. Mohanan, *Materials Research Bulletin* **1997**, *32*, 1279–1284.
- [57] J. P. Mercurio, M. Manier, B. Frit, *Materials Letters* **1989**, *8*, 112–114.
- [58] J. WU, G. ZHANG, J. LIU, H. GAO, C. SONG, H. DU, L. ZHANG, Z. GONG, Y. LÜ, *Journal of Rare Earths* **2014**, *32*, 727–732.
- [59] M. Jafar, P. Sengupta, S. N. Achary, A. K. Tyagi, *Journal of the European Ceramic Society* **2014**, *34*, 4373–4381.
- [60] G. J. McCarthy, W. B. White, R. Roy, *Inorganic Chemistry* **1969**, *8*, 1236–1239.
- [61] F. X. Zhang, B. Manoun, S. K. Saxena, C. S. Zha, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 181906.
- [62] P. Laffez, G. Desgardin, B. Raveau, *Journal of Materials Science* **1992**, *27*, 5229–5238.
- [63] J.-M. Wu, M.-C. Chang, P.-C. Yao, *J American Ceramic Society* **1990**, *73*, 1599–1605.
- [64] G. Brauer, H. Gradinger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1954**, *276*, 209–226.
- [65] X. Li, F. Zhang, D. Zhao, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 1346–1378.
- [66] S. Babu, J.-H. Cho, J. M. Dowding, E. Heckert, C. Komanski, S. Das, J. Colon, C. H. Baker, M. Bass, W. T. Self et al., *Chemical communications (Cambridge, England)* **2010**, *46*, 6915–6917.
- [67] M. Haase, H. Schäfer, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5928–5950.
- [68] A. Beqiraj, *Masterarbeit*, Universität Potsdam **2015**.
- [69] T. Soukka, K. Kuningas, T. Rantanen, V. Haaslahti, T. Lövgren, *Journal of Fluorescence* **2005**, *15*, 513–528.
- [70] J. Fu, R. Pang, Y. Jia, W. Sun, L. Jiang, S. Zhang, C. Li, *Journal of Luminescence* **2017**, *181*, 240–245.
- [71] W. T. Carnall, *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 4450.
- [72] H. Wu, Z. Yang, J. Liao, S. Lai, J. Qiu, Z. Song, Y. Yang, D. Zhou, Z. Yin, *Journal of Alloys and Compounds* **2014**, *586*, 485–487.
- [73] Z. Wang, F. Gu, Z. Wang, D. Han, *Materials Research Bulletin* **2014**, *53*, 141–144.
- [74] D. Han, Y. Yang, F. Gu, Z. Wang, *Journal of Alloys and Compounds* **2016**, *656*, 524–529.
- [75] Q. Fu, W. Deng, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Fuel processing and PEM Fuel Cells: advanced catalysts, adsorbents and electrocatalysts* **2005**, *56*, 57–68.
- [76] J. R. González-Velasco, M. A. Gutiérrez-Ortiz, J.-L. Marc, M. P. González-Marcos, G. Blanchard, *Applied Catalysis B: Environmental* **2001**, *33*, 303–314.
- [77] J. Kašpar, Fornasiero P., M. Graziani, *Catalysis Today* **1999**, *50*, 285–298.
- [78] S. Scirè, S. Minicò, C. Crisafulli, C. Satriano, A. Pistone, *Applied Catalysis B: Environmental* **2003**, *40*, 43–49.
- [79] W. Reschetilowski, *Einführung in die Heterogene Katalyse*, Springer Spektrum, Berlin **2015**.
- [80] S. Watanabe, X. Ma, C. Song, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 14249–14257.
- [81] C. Zhang, H. He, K.-i. Tanaka, *Applied Catalysis B: Environmental* **2006**, *65*, 37–43.

- [82]N. S. de Resende, J.-G. Eon, M. Schmal, *Journal of Catalysis* **1999**, *183*, 6–13.
- [83]D. L. Hoang, H. Lieske, *Catal Lett* **1994**, *27*, 33–42.
- [84]W. D. Horrocks Jr, M.-J. Rhee, A. P. Snyder, D. R. Sudnick, *Journal of the American Chemical Society* **1980**, *102*, 3650–3652.
- [85]F. Debatin, *Dissertation*, Universität Potsdam **2012**.
- [86]F. Debatin, A. Thomas, A. Kelling, N. Hedin, Z. Bacsik, I. Senkovska, S. Kaskel, M. Junginger, H. Müller, U. Schilde et al., *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2010**, *49*, 1258–1262.
- [87]Y. I. Atrasheuski, M. P. Tsvirko, *Journal of Applied Spectroscopy* **2012**, *79*, 553–558.