

Analyse der Sauerstoffabhängigkeit von Leuchtstoffen auf Basis von Cer und Synthese von festen Lösungen mit Ce_2O_3

Analysis of the oxygen dependence of cerium-based phosphors and synthesis of solid solutions with Ce_2O_3



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

Dissertation
von Lea Marie Totzauer, M.Sc

Erstgutachterin: Prof. Dr. Barbara Albert
Zweitgutachter: Prof. Dr. Andreas Dreizler

Darmstadt 2023

Tag der Einreichung: 19. Januar 2023

Tag der mündlichen Prüfung: 06. März 2023

Totzauer, Lea Marie: Analyse der Sauerstoffabhängigkeit von Leuchtstoffen auf Basis von Cer und Synthese von festen Lösungen mit Ce_2O_3

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt,

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUPrints: 2023

urn:nbn:de:tuda-tuprints-233672

Veröffentlicht unter CC BY-NC-ND 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses/>

Diese Arbeit wurde von Januar 2018 bis Mai 2022 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Barbara Albert am Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie an der Technischen Universität Darmstadt durchgeführt.

Diese Arbeit wurde finanziell von der Merck'schen Gesellschaft für Kunst und Wissenschaft e.V. unterstützt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits auf Konferenzen vorgestellt.

Konferenzbeiträge

L. Totzauer, A. Dreizler, B. Albert, *Untersuchungen an dotierten Cerphosphaten als potentielle lumineszente Sauerstoffsensoren* (Vortrag), Hirschegg-Seminar Festkörperchemie, Österreich, 06/2019

L. Totzauer, A. Dreizler, B. Albert, *Cerium phosphates as potential luminescent oxygen sensing materials at elevated temperatures* (Poster), 17th European Conference on Solid State Chemistry, Lille, Frankreich, 09/2019

L. Totzauer, B. Albert, *Synthesis of Solid Solutions between Cerium(III) Oxide and other Lanthanide(III) Oxides* (Poster), International Workshop On Advanced Materials, Ras Al Khaimah, Vereinigte Emirate, 02/2020

L. Totzauer, A. Dreizler, B. Albert, *Cerium phosphates as potential luminescent oxygen sensing materials at elevated temperatures* (Poster), 715. WE-Heraeus-Seminar, Bad Honnef, 03/2020

Danksagung

Als erstes möchte ich der Merck'schen Gesellschaft für Kunst und Wissenschaft e.V. für die Förderung meines Forschungsvorhabens danken. Frau Prof. Dr. Barbara Albert danke ich dafür, dass sie mich in Arbeitskreis aufgenommen und es mir ermöglicht hat, meine Doktorarbeit in Ihrer Gruppe zu absolvieren. Sie haben mich motiviert, mich auf das Promotionsstipendium zu bewerben, das ich dank Ihrer Unterstützung erhalten habe. Ich danke Ihnen für das Vertrauen, das Sie in mich gesetzt haben und die Möglichkeit, an zahlreichen spannenden, teilweise internationalen Konferenzen teilzunehmen. Ich bin Ihnen dankbar für die Freiheiten, die Sie mir im Rahmen meiner Promotion gewährt haben, die in hohem Maße zu meiner fachlichen und persönlichen Entwicklung beigetragen haben. Ich danke Ihnen und Frau Prof. Ulrike Kramm außerdem, dass Sie mir die Koordination der Beantragung des Sonderforschungsbereichs „Iron, upgraded!“ anvertraut haben. Ich konnte dabei wertvolle Erfahrungen sammeln und freue mich sehr, dass sich die Arbeit gelohnt hat und dieses große und spannende Projekt gefördert wird.

Vielen herzlichen Dank an Dr. Kathrin Hofmann für die fachliche Unterstützung und den Austausch. Sie hatten stets ein offenes Ohr und haben mir insbesondere zum Thema Röntgenpulverdiffraktometrie viel wertvollen Input gegeben. Ich möchte außerdem Dr. Felix Reinauer für die Unterstützung während der Doktorarbeit danken.

Ich danke Herr Prof. Dr. Andreas Dreizler und seiner Forschungsgruppe für die Möglichkeit, Lumineszenzmessungen durchzuführen. Danke an Florian Zentgraf und Hendrik Schneider für die tatkräftige Unterstützung und Geduld beim Aufbau des Messstands und der Durchführung der Lumineszenzmessungen.

Ich möchte mich außerdem bei Lena Gockel, Inga Dönges, Julija Reitenbach, Deborah Schmidt, Karim Ounnas, Martin Behringer, Laura Brell, Isabel Huck und Alessandro Emmanuello bedanken, die ich im Rahmen eines Praktikums, einer Bachelorarbeit und/oder eines HiWi-Jobs betreuen durfte. Danke für euer Engagement!

Ich möchte meinen Kommiliton*innen von der Goethe-Universität Frankfurt danken, die dafür gesorgt haben, dass die Zeit des Studiums etwas ganz Besonders war. Ich weiß nicht, ob ich das Studium durchgezogen hätte, wenn ich euch nicht gehabt hätte, deswegen vielen Dank für Eure Unterstützung und die wunderbare Zeit.

Ein besonderer Dank gebührt dem gesamten AK Albert. Vielen Dank an Dr. Lothar Bischoff, Dr. Andreas Reitz, Dr. Maren Lepple und Jörg Steffan, die mich bei der Einarbeitung unterstützt haben. Ihr und Dr. Max Gatterdam, Dr. Minh Hai Tran, Dr. Anna Müller, Dr. Anne-Marie-Zieschang, Dr. Stephanie Dolique, Dr. Christina Birkel und Rita Klemens habt dafür gesorgt, dass ich mich im AK Albert direkt gut aufgehoben gefühlt habe. Ein großes Dankeschön geht außerdem an Sabine Kanbach, Dr. Carina Büchner, Franziska Heck, Pedram Babaei, Christina Reichel, Daniel Haas und Niels Kubitzka für die schöne gemeinsame Zeit. Die Mitarbeiter*innen des Arbeitskreises haben maßgeblich dazu beigetragen, dass ich jeden Tag gern an die Uni gekommen bin. Als ich meine Promotion im AK Albert begonnen habe, wusste ich noch nicht so recht, was mich dort erwartet. Ich bin froh, dass ich diese Entscheidung getroffen habe, denn ich hätte es wohl kaum besser treffen können.

Ich danke außerdem meinen Freund*innen. Ihr habt mir den Ausgleich geboten, den ich gebraucht habe, wenn es während der Promotion mal nicht so gut lief. Ganz besonders danke ich euch, Daniela Gunderlach, Melanie Janßen und Stefanie Machtans, weil ich mich immer auf euch verlassen kann.

Ein besonders großes Dankeschön geht an meine Familie. Meine Eltern haben mich stets ermutigt, meinen eigenen Weg zu gehen und mich dabei ganz besonders unterstützt. Danke, dass ihr immer hinter mir und meinen Entscheidungen gestanden und mich ermutigt, aber nie Druck aufgebaut habt. Ich danke euch und meinem Opa Franz für die finanzielle Unterstützung während des Studiums. Danke an euch und meine „Schwiegereltern“ für die Unterstützung im Alltag.

Ganz besonders danke ich meinem Freund Chris. Danke, für deine liebevolle Art, deine Ruhe und deine Ausgeglichenheit.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Allgemeiner Teil.....	4
2.1	Präparative Methoden	4
2.1.1	Allgemeines	4
2.1.2	Keramische Methode	5
2.1.3	Arbeiten unter Luftausschluss	5
2.1.4	Sol-Gel-Synthese	6
2.1.5	Synthese durch Fällung	6
2.1.6	Synthese von strukturierten Materialien.....	7
2.2	Öfen.....	8
2.2.1	Allgemeines	8
2.2.2	Widerstandsöfen	8
2.2.3	Elektrischer Lichtbogen.....	8
2.2.4	Hochfrequenz-Induktionsöfen	9
2.3	Charakterisierungsmethoden.....	10
2.3.1	Röntgenbeugung.....	10
2.3.1.1	Grundlagen	10
2.3.1.2	Röntgenpulverdiffraktometrie.....	11
2.3.1.3	<i>in situ</i> -Diffraktometrie.....	12
2.3.1.4	Auswertung und Verfeinerung	14
2.3.2	Abbildende Verfahren	16
2.3.2.1	Einleitung.....	16
2.3.2.2	Rasterelektronenmikroskopie.....	16
2.3.2.3	Transmissionselektronenmikroskopie	17
2.3.2.4	Energiedispersive Röntgenspektroskopie	18
2.3.3	Thermische Analysemethoden	18
2.3.4	Lumineszenzspektroskopie	19
2.4	Verbindungen	20
2.4.1	Leuchtstoffe	20
2.4.1.1	Allgemeines.....	20
2.4.1.2	Thermometrie	25
2.4.1.3	Lumineszenzbasierte Sauerstoffsensoren	26
2.4.2	Seltenerd-Verbindungen	27
2.4.2.1	Oxide	27
2.4.2.2	Ceroxid	28
2.4.3	Lanthanoid-Phosphate (La,Ce,Tb)PO ₄	34

3	Spezieller Teil	37
3.1	Synthese und Charakterisierung fester Lösungen von Ce_2O_3 mit Ln_2O_3 (mit $Ln = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$)	37
3.1.1	Stand der Literatur	37
3.1.2	Synthesen	37
3.1.3	Röntgenographische Charakterisierung	38
3.1.3.1	Binäre Oxide	38
3.1.3.2	Bildung von Ce_2O_3	40
3.1.3.3	$Ce_2O_3-Pr_2O_3$ und $Ce_2O_3-Nd_2O_3$	44
3.1.3.4	$Ce_2O_3-Sm_2O_3$, $Ce_2O_3-Gd_2O_3$ und $Ce_2O_3-Tb_2O_3$	46
3.1.3.5	$Ce_2O_3-Eu_2O_3$	50
3.1.3.6	$Ce_2O_3-Dy_2O_3$, $Ce_2O_3-Ho_2O_3$, $Ce_2O_3-Er_2O_3$ und $Ce_2O_3-Tm_2O_3$,	51
3.1.3.7	$Ce_2O_3-Yb_2O_3$ und $Ce_2O_3-Lu_2O_3$	55
3.1.3.8	Charakterisierung und Struktur der Perowskite $CeYbO_3$ und $CeLuO_3$	58
3.1.4	Zusammenfassung	62
3.2	Dotierte Ceroxide als Sensormaterialien	65
3.2.1	Stand der Literatur	65
3.2.2	Synthesen	68
3.2.2.1	Cer-Mischoxide	68
3.2.2.2	$Ce_{0,85}Eu_{0,15}O_{2-\delta}$ -Hohlpartikel	68
3.2.3	Charakterisierung	69
3.2.3.1	Röntgenpulverdiffraktometrie	69
3.2.3.2	Rasterelektronenmikroskopie	74
3.2.3.3	Lumineszenzspektroskopie	76
3.2.3.4	Thermogravimetrische Analyse	82
3.2.3.5	<i>In situ</i> -Diffraktometrie	83
3.2.4	<i>In situ</i> -Photolumineszenzspektroskopie	85
3.2.4.1	Allgemein	85
3.2.4.2	Referenzleuchtstoff $(Y_{0,92}Eu_{0,08})_2O_3$	86
3.2.4.3	<i>In situ</i> -Lumineszenzspektroskopie an $Ce_{1-x}Eu_xO_{2-\delta}$	87
3.2.4.4	<i>In situ</i> -Lumineszenzspektroskopie an $Ce_{0,8}M_{0,1}Eu_{0,1}O_{2-\delta}$ ($M = Zr, Li, Gd, La$)	92
3.2.4.5	<i>In situ</i> -Lumineszenzspektroskopie an $Ce_{0,8}Y_{0,1}Eu_{0,1}O_{2-\delta}$ und $(Ce_{0,5}Y_{0,4}Eu_{0,1})_2O_{3+\delta}$	95
3.2.5	Diskussion und Schlussfolgerungen	96
3.2.6	Zusammenfassung	101
3.3	Terbium-dotierte Phosphate als Sensormaterialien	103
3.3.1	Stand der Literatur	103
3.3.2	Synthesen	104
3.3.2.1	Mikroskalige Partikel	104



3.3.2.2	Nanoskalige Partikel	104
3.3.2.3	Mikrohohlpartikel	105
3.3.3	Charakterisierung	105
3.3.3.1	Röntgenpulverdiffraktometrie.....	105
3.3.3.2	Elektronenmikroskopie	106
3.3.3.3	Energiedispersive Röntgenspektroskopie	110
3.3.3.4	Hochtemperatur-Diffraktometrie und Thermoanalyse	110
3.3.3.5	Lumineszenzspektroskopie.....	113
3.3.4	<i>In situ</i> -Photolumineszenzspektroskopie	115
3.3.4.1	Allgemein.....	115
3.3.4.2	Ce _{0,9} Tb _{0,1} PO ₄ ·nH ₂ O.....	116
3.3.4.3	Ce _{0,4} La _{0,4} Tb _{0,2} PO ₄ ·nH ₂ O.....	117
3.3.4.4	Vergleich zwischen Ce _{0,4} La _{0,4} Tb _{0,2} PO ₄ ·nH ₂ O und Ce _{0,9} Tb _{0,1} PO ₄ ·nH ₂ O.....	117
3.3.4.5	Reversibilität des Sauerstoffquenchings von nano-Ce _{0,4} La _{0,4} Tb _{0,2} PO ₄ ·nH ₂ O.....	118
3.3.4.6	Degradation und Regeneration	120
3.3.4.7	Mikrohohlpartikel	121
3.3.4.8	Stern-Volmer-Graphen.....	123
3.3.5	Schlussfolgerungen und Zusammenfassung	124
4	Zusammenfassung und Ausblick	126
	Abkürzungsverzeichnis.....	130
	Literaturverzeichnis.....	132
	Anhang.....	150



1 Einleitung

In den letzten Jahrzehnten haben lumineszente Sauerstoffsensoren stark an Bedeutung gewonnen, sodass sie heute in Wissenschaft und Industrie weit verbreitet sind. Sie bieten im Vergleich zu herkömmlichen Methoden für die Sauerstoffsensorik zahlreiche Vorteile, wie eine geringe Invasivität und vielfältige Einsatzmöglichkeiten.^[1] Für Verbrennungsanwendungen werden beispielsweise drucksensitive Farben verwendet, die sich auf Oberflächen aufbringen lassen und in die fluoreszierende Moleküle eingebettet sind.^[2,3] Durch die Kombination mit thermographischen Leuchtstoffen können wertvolle Informationen für die Optimierung von Verbrennungsprozessen erhalten werden.^[4] Thermographische Leuchtstoffe können in die Gasphase eingebracht werden und so Informationen über die Temperaturprofile als auch über Strömungsdynamiken innerhalb einer Brennkammer liefern.^[5] Es wurde beobachtet, dass die Lumineszenz einiger thermographischer Leuchtstoffe durch den Sauerstoffanteil der Atmosphäre beeinflusst wird.^[6-8] Diese Querbeeinflussung ist zunächst unerwünscht, da die Temperaturmessung verfälscht werden kann. Es wäre allerdings ein großer Gewinn, wenn die sauerstoffabhängige Lumineszenz genutzt werden könnte, um Informationen über den Sauerstoffanteil der Atmosphäre zu erhalten. In dieser Arbeit sollte evaluiert werden, ob anorganische Leuchtstoffe auf Basis von Cer für diese Anwendung infrage kommen. Voraussetzung für den Einsatz von Leuchtstoffen für die Detektion von Sauerstoff ist die Abhängigkeit der Lumineszenzeigenschaften vom Sauerstoffpartialdruck. Da das Redoxpaar $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ lumineszenzaktiv ist und leicht vom oxidierten in den reduzierten Zustand überführt werden kann (oder umgekehrt), ist eine sauerstoffabhängige Lumineszenz von Leuchtstoffen auf Basis von Cer zu erwarten. Aufgrund der besonderen Redox Eigenschaften von Cer und der Neigung zur Bildung von Sauerstoffleerstellen bieten Ceroxid und andere Cer-Verbindungen zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten, beispielsweise in der Katalyse.^[9,10] Der vergleichsweise niedrige Preis sorgt für eine hohe Attraktivität für den industriellen Einsatz des Elements. Cer(IV)oxid CeO_2 ist insbesondere wegen der herausragenden katalytischen Eigenschaften^[11,12] in der Literatur intensiv beschrieben und ist trotzdem nach wie vor im Fokus der Forschung, was anhand der stetigen Zunahme der Veröffentlichungen zu CeO_2 deutlich wird. Cer(III)oxid Ce_2O_3 ist luftempfindlich und bislang weit weniger erforscht.

Die Untersuchungen dieser Arbeit umfassen auf der einen Seite Aspekte zur Grundlagenforschung von Ceroxid und sollen auf der anderen Seite darlegen, inwieweit cerbasierte anorganische Verbindungen für die Sauerstoffsensorik mittels Lumineszenz geeignet sind. Der erste Teil dieser Arbeit befasst sich mit der Untersuchung von Ce_2O_3 . Zunächst wurde die Reaktion von CeO_2 und Ce zu Ce_2O_3 mittels *in situ*-Diffraktometrie näher untersucht. Außerdem wurden feste Lösungen von Ce_2O_3 und Ln_2O_3 mit $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$ synthetisiert und röntgenpulverdiffraktometrisch analysiert. Cer(III)Mischoxide zeigen häufig eine langsamere Reoxidation als Ce_2O_3 und sind interessant als Vorläufermaterialien beispielsweise für die Synthese von Leuchtstoffen wie $(\text{Ce,La,Tb})\text{PO}_4$.^[13]

Der restliche Teil dieser Arbeit behandelt die Untersuchung der Sauerstoffabhängigkeit von cerhaltigen Leuchtstoffen. Im Rahmen des zweiten Teils dieser Arbeit sollte die Sauerstoffabhängigkeit der Lumineszenz von Eu^{3+} -dotierten Ceroxiden untersucht werden. In der Literatur finden sich kaum Informationen zum Potenzial von CeO_2 -basierten Leuchtstoffen für die Sauerstoffsensorik. Es wurde allerdings berichtet, dass die Lumineszenz von dotiertem und undotiertem nanoskaligen Ceroxid durch Redoxprozesse beeinflusst wird.^[14-17] Es wurde darüber hinaus bereits bei anderen Eu^{3+} -Leuchtstoffen mit der Neigung zur Bildung von Sauerstoffleerstellen dokumentiert,

dass die Lumineszenzeigenschaften von der Atmosphäre beeinflusst werden.^[8,18] In dieser Arbeit wurde $Ce_{1-x}Eu_xO_{2-\delta}$ mit verschiedenen Eu^{3+} -Konzentrationen zwischen 1,5 und 20 %, sowie cosubstituierte Verbindungen untersucht, um den Einfluss des Einbaus von einwertigen, vierwertigen und verschiedenen dreiwertigen Kationen mit unterschiedlichen Ionenradien auf die spektroskopischen Eigenschaften insbesondere mit Hinblick auf die Sauerstoffsensitivität zu untersuchen. Es wurden die Verbindungen $Ce_{0,8}M_{0,1}Eu_{0,1}O_{2-\delta}$ ($M = Zr, Li, Y, Gd, La$) sowie $(Ce_{0,5}Y_{0,4}Eu_{0,1})_2O_{3+\delta}$ ausgewählt. Die Verbindungen wurden mit Hilfe der Sol-Gel-Methode synthetisiert. Phasenreinheit und Morphologie wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie und Rasterelektronenmikroskopie geprüft. Die *in situ*-Diffraktometrie und Thermoanalyse wurden genutzt, um die Eigenschaften der Verbindungen bei erhöhter Temperatur von bis zu 900 °C zu analysieren. Messungen in reduktiver, inerter und oxidativer Atmosphäre sollten Aufschlüsse über das Verhalten der Verbindungen bei unterschiedlichen Atmosphären liefern. Die Photolumineszenzspektroskopie wurde angewendet, um die spektroskopischen Eigenschaften der dotierten Ceroxide bei Raumtemperatur und 100 °C zu untersuchen. *In situ*-Lumineszenzmessungen wurden herangezogen, um den Einfluss der Atmosphäre auf die Lumineszenzeigenschaften zu analysieren. Messungen in Sauerstoff, Stickstoff und Gemischen aus den beiden Gasen wurden durchgeführt, um zu untersuchen, inwieweit eine Änderung der Atmosphäre die Lumineszenzeigenschaften beeinflusst. Es wurde untersucht, in welchem Zusammenhang die Lumineszenzintensität mit der Sauerstoffkonzentration steht und ob Quenchingprozesse durch einen Atmosphärenwechsel reversibel sind. Abschließend war zu evaluieren, ob dotierte Ceroxide für die Sauerstoffsensitivität mittels Lumineszenz von Interesse sind.

Im Rahmen des dritten Teils dieser Arbeit sollte untersucht werden, inwieweit die Lumineszenzeigenschaften von Tb^{3+} -dotierte Cerphosphaten durch die Atmosphäre bei Raumtemperatur und erhöhten Temperaturen beeinflusst werden. Nanoskalige Tb^{3+} -dotierte Cerphosphate gehören zu den wenigen anorganischen Verbindungen, die in der Literatur aufgrund ihrer redoxsensitiven Lumineszenz als potentielle lumineszente Sauerstoffsensoren beschrieben wurden. Bei den Tb^{3+} -dotierte Cerphosphaten zeigt die Verbindung mit einem Tb^{3+} -Gehalt von 10 % eine besonders intensive Lumineszenz.^[19,20] Durch die Substitution von Cer durch Lanthan kann die Intensität weiter erhöht werden. Die Verbindung $Ce_{0,4}La_{0,4}Tb_{0,2}PO_4 \cdot nH_2O$ weist eine besonders hohe Lumineszenzintensität auf^[21-23] und die Sauerstoffabhängigkeit der Lumineszenz der Verbindung wurde in der Literatur bislang nicht untersucht. Für diese Arbeit wurden $Ce_{0,9}Tb_{0,1}PO_4 \cdot nH_2O$ und $Ce_{0,4}La_{0,4}Tb_{0,2}PO_4 \cdot nH_2O$ mittels Fällung synthetisiert. Da die Oberflächenbeschaffenheit bzw. das Oberflächen-Volumen-Verhältnis starke Auswirkungen auf die Sensoreigenschaften hat, wurden die Verbindungen mit unterschiedlichen Partikelgrößen hergestellt. Proben mit Partikelgrößen im größeren Nanometerbereich wurden untersucht, da für diese sowohl eine recht hohe Sauerstoffsensitivität als auch eine hohe Lumineszenzintensität erwartet wurde. Mikroskalige Partikel wurden als Referenzmaterial und für röntgenpulverdiffraktometrische Untersuchungen synthetisiert. Mikrohohlpartikel sind für die Anwendung in der Gasanalyse von besonderem Interesse, da sie sich aufgrund der geringen Dichte und des guten Folgevermögens gut in die Gasphase einbringen lassen.^[24,25] Aus diesem Grund wurde eine Methode für die Synthese von Lanthanoid-Phosphat-Mikrohohlpartikeln entwickelt. Um die Reinheit und Morphologie der Proben zu untersuchen, wurden diese röntgendiffraktometrisch, elektronenmikroskopisch und mittels EDX charakterisiert. Da die Eigenschaften bei erhöhter Temperatur von Interesse sind, wurden außerdem Hochtemperatur-Diffraktogramme aufgezeichnet und thermoanalytische Messungen durchgeführt, um die Dehydratation und strukturelle Änderungen der Lanthanoid-Phosphate bei einer Temperaturerhöhung zu untersuchen. Die *in situ*-Lumineszenzspektroskopie stand im Fokus der Untersuchungen und wurde angewendet, um die Temperatur- und

Atmosphärenabhängigkeit der Lumineszenz in Stickstoff, Sauerstoff und Gemischen aus den beiden Gasen bei 25 bis 200 °C zu untersuchen. Es wurde analysiert, ob die Lumineszenz in inerter Atmosphäre wiederhergestellt werden kann und inwieweit irreversible Degradationsprozesse auftreten.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Präparative Methoden

2.1.1 Allgemeines

Anorganische Festkörper können auf verschiedenen Wegen erhalten werden. Diese werden hauptsächlich basierend auf den Aggregatzuständen der Ausgangsstoffe unterschieden. Häufig können Festkörper durch die direkte Reaktion von zwei oder mehreren festen Ausgangsstoffen erhalten werden. Diese Vorgehensweise wird als keramische Methode bezeichnet. Darüber hinaus können Festkörper aus einer flüssigen Phase gewonnen werden, welche eine Schmelze oder Lösung der zu reagierenden Spezies darstellen kann. Zuletzt können Festkörper aus der Gasphase erhalten werden, wie es beispielsweise bei Transportreaktionen der Fall ist.^[26]

Die für diese Arbeiten relevanten Methoden sind die Methoden sowie die Sol-Gel-Methode und die Fällung. In Tabelle 1 sind die für die Synthesen in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien aufgeführt.

Tabelle 1: Ausgangsstoffe.

Name	Formel	Reinheit \geq	Anbieter
Cer(III)nitrat-Hexahydrat	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,9 %	ChemPur
Europium(III)nitrat-Hexahydrat	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,9 %	ChemPur
Yttrium(III)nitrat-Hexahydrat	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,9 %	ChemPur
Lanthan(III)nitrat-Hexahydrat	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,9 %	Alfa Aesar
Gadolinium(III)nitrat-Hexahydrat	$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,9 %	ChemPur
Terbium(III)nitrat-Hexahydrat	$\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,9 %	ChemPur
Zitronensäure	$(\text{CH}_2\text{COOH})_2$	99,5 %	Sigma-Aldrich
Urea	NH_2CONH_2	99,5 %	Sigma-Aldrich
Phosphorsäure konz.	H_3PO_4	85 %	Grüssing GmbH
Natriumhydroxid	NaOH	99 %	Grüssing GmbH
Expancel 921 WE 40 d24	-	-	Akzo Nobel
Cer (Stücke) unter Argon	Ce	99,9 %	Smart Elements
Cer (Pulver) -60 mesh unter Argon	Ce	99,9 %	Alfa Aesar
Praseodym(III,IV)oxid	Pr_6O_{11}	99,99 %	Chempur
Neodym(III)oxid	Nd_2O_3	99,99 %	Chempur
Samarium(III)oxid	Sm_2O_3	99,99 %	Chempur
Europium(III)oxid	Eu_2O_3	99,99 %	Smart elements
Gadolinium(III)oxid	Gd_2O_3	99,99 %	Smart elements
Terbium(III,IV)oxid	Tb_4O_7	99,99 %	Smart elements
Dysprosium(III)oxid	Dy_2O_3	99,99 %	Smart elements
Holmium(III)oxid	Ho_2O_3	99,99 %	Smart elements
Erbium(III)oxid	Er_2O_3	99,99 %	Smart elements
Thulium(III)oxid	Tm_2O_3	99,99 %	Smart elements
Ytterbium(III)oxid	Yb_2O_3	99,99 %	Smart elements
Lutetium(III)oxid	Lu_2O_3	99,99 %	Smart elements

2.1.2 Keramische Methode

Bei der keramischen Methode werden feste Substanzen als Ausgangsstoffe für die Synthese fester Produkte verwendet. Es werden üblicherweise hohe Temperaturen von über 700 °C und lange Reaktionszeiten benötigt. Die Entstehung des Produkts ist meist thermodynamisch kontrolliert. Durch rasches Abschrecken ist es allerdings auch möglich, metastabile Phasen zu erhalten. Auf die Morphologie der entstehenden Materialien kann wenig Einfluss genommen werden.^[27]

Eine klassische Festkörperreaktion findet unterhalb der Schmelztemperatur der zu reagierenden Komponenten statt. Die Reaktion beginnt an den Grenzflächen zwischen zwei Partikeln. Bei der Nukleation werden Keime einer neuen Phase gebildet, die stetig wachsen. Dabei wird die Wachstumsgeschwindigkeit durch die Diffusion der Ionen an der Grenzschicht bestimmt. Diese lässt sich mit dem Diffusionskoeffizienten D (Gleichung 1) quantifizieren.

$$D = D_{\infty} \cdot e^{\frac{-Q}{kT}} \quad (1)$$

mit D_{∞} Diffusionskoeffizient für $T \rightarrow \infty$
 Q Aktivierungsenergie für die Diffusion
 k BOLTZMANN-Faktor

Ein entscheidender Faktor für den Reaktionsfortschritt und somit den Erfolg der Synthese und die quantitative Umsetzung der Ausgangsstoffe ist die Kontaktfläche zwischen den zu reagierenden Teilchen. Um eine möglichst große Kontaktfläche zu erreichen, lassen sich kleine Partikel verwenden, die möglichst innig in einer Reibschale oder einer Kugelmühle miteinander verrieben und durchmischt werden. Ein inniges Vermengen der Ausgangsstoffe ist essenziell, um eine homogene Kationenverteilung im Endprodukt zu erreichen.

2.1.3 Arbeiten unter Luftausschluss

Sind die Ausgangsstoffe, die für eine keramische Synthese benötigt werden, und/oder das Endprodukt luftempfindlich, muss unter Ausschluss von Sauerstoff gearbeitet werden, um eine ungewünschte Oxidation zu verhindern. Dafür wird unter Schutzgas gearbeitet, wobei entweder Stickstoff, Argon oder ein anderes Edelgas gewählt wird. Während Stickstoff im Vergleich zu Argon preiswerter ist, wird Argon wegen der besseren Handhabung ebenfalls häufig eingesetzt. Aufgrund der höheren Dichte von Argon im Vergleich zu Luft sammelt sich das Gas am Gefäßboden. So können Gefäße kurz geöffnet werden, ohne dass die Probe oder das Reaktionsgemisch mit Sauerstoff in Berührung kommt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden luftempfindliche Produkte und Reaktionsgemische im Handschuhkasten gehandhabt. Dieser wird mit handelsüblichem 4N Argon betrieben und durch Zirkulation und den Einsatz eines Katalysators und eines Molekularsiebs frei von Sauerstoff und Wasser gehalten. Der Katalysator besteht aus Kupfer(I)-Verbindungen, welche durch die Oxidation mit Luftsauerstoff diesen binden und zu Kuper(II)-Verbindungen reagieren. Der Katalysator muss regelmäßig regeneriert werden, indem er mit Formiergas gespült und erhitzt wird.

Der Lichtbogenofen, der zum Verschließen der Tantal-Tiegel eingesetzt wurde, sowie der Hochfrequenz-Induktionsofen, in dem Proben zur Reaktion gebracht wurden und die Geräte zur Thermoanalyse waren an Schutzgasanlagen angeschlossen. Die Schutzgasanlagen wurden mit Argon aus der Hausleitung betrieben, das mit Hilfe eines speziellen Aufbaus gereinigt wurde. Dafür wurde das Gas durch mehrere Trockentürme geleitet, die mit Blaugel, KOH, einem Molekularsieb (3 Å) und P₄O₁₀ auf einem Silica-Träger gefüllt sind. Am Ende der Leitung befand sich ein Titanschwamm in einem Titanofen, mit dessen Hilfe Reste von Sauerstoff und Stickstoff entfernt wurden.

2.1.4 Sol-Gel-Synthese

Die Sol-Gel-Synthese ist eine Methode für die Herstellung anorganischer Festkörper aus einer Lösung, bzw. einem Gel. Der Ablauf der Sol-Gel-Synthese ist schematisch in Abbildung 1 dargestellt. Als Ausgangsstoffe werden lösliche Vorläufer verwendet. Zudem wird ein verbrückender Ligand, wie beispielsweise Zitronensäure, eingesetzt. Durch langsames Erhitzen kommt es durch Hydrolyse und Kondensation zur Bildung eines Sols. Durch weiteres Erhitzen kondensieren die Partikel weiter, sodass ein Gel gebildet wird, in dem die Teilchen in einem dreidimensionalen Netzwerk unregelmäßig angeordnet sind. Dieses kann dann getrocknet und gesintert werden.^[28,29]

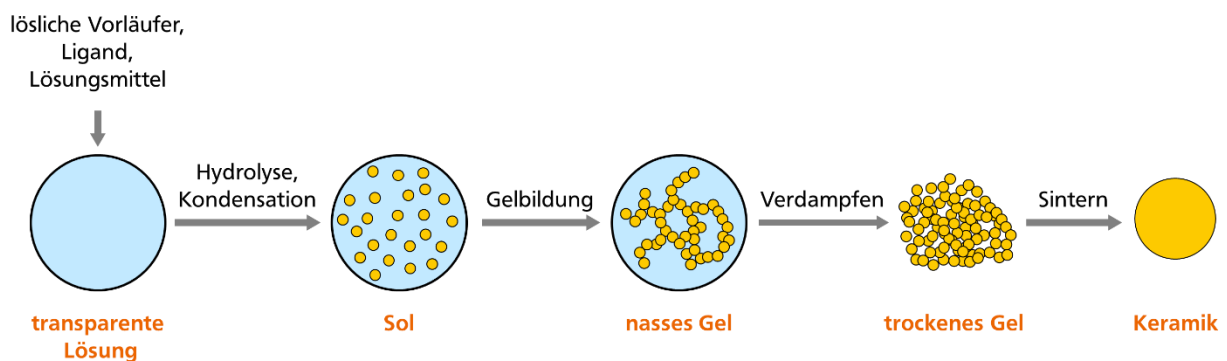


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Ablaufs einer Sol-Gel-Synthese.

pH-Wert und Temperatur der Lösung, die Konzentration der Ionen, Art und Menge des Liganden sowie die Verwendung von Additiven beeinflussen die Gelbildung und somit die Morphologie des Endprodukts. Den stärksten Einfluss übt der Trocknungsprozess aus. Im Vergleich zur keramischen Synthese werden bei der Sol-Gel-Synthese weniger hohe Reaktionstemperaturen und -dauern benötigt. Darüber hinaus sorgt das Lösen der Vorläuferverbindungen für eine homogene Verteilung der Kationen im Endprodukt.^[30]

2.1.5 Synthese durch Fällung

Bei der Synthese von Feststoffen durch Fällung liegen die Ausgangsstoffe gelöst vor. Sie bilden ein Produkt, das im verwendeten Lösungsmittel schwerlöslich ist und sich als Niederschlag von der Reaktionslösung abtrennen lässt. Die Aufreinigung kann durch Filtration oder Zentrifugation erfolgen. Häufig sind die entstehenden Niederschläge

mikrokristallin oder amorph. Zur Erhöhung der Kristallinität kann eine thermische Nachbehandlung durchgeführt werden.^[29,31] Fällungs-Synthesen eignen sich für die Herstellung von monodispersen Nanopartikeln.^[32]

Die Fällung durch Erhöhung des pH-Werts ist eine Synthesemethode, die insbesondere bei Oxiden häufig Anwendung findet. Kristallinität, Morphologie und Partikelgröße bzw. Partikelgrößenverteilung sind stark von den Fällungsbedingungen abhängig. Diese Parameter lassen sich durch die Temperatur, Reaktionszeit, den pH-Wert und die verwendete Base steuern.

Bei der Copräzipitation liegen verschiedene Kationen in Lösung vor. Durch das Vermischen der Lösungen der Ausgangsstoffe oder durch Zugabe einer weiteren Lösung kommt es zur Fällungsreaktion, bei der meist Hydroxide oder Carbonate gebildet werden. Es entsteht eine feste Lösung oder ein homogenes Festkörpergemisch, das durch Kalzination in das gewünschte Produkt überführt werden kann.^[29,33]

2.1.6 Synthese von strukturierten Materialien

Die oben genannten Synthesemethoden können bedingt verwendet werden, um Materialien mit definierter Partikelgröße und -morphologie zu erhalten. Für Funktionsmaterialien wie Katalysatoren oder wird häufig die Synthese von Festkörpern mit komplexeren Strukturen angestrebt.^[34] Dies kann durch die Verwendung von Templaten realisiert werden. Das Templat dient bei der Synthese als Skelett, welches die Reproduktion einer Morphologie erlaubt.^[35] Template können verwendet werden, um poröse Strukturen zu erzeugen^[36,37] oder um Partikel mit definierter Form und Größe zu erhalten.^[38] Die Form der Partikel (oder Poren) lässt sich durch die Form des Templats steuern. So können Röhren^[39], Hohlkugeln^[40] oder andere Formen erhalten werden.

Template können entweder weich oder hart sein. Harte Template ermöglichen eine hohe Kontrolle über das Endprodukt und lassen sich meist nur unter hohem Energieaufwand entfernen.^[41] Der Entfernungsprozess kann außerdem die Struktur des Produkts beschädigen. Weiche Template lassen sich einfacher entfernen, jedoch sind die Strukturen begrenzt, die mit weichen Templaten erzeugt werden können und sie Strukturen lassen sich weniger gut kontrollieren. Weiche Template können beispielsweise Flüssigkristalle, Polymere, Tenside oder Mizellen sein.^[40,42] Die Beschichtung von Templaten kann beispielsweise mittels Abscheidung aus der Gasphase^[43], Elektroabscheidung^[44], Fällung aus Lösung^[45], der Sol-Gel-Methode^[46] oder Atomlagenabscheidung^[47] realisiert werden.



Abbildung 2: Schematische Darstellung der Vorgehensweise zur Synthese von Mikrohohlkugeln.^[45]

Die Templatsynthese wird häufig eingesetzt, um strukturierte Materialien mit Partikeln im nano- oder submikro-Bereich zu erhalten.^[35,48] BISCHOFF *et al.* entwickelten ein Verfahren für die Darstellung von Mikrohohlkugeln im Mikrometer-Bereich (Abbildung 2).^[25,45] Bei dem verwendeten Templat *Expancel 921 WE 40 d24* (Fa. Akzo Nobel

N.V.) handelt es sich um Polyacrylat-Hohlkugeln. Das Templat wurde zunächst mit Natronlauge vorbehandelt, um eine funktionalisierte Oberfläche mit endständigen Hydroxylgruppen zu generieren. Im nächsten Schritt wurde eine Kationenlösung zugetropft. Dann erfolgte eine Erhöhung des pH-Werts durch die Zugabe von Harnstoff, der durch Erhitzen zu NH_3 und CO_2 zerfällt. Das Templat wurde mit einem Vorläufer bestehend aus Oxiden und/oder Hydroxiden beschichtet.^[25] Bei der Kalzination wurde dann das Templat entfernt und die gewünschte kristalline Substanz in Form von Mikrohohlkugeln erhalten.

2.2 Öfen

2.2.1 Allgemeines

Für Festkörpersynthesen werden häufig hohe Temperaturen benötigt. Abhängig von dem gewünschten Temperaturbereich, der Art der Probe und der Reaktionsatmosphäre kann zwischen verschiedenen Öfen gewählt werden. Das Erhitzen kann direkt oder indirekt erfolgen. Der klassische Laborkammerofen oder der Rohrofen sind Beispiele für Öfen, in denen durch indirekte Erwärmung erhitzt wird. Für hohe Temperaturen ab ca. 1300 °C kommen häufig direkte Heizmethoden zum Einsatz. Beispiele hierfür sind der Labormikrowellenofen, der elektrische Lichtbogenofen und der Hochfrequenzinduktionsofen. Die erwähnten Öfen wurden im Rahmen dieser Arbeit verwendet und werden in den folgenden Kapiteln näher beschrieben.

2.2.2 Widerstandsöfen

Ein Widerstandsofen ist ein elektrisch betriebener Heizofen, bei dem Wärme beim Durchgang des Stroms durch ein Heizelement aufgrund dessen elektrischen Widerstands erzeugt wird. Die Wärmeübertragung erfolgt dabei indirekt über Strahlung. Die Temperatur wird mit einem Thermoelement in der Ofenkammer kontrolliert. Vorteil dieser indirekten Heizmethode ist der simple Aufbau und die unkomplizierte Handhabung. Diese Methode ist allerdings nicht energieeffizient und in Bezug auf die maximal erreichbare Temperatur begrenzt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden sämtliche Produkte von Sol-Gel-Synthesen im Laborkammerofen des Typs *CWF 1200* (Fa. *Carbolite Gero GmbH & Co. KG*) getrocknet und gesintert. Für Synthesen in inerter oder reduzierender Atmosphäre bis zu einer Temperatur von 1000 °C wurde ein horizontaler Rohrofen des Typs *EST 1200* (Fa. *Carbolite Gero GmbH & Co. KG*) eingesetzt.

2.2.3 Elektrischer Lichtbogen

Der elektrische Lichtbogenofen ist ein Ofen, der leitfähige Materialien auf Temperaturen von über 3000 °C erhitzen kann. Es wird ein Lichtbogen erzeugt, dessen Energie größtenteils in thermische Energie umgewandelt wird und so das Material, das sich zwischen einer Anode und einer Kathode befindet, erhitzt. Der Lichtbogen entsteht bei einer ausreichend hohen Potenzialdifferenz und Stromdichte zwischen den Elektroden. In der Gasphase bilden teilweise ionisierte Atome oder Moleküle ein Plasma. Sie fungieren als freie Ladungsträger und sorgen für eine elektrische Leitfähigkeit.^[49] Der Lichtbogen wird genutzt, um hochschmelzende Materialien (häufig Metalle)

aufzuschmelzen, aufzureinigen, zu schweißen oder zur Reaktion zu bringen. Bei dieser Methode können sehr hohe Temperaturen und hohe Heiz- bzw. Abkühlraten realisiert werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der elektrische Lichtbogen genutzt, um Tiegel aus Tantal aufzuschmelzen und durch Verschweißen der Nähte zu verschließen. Der Aufbau des verwendeten Lichtbogenofens ist in Abbildung 3 dargestellt. Als Anode wird eine lanzenförmige Wolframelektrode verwendet, die an einer Kupferlanze befestigt ist. Eine Kupferelektrode, in der sich der Tiegel einspannen lässt, fungiert als Kathode. Das System befindet sich in einem Reaktor aus Glas, der an eine Schutzgasanlage mit hochreinem Argon angeschlossen ist. Ein Rohr aus Quarzglas schützt die innere Reaktorwand. Als Stromquelle wurde ein Schweißgleichrichter *Transtig 1600* mit Hochfrequenz-Zündvorrichtung (Fa. *Fronius Deutschland GmbH*) verwendet. Nach dem Einspannen des Tiegels wird der Reaktor evakuiert, mit Argon gespült und mit einem Inertgasdruck von 0,7 bar betrieben. Der obere Rand des Tiegels und der Rand des Deckels wurden mit einer Stromstärke zwischen 50 A und 70 A aufgeschmolzen und verschlossen.

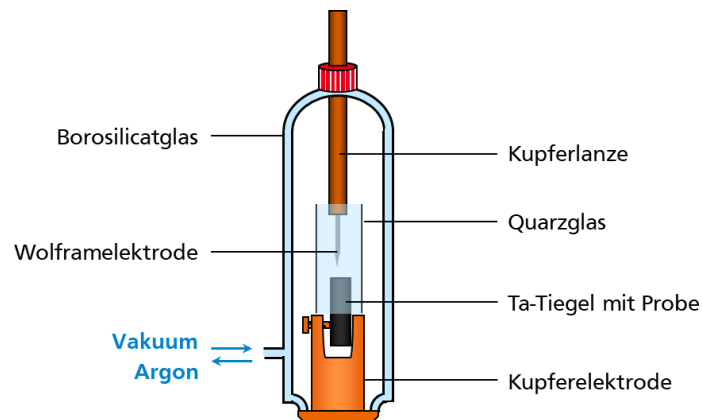


Abbildung 3: Schematische Darstellung eines Lichtbogenofens zum Verschließen von Tantal-Tiegeln.

2.2.4 Hochfrequenz-Induktionsofen

In einem Induktionsofen wird die Probe mittels elektromagnetischer Induktion erwärmt. Dies wird durch eine Induktionsspule realisiert, durch die ein hochfrequenter Wechselstrom fließt. Gemäß dem FARADAY'schen Gesetz wird dadurch eine Spannung in elektrisch leitenden Körpern induziert, wodurch Wirbelströme erzeugt werden. Diese führen zu einer direkten Erwärmung des Materials (JOULE'sches Gesetz).^[50] Durch den Einsatz von leitfähigen Tiegeln (beispielsweise aus glasartigem Kohlenstoff oder Tantal), die gleichzeitig als Suszeptor dienen, können auch nicht-leitende Materialien mittels Induktion erwärmt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei baugleiche Induktionsöfen eingesetzt. Der Aufbau ist in Abbildung 4a gezeigt. Im Inneren der Induktionsspule aus Kupfer befindet sich ein Reaktor aus Quarzglas, der an eine Schutzgasanlage angeschlossen ist. Im Reaktor wurde die Probe (Abbildung 4b) auf einem Abstandshalter aus Bornitrid im Zentrum der Spule platziert. Es wurde ein Argon-Druck von 0,7 bar eingestellt. Der Reaktor wird durch einen Luftkühler permanent mit einem Luftstrom gekühlt. Die Induktionsspule und alle Bauteile des Hochfrequenzgenerators sind wassergekühlt. Die Temperatur des Tiegels wurde durch die abgegebene Wärmestrahlung mit einem Pyrometer des Typs *Metris MS09* (Fa. *Sensortherm GmbH*) detektiert.

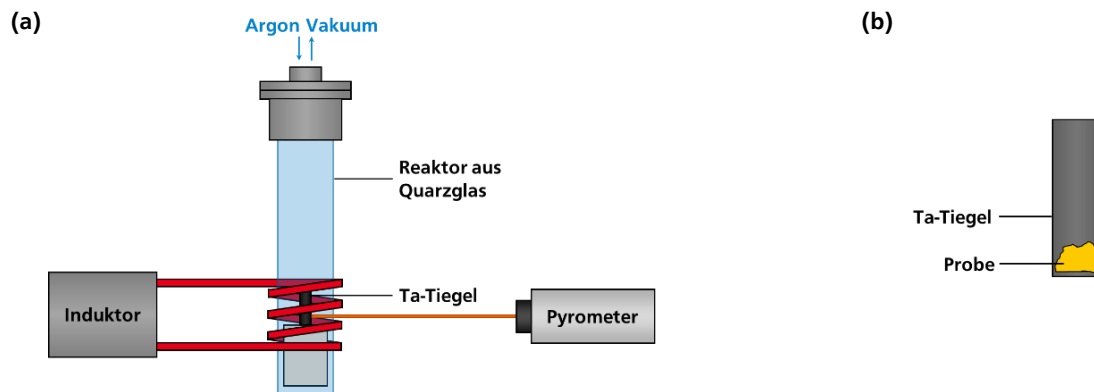


Abbildung 4: (a) Schematische Darstellung des Hochfrequenz-Induktionsofens und (b) Querschnitt des Tantal-Tiegels mit Probe.

Die Öfen wurden mit Hochfrequenz-Generatoren *Trumpf TruHeat HF 5010* (ehemals *Axio 10/450*, Fa. *TRUMPF GmbH & Co. KG*) betrieben. Die Generatoren wurden mit einer Arbeitsleistung von 1 kW, Arbeitsfrequenz von 50 bis 450 kHz, Anschlussleistung von 12,5 kW und einer Spannungsversorgung von 3×400 V (50 Hz) betrieben. Die Steuerung des Generators erfolgte über einen Rechner mit der Software *LabView*.

2.3 Charakterisierungsmethoden

2.3.1 Röntgenbeugung

2.3.1.1 Grundlagen

Röntgenbeugung tritt auf, wenn Röntgenstrahlung auf dreidimensional geordnete Strukturen, z.B. in Kristallen, trifft und mit den Elektronen der Substanz wechselwirkt. Dieser Effekt wird bei der Röntgendiffraktometrie genutzt, um die Struktur kristalliner Substanzen zu untersuchen.^[51] Voraussetzung dafür ist, dass die Größenordnung der Wellenlänge der Strahlung der Größenordnung der Atomabstände entspricht. Darüber hinaus kann Beugung nur dann beobachtet werden, wenn es zu konstruktiver Interferenz kommt. Die Bedingungen für konstruktive Interferenz werden durch die BRAGG-Gleichung (Gleichung 2) beschrieben.

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (2)$$

mit	d	Abstand der Netzebenen
	λ	Wellenlänge
	θ	Beugungswinkel
	n	Beugungsordnung

Treffen Röntgenstrahlen auf eine Netzebenenschar mit dem Winkel θ , kommt es nur dann zu konstruktiver Interferenz, wenn der Gangunterschied $2 d \sin \theta$ ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge ist. Die geometrische Herleitung der BRAGG-Gleichung ist in Abbildung 5 dargestellt.

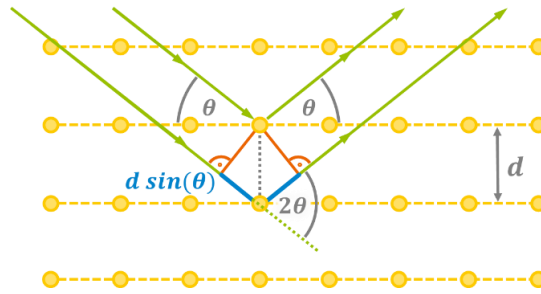


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Beugung von Röntgenstrahlen (grün) an einer Netzebenenschar (gelb) gemäß der BRAGG-Gleichung.

Gemäß der BRAGG-Gleichung kann die Röntgenbeugung Informationen über Gitterparameter liefern. Darüber hinaus können Atomabstände und die Elektronenverteilung in einem Kristallgitter ermittelt werden. ^[51]

2.3.1.2 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Röntgenpulverdiffraktometrie ist eine der bedeutsamsten Analysemethoden in der anorganischen Festkörperchemie. Bei dieser Methode wird eine pulverförmige Probe mit monochromatischer Röntgenstrahlung bestrahlt und das resultierende Beugungsmuster detektiert. Für die Erzeugung von Röntgenstrahlung werden Röntgenröhren eingesetzt. In der Röntgenröhre emittiert eine Kathode Elektronen, die im elektrischen Feld in Richtung der Anode beschleunigt werden. Die Elektronen schlagen dann in das Anodenmaterial ein. Durch die Abbremsung der Elektronen werden verschiedene Strahlungsarten emittiert, wobei die charakteristische Röntgenstrahlung für Beugungsexperimente relevant ist. Diese entsteht durch das Herausschlagen eines kernnahen Elektrons, woraufhin die entstehende Lücke durch ein höherenergetisches Elektron gefüllt wird, welches Röntgenstrahlung abgibt. Abhängig von den Energiedifferenzen in der Elektronenhülle zeigt ein Element mehrere Spektrallinien. Unerwünschte Spektrallinien können mit Filtern unterdrückt werden. ^[51–53] Durch die Wahl des Anodenmaterials kann Strahlung verschiedener Wellenlängen generiert werden. Häufig eingesetzte Anodenmaterialien sind Kupfer oder Molybdän, selten Chrom oder Silber. ^[54] Röntgenpulverdiffraktometer können in Transmissions-Geometrie, wie die DEBYE-SCHERRER-Geometrie, ^[54] oder in Reflexions-Geometrie, wie die BRAGG-BRENTANO-Geometrie, ^[55] betrieben werden (Abbildung 6).

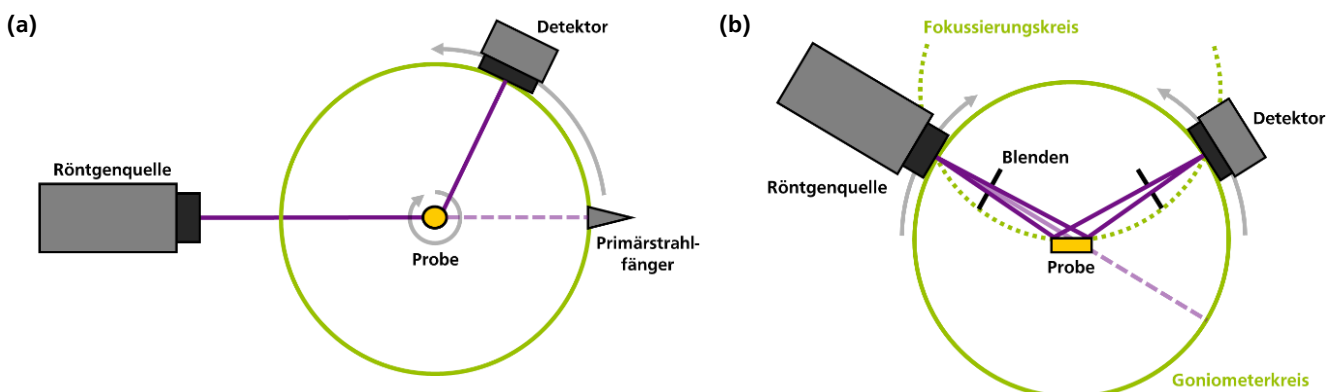


Abbildung 6: Schematische Darstellung des Aufbaus eines Röntgenpulverdiffraktometers in (a) DEBYE-SCHERRER-Geometrie und (b) in BRAGG-BRENTANO-Geometrie.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden alle Proben röntgenpulverdiffraktomerisch untersucht. Für die Messungen bei Standardbedingungen wurden Diffraktometer DEBYE-SCHERRER-Geometrie (Fa. *Stoe & Cie GmbH*, Typ *Stadi P*) verwendet. Für den Großteil der Proben wurde ein Gerät mit Cu-K α_1 -Strahlung ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) mit Ge(111)-Monochromator und Si-Streifen-Detektor (Fa. *Dectris AG*, Typ *Mythen 1K*) verwendet. Die Proben wurden fein verrieben und auf *3M Scotch Magic 810* Folien-Streifen präpariert und mit einem weiteren Folien-Streifen fixiert. Die luftempfindlichen Proben wurden im Handschuhkasten verrieben und mit Hilfe von *Korasilon*-Paste (Fa. *Kurt Obermeier GmbH & Co. KG*) auf *Kapton*[®]-Folie (Fa. *CMC Klebetechnik GmbH*, Folienstärke: 0,025 mm) aufgetragen oder in eine Kapillare mit einem Durchmesser von 0,1 mm gefüllt. Die Kapillare wurde mit einem Feuerzeug gasdicht verschlossen. Die mit *Kapton*[®]-Folie präparierten Proben wurden unter inerten Bedingungen aufbewahrt und erst unmittelbar vor der Messung Luft ausgesetzt. Für Messungen, bei denen die Gitterparameter besonders genau bestimmt werden sollen, wurde die Probe vor der Präparation mit einem Siliciumstandard (*NIST Standard 640c*) vermengt.

2.3.1.3 *in situ*-Diffraktometrie

Im Rahmen dieser Arbeit wurden *in situ*-diffraktometrische Messungen an einem BRAGG-BRENTANO-Diffraktometer (Fa. *Malvern Panalytical Ltd*, Typ *Empyrean*) mit einer Reaktionskammer (Fa. *Anton Paar GmbH*, Typ *XRK 900*) durchgeführt. Die Anlage ist in Abbildung 7 dargestellt.



Abbildung 7: Anlage für die Durchführung von *in situ*-Messungen. Links: Diffraktometer, Mitte: Abzug mit Sättigern, Rechts: Gassteuerung.

Das Diffraktometer wurde mit CuK α -Strahlung, einem *PreFIX module: BraggBrentanoHD* und einem Streifendetektor (Typ *PIXcel^{1D}*) betrieben. Die Blenden auf Seite des Primärstrahls ließ sich abhängig von der Größe der Probenfläche wählen. Es wurden eine Divergenz von $1/8^\circ$ und eine Maske mit einem 4 mm-Schlitz verwendet.

Die verwendete Reaktionskammer dient der Analyse des Festkörpers während der Reaktionen und konnte mit diversen Gasen und Gasgemischen geflutet werden. Mittels einer Umgebungsheizung lässt sich die Probe auf bis zu 900 °C erhitzen. Die Probentemperatur wurde mithilfe eines NiCr-NiAl-Thermoelements gemessen, welches sich unmittelbar neben der Probe befand. Die Probe wurde auf einem Probenhalter aus *Macor*® in einen Einsatz mit Sieblöchern präpariert.

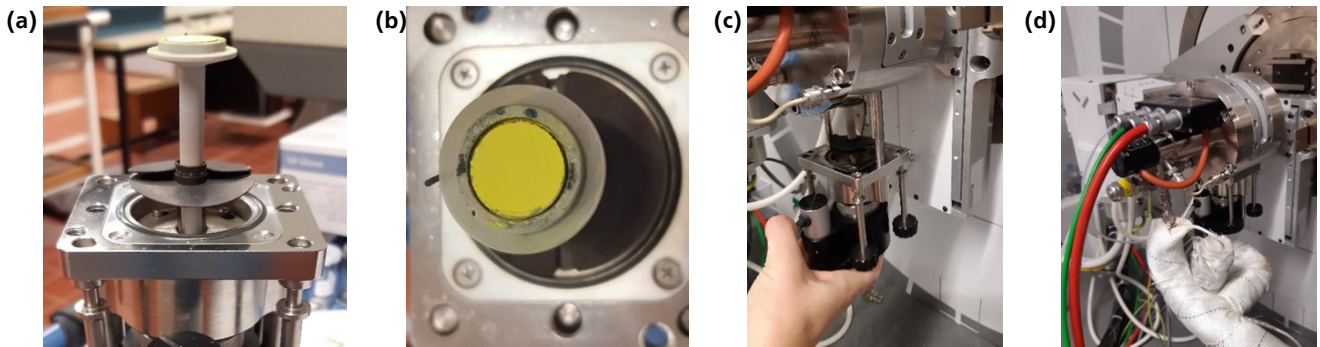


Abbildung 8: (a) Probenträger mit Macor-Probenhalter von der Seite; (b) präparierte Probe im Probenhalter mit von oben; (c) Einbau des Macor-Probenhalters in die Reaktionskammer; (d) die installierte Reaktionskammer.

Zur Einstellung der Gase bzw. Gasgemische wurde eine Gasversorgungsanlage (Abbildung 9) eingesetzt. Es wurden handelsübliche Gase in Flaschen verwendet (N_2 , O_2 , H_2 jeweils mit einer Reinheit von 99,99 %). Zur Steuerung der Gasvolumenströme dienen Massendurchflussregler (Fa. *Wagner*, Typ *F-201CV-100TBD-11-V*). Dabei dient die Software *TwinCAT 2* als Schnittstelle zwischen der Hardware und der verwendeten Steuerungssoftware *LabView 2014* (Fa. *National Instruments AG*).

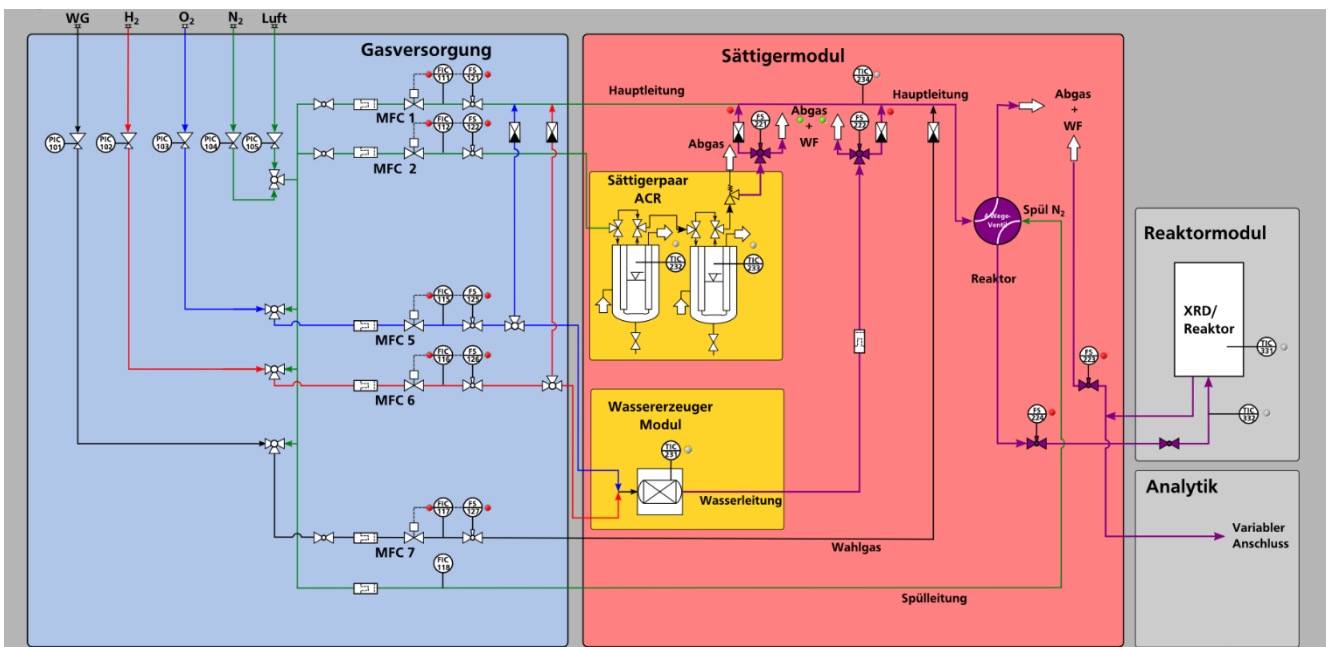


Abbildung 9: Schaltbild der Gasversorgungsanlage.^[56]

Bei Messreihen mit variierender Temperatur, wurde mit einer Rate von 10 K/min erhitzt bzw. abgekühlt und eine Isotherme von 10 min vor jeder Messung eingefügt, damit sich ein Gleichgewicht einstellen kann. Bei Messungen

bei verschiedenen Temperaturen kommt es aufgrund der thermischen Expansion des Probenhalters und der Probe zu einer Höhenveränderung. Diese wurde ausgeglichen, indem unmittelbar vor jeder Messung eine Höhenjustage durchgeführt wurde, bei der die Höhe automatisch angepasst wurde.

2.3.1.4 Auswertung und Verfeinerung

Ein Röntgenpulverdiffraktogramm enthält Informationen über die Art und den Anteil der in der Probe enthaltenen Phasen, die Gitterparameter, Auslenkung und Position der Atome, Besetzung der Gitterpositionen sowie Kristallinität und Gitterspannungen.^[51,53] Ist die Kristallstruktur einer Substanz nicht bekannt, kann diese gelöst werden. Dafür wird das Diffraktogramm indiziert, ein Strukturmodell erzeugt und dieses verfeinert. Oft kann diese Prozedur vereinfacht werden, indem das Strukturmodell ausgehend von einer ähnlichen Struktur erzeugt wird.^[51,53] Daten von bekannten Strukturen lassen sich aus Datenbanken abrufen, z.B. die *Inorganic Crystal Structure Database – ICSD*.^[57] Die Beugungsmuster bekannter Strukturen lassen sich darüber hinaus für eine qualitative Phasenanalyse heranziehen. Dafür werden die gemessenen Daten mit den simulierten Diffraktogrammen von Vergleichssubstanzen verglichen.

Bei der RIETVELD-Verfeinerung^[58] wird ausgehend von einem Strukturmodell ein berechnetes Beugungsmuster an ein gemessenes Diffraktogramm angepasst. Zunächst wird der Untergrund mit einer Funktion angepasst, dann werden instrumentelle und strukturelle Parameter verfeinert. Die Anpassung verläuft mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Gütefaktoren dienen zur Bewertung der Qualität der Anpassung. Häufig verwendet werden der gewichtete R -Faktor R_{wp} , der erwartete R -Faktor R_{exp} und der GOF (*goodness of fit*). Diese Faktoren sind wie in den Gleichungen 3, 4 und 5 beschrieben definiert.^[59,60]

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{c,i} - y_{o,i})^2}{\sum_i w_i y_{o,i}^2}} \quad (3)$$

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P}{\sum_i w_i y_{o,i}^2}} \quad (4)$$

$$\text{GOF} = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (5)$$

mit	$y_{o,i}$	gemessene Intensität an Punkt i
	$y_{c,i}$	berechnete Intensität an Punkt i
	w_i	Gewichtungsfaktor (entspricht $\sigma^{-2}[y_{o,i}]$)
	N	Zahl der Messpunkte
	P	Zahl der freien Parameter

Für den Fall, dass lediglich intensitätsunabhängige Parameter, wie beispielsweise Geräteparameter, Profildfunktionen oder Gitterparameter bestimmt werden sollen, ist eine RIETVELD-Verfeinerung nicht unbedingt nötig. Hier kann auf eine einfache Methode, wie die LE BAIL-Anpassung^[61], zurückgegriffen werden, für den keine Strukturfaktoren zur Berechnung der Intensitäten benötigt werden. Bei dieser *whole powder pattern decomposition*-

Methode^[62] wird ebenfalls mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate eine Anpassung durchgeführt. Lediglich die Reflexpositionen sind durch die Gitterparameter des Strukturmodells vorgegeben, während die Intensitäten nicht eingeschränkt werden. Neben der LE BAIL-Methode steht noch eine weitere *whole powder pattern decomposition*-Methode zur Verfügung, und zwar der PAWLEY-Fit.^[63]

In dieser Arbeit wurde zur Auswertung der Pulverdaten die Software *WinXPOW*^[64] verwendet. Für Anpassungen und Verfeinerungen wurde das Programm *TOPAS*^[65] eingesetzt. Referenzstrukturen wurden aus der *Inorganic Crystal Structure Database*^[57] bezogen. Vor der Strukturverfeinerung wurden die Geräteparameter ermittelt. Dafür wurde eine aktuelle Si-Standardmessung (*NIST Standard 640c*) herangezogen, die auf dem gleichen Gerät durchgeführt wurde. Es wurde ein PAWLEY-Fit für das Diffraktogramm des Si-Standards in der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ mit dem Gitterparameter $a = 5,4311946 \text{ \AA}$ und der Kristallitgröße von 2200 nm durchgeführt. Für die Anpassung des Untergrunds wurde eine CHEBYCHEV-Funktion mit 10 Polynomen verwendet. Der Nullpunkt wurde verfeinert und das Reflexprofil und die -asymmetrie durch das Freigeben von Instrumentparametern angepasst. Die Parameter wurden zunächst einzeln und am Ende alle zusammen freigegeben. Die instrumentabhängigen Parameter wurden dann für die Anpassung der Struktur festgehalten.

Für die Verfeinerung wurden Referenzstrukturen aus der *ICSD*-Datenbank herangezogen. Bei substituierten Verbindungen wurde ein zusätzliches Atom mit der gleichen Atomposition eingefügt und die Besetzung des neuen und des substituierten Atoms entsprechend angepasst. Atompositionen und die Auslenkungsparameter dieser beider Atome wurden gekoppelt. Für die isotropen Auslenkungsparameter B_{iso} der Struktur wurde der Startwert 1 gewählt. Für die Anpassung des Untergrunds wurde eine CHEBYCHEV-Funktion mit 10 bis maximal 16 Polynomen verwendet. Anschließend wurden nach und nach die Gitterparameter und der Nullpunkt freigegeben. Für die Anpassung der Reflexbreite wurde die Kristallitgröße freigegeben, da für einen Großteil der hergestellten Proben eine Reflexverbreiterung durch kleine Kristallite zu erwarten war. Außerdem wurden Parameter für Gitterspannungen freigegeben, wenn dies zu einer drastischen Verbesserung der Güterwerte führte. Bei der Temperaturbehandlung im Hochfrequenzinduktionsofen sind aufgrund des raschen Abkühlens Spannungen im Kristallgitter zu erwarten. Der Einbau von größeren oder kleineren Kationen in eine Struktur sorgt ebenfalls für Spannung. Die Parameter wurden alle gemeinsam freigegeben und dann fixiert, bevor mit der Verfeinerung der Atomparameter begonnen wurde. Dafür wurden zunächst nacheinander die Atomlagen der Metallatome und anschließend die Lagen der Sauerstoff- und ggf. Phosphor-Atome verfeinert. Dann wurden die Auslenkungsparameter nach und nach verfeinert, wobei mit den schwersten Atomen begonnen wurde. Als letztes wurden gegebenenfalls Besetzungsfaktoren, beispielsweise von unterbesetzten Sauerstoffpositionen angepasst. Bei Substitutionsreihen wurden Besetzungsfaktoren von Metallatomen für gewöhnlich nicht verfeinert, da aufgrund der geringen Differenzen der Ordnungszahlen keine starke Auswirkung der Besetzungsverhältnisse auf das Pulverdiffraktogramm zu erwarten war. Zuletzt wurden alle Atomparameter und die Auslenkungsparameter gemeinsam verfeinert.

Bei mehrphasigen Proben wurden die Skalierungsfaktoren der Phasen während der gesamten Verfeinerungsprozedur freigegeben. Die Verfeinerung wurde mit der Hauptphase begonnen. Für Nebenphasen, die nur zu einem geringen Anteil vorlagen, wurden die Atomparameter nicht verfeinert.

2.3.2 Abbildende Verfahren

2.3.2.1 Einleitung

Abbildende Verfahren können genutzt werden, um Informationen über die Partikelgröße, Morphologie und Oberflächenbeschaffenheit einer Probe zu erhalten. Durch den Wellenlängenbereich des sichtbaren Spektrums ist die Auflösung von Lichtmikroskopen begrenzt. Aufgrund der geringeren Wellenlänge von Elektronen im Vergleich zu sichtbarem Licht, kann mit Elektronenmikroskopen eine viel höhere Auflösung erreicht werden als mit Lichtmikroskopen. Bezüglich der Bauart werden Elektronenmikroskope in Raster- und Transmissionselektronenmikroskope unterteilt. Beide Methoden lassen sich mit der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (*energy-dispersive X-ray analysis*, EDX) kombinieren.

2.3.2.2 Rasterelektronenmikroskopie

Bei der Rasterelektronenmikroskopie (REM) wird das Objekt mit einem dünnen Elektronenstrahl gerastert und wieder austretende oder rückgestreute Elektronen werden detektiert. Der typische Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops ist in Abbildung 10 dargestellt.

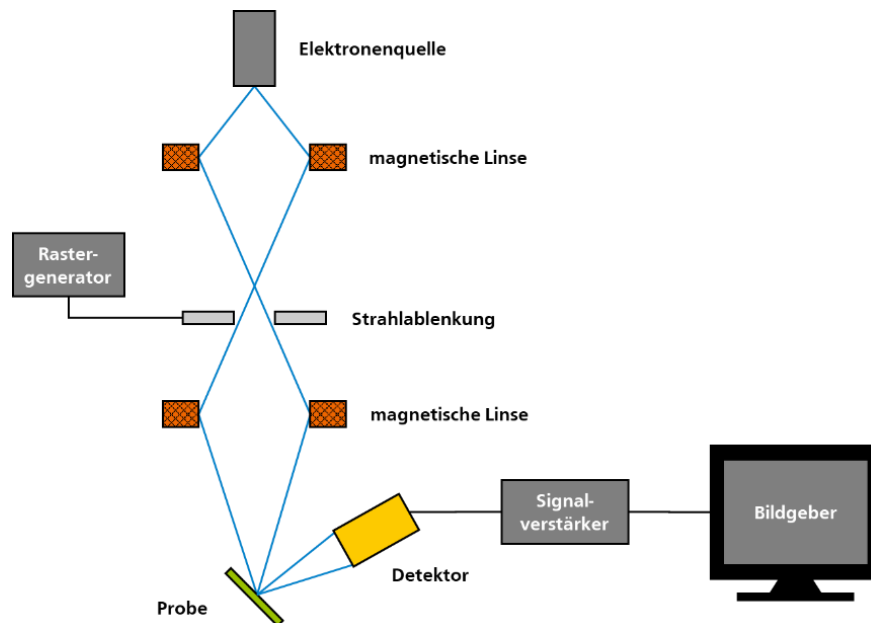


Abbildung 10: Schematische Darstellung des Aufbaus eines Rasterelektronenmikroskops.

Mit einer Glühkathode aus Wolfram wird im Hochvakuum ein Elektronenstrahl erzeugt, der auch als Primärstrahl bezeichnet wird. Der Primärstrahl wird mit Hilfe von elektrischen Spulen gebündelt und auf die Probe fokussiert. Dort wechselwirkt er mit der Oberfläche der Probe. Aufgrund von elastischer und inelastischer Streuung entstehen unterschiedliche Wechselwirkungsprodukte, die detektiert werden können. Die wesentlichen Informationen liefern die Sekundärelektronen. Durch inelastische Streuung werden sie aus oberflächennahen Atomen geschlagen und durch das Anlegen einer Spannung zum Detektor gelenkt. Die Ausbeute der Sekundärelektronen ist abhängig vom Neigungswinkel der Oberfläche und erzeugt so einen topografischen Kontrast. Ein zweites Wechselwirkungsprodukt, sind Rückstreu-Elektronen (*back scattered electrons*, BSE). Die Anzahl der Rückstreu-

Elektronen hängt stark von der Ordnungszahl des Elements ab und liefert so zusätzliche Informationen über die elementare Zusammensetzung der Probe.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Rasterelektronenmikroskop (Fa. JEOL, Typ JSM-6400) mit einer Wolframkathode und einer Beschleunigungsspannung von 20 kV verwendet.

2.3.2.3 Transmissionselektronenmikroskopie

Bei der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wird die Probe mit einem Elektronenstrahl durchstrahlt und das entstehende Bild mit einem Detektor aufgefangen. Der Aufbau ist in Abbildung 11 gezeigt.^[66]

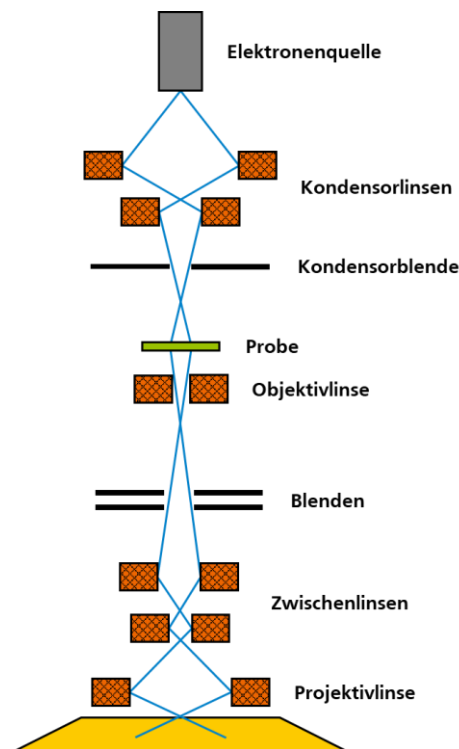


Abbildung 11: Schematische Darstellung des Aufbaus eines Transmissionselektronenmikroskops.

Das Transmissionselektronenmikroskop hat wie das REM aus einem System magnetischer Linsen, die den Elektronenstrahl lenken. Der Strahl verläuft durch die Probe, die auf einem Netz präpariert ist. Die Dicke der Probe sollte ca. 100 nm nicht überschreiten, da der Elektronenstrahl sie transmittieren können muss. Die Eindringtiefe ist abhängig von der Beschleunigungsspannung. Die maximale Auflösung wird ebenfalls durch die Beschleunigungsspannung vorgegeben. Die Beschleunigungsspannung ist im Vergleich zum REM hoch. So kann die Transmissionselektronenmikroskopie Informationen über die Kristallinität, die Partikelgröße, den atomaren Aufbau und Kristalldefekte von Festkörpern liefern.

In dieser Arbeit wurde für TEM-Aufnahmen ein aberrationskorrigiertes Mikroskop (Fa. JEOL GmbH, Typ JEM 2100F) mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV verwendet. Die Proben wurden in Hexan suspendiert und auf ein Kohlenstoff-beschichtetes Kupfer-Netz aufgetragen.

2.3.2.4 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) liefert Informationen über die Zusammensetzung einer Probe. Da für diese Methode ein hochenergetischer Elektronenstrahl benötigt wird, wird sie häufig mit REM oder TEM kombiniert. Beim Auftreffen des Elektronenstrahls auf ein Atom in der Probe kann ein kernnahes Elektron angeregt oder aus der Elektronenhülle herausgeschlagen werden und hinterlässt dabei ein Loch. Dieses Loch wird dann durch ein energetisch höher liegendes Elektron besetzt, welches bei diesem Übergang Röntgenstrahlung emittiert. Die Wellenlänge ist charakteristisch für das jeweilige Element, wobei abhängig von der Art des Übergangs verschiedene Wellenlängen entstehen können. Die relativen Intensitäten der Signale im Spektrum liefern Informationen über die Elementgehalte in der Probe. In dieser Arbeit wurden EDX-Messungen im Rasterelektronenmikroskop mit einem Spektrometer (Fa. EDAX, Typ *Genesis*) durchgeführt.

2.3.3 Thermische Analysemethoden

Die thermische Analyse ist ein Sammelbegriff für Methoden, die Materialeigenschaften abhängig von der Temperatur bzw. der Zeit messen, wobei die zu untersuchende Substanz einem Temperaturprogramm unterworfen wird. So können beispielsweise Massenveränderungen oder Energieänderungen detektiert werden. Bei der Thermogravimetrie (TG) werden Massenveränderungen abhängig von Temperatur und Zeit aufgenommen. Eine Mikrowaage detektiert Gewichtsänderungen des Probenträgers während dieser mit der Probe aufgeheizt oder abgekühlt wird. Bei der Differenz-Thermoanalyse (DTA) und der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) werden mit Energieänderung verbundene Vorgänge gemessen. Beide Methoden liefern Informationen über die benötigte bzw. freiwerdende Energie von physikalischen und chemischen Prozessen. Während mit DTA qualitative Aussagen getroffen werden können (beispielsweise ob eine Reaktion endotherm oder exotherm verläuft), können mittels DSC Wärmemengen bestimmt werden. Für DSC-Messungen können verschiedene Messprinzipien angewendet werden: die dynamische Wärmestromdifferenzkalorimetrie und die dynamische Leistungsdifferenzkalorimetrie, wobei hier auf letztere nicht eingegangen wird. Für DTA- und DSC-Messungen werden Probenträger mit Proben- und Referenztiegel eingesetzt. Der Referenztiegel bleibt für gewöhnlich leer. Die Temperaturen von beiden Tiegeln werden mit Thermoelementen detektiert. Bei DSC-Messungen stehen die Tiegel über einen Halter aus Platin in thermischem Kontakt. Während der Messung kann der Probenraum mit Gasen geflutet werden. Für gewöhnlich wird vor der eigentlichen Probenmessung eine Basislinie aufgenommen. Dafür werden beide Tiegel leer dem Temperaturprogramm unterworfen, das anschließend für die Untersuchung der Probe zum Einsatz kommt. Diese Messwerte werden von denen der Probe subtrahiert. Meist werden DSC- bzw. DTA-Messungen und TG-Messungen simultan durchgeführt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden thermoanalytische Messungen an einer *simultanen Analyse* (Fa. *NETZSCH Gerätebau GmbH*, Typ *449 F3 Jupiter®*) mit Platin-Ofen durchgeführt. Für DSC-Messungen wurden ausgeheizte Aluminiumoxidtiegel mit Deckel und ein Probenträger mit einem Thermoelement Typ S verwendet. Simultan werden Massenänderungen detektiert. Für Messungen unter Inertgas wurde Argon aus der Hausleitung verwendet, welches durch Reinigungstürme läuft, die das Gas von Spuren von Wasser, O₂ und N₂ befreien. Andere Gase wurden aus der Gasflasche mit Reinheiten von 4N (Fa. *AIR LIQUIDE Deutschland GmbH*) bereitgestellt. Die Auswertung wurde mit der Software Proteus^[67] (Fa. *NETZSCH Gerätebau GmbH*) durchgeführt.

2.3.4 Lumineszenzspektroskopie

Bei der Lumineszenzspektroskopie wird die Emission eines fluoreszierenden oder phosphoreszierenden Stoffes nach der Anregung mit elektromagnetischer Strahlung untersucht. Die für die Anregung benötigte monochromatische Strahlung kann mit einem Laser, einer Leuchtdiode oder einer Weißlichtquelle erzeugt werden.^[68,69]

Die *in situ*-Lumineszenz-Messungen wurden in Kooperation mit dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Andreas Dreizler durchgeführt. In Abbildung 12 ist der Aufbau gezeigt, der für die spektroskopischen Messungen verwendet wurde. Die Leuchtstoffe befanden sich in einer Kammer, die mit Stickstoff, Sauerstoff oder einem Gemisch der beiden Gase geflutet wurde. Die Kammer ist mit einer Glasscheibe ausgestattet, die für Anregungsstrahlung und die emittierte Strahlung durchlässig ist. Die Proben wurden vorbereitet, indem die Pulver in Mulden mit 2 mm Durchmesser, die sich in einem schwarzen Metallplättchen befanden, gefüllt und festgedrückt wurden. Das Plättchen wurde dann in der Kammer befestigt. Unmittelbar hinter dem Plättchen befand sich eine direkte Heizung und ein Thermoelement. Ein zweites Thermoelement befand sich in der Gasphase der Kammer.

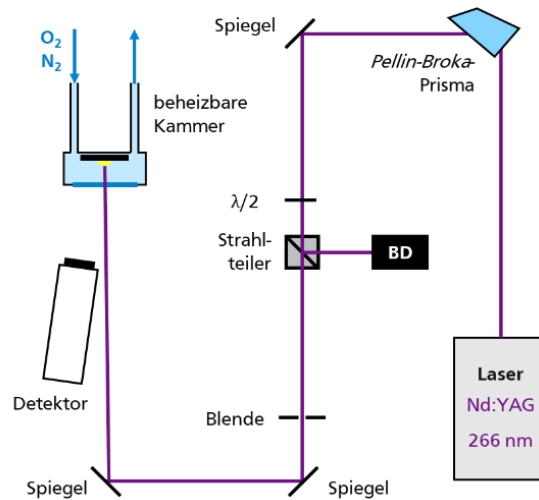


Abbildung 12: Schematische Darstellung des Aufbaus zur Messung von *in situ*-Lumineszenzspektroskopie.

Für die Anregung der Leuchtstoffe wurde ein Nd:YAG-Laser mit einer Wellenlänge von 1064 nm verwendet. Der Laserstrahl wurde gebündelt und mit Hilfe von Optiken so eingestellt, dass er eine Fläche mit einem Durchmesser von 2 mm bestrahlte. Der Laser wurde mit einer Frequenz von 1 Hz und einer Energie von 0,15 mJ (europiumdotierte Ceroxide) oder 0,8 mJ (terbiumdotierte Cerphosphate) betrieben. Dies entspricht einer Energiedichte von 47,74 J/m² bzw. 254,61 J/m². Für eine möglichst konstante Laserenergie wurde der Laser ca. 3 h vor Beginn der Messungen eingeschaltet und die Laserenergie regelmäßig kontrolliert. Durch eine Frequenzvervierfachung lässt sich eine Anregungswellenlänge von 266 nm und mit einer Frequenzverdreifachung eine Wellenlänge von 355 nm erzeugen. Zur Selektion der gewünschten Wellenlänge wurde ein Pellin-Broca-Prisma in den Strahlengang integriert. Mit einer $\lambda/2$ -Platte lässt sich die Intensität des Laserstrahls einstellen. Europiumdotierte Ceroxide wurden mit 355 nm und terbiumdotierte Cerphosphate mit 266 nm angeregt.

Für die Detektion der emittierten Strahlung wurde ein Spektrometer (Fa. StellarNet, Typ BLACK-Comet) verwendet. Es wurden Dunkelspektren unmittelbar vor den Probenmessungen aufgenommen und diese von den

Probenmessungen abgezogen. Bei stationären Messungen wurde stets eine Integrationszeit von 80 ms gewählt und abhängig von der Lumineszenzintensität wurden zehn bis 100 Messungen aufsummiert. Es wurden außerdem Messungen durchgeführt, bei denen zwischen Stickstoff- und Sauerstoffatmosphäre gewechselt und die Intensitäten detektiert wurden. Hier wurde eine Integrationszeit von 2000 ms gewählt und bei niedrigen Intensitäten wurde der Mittelwert von maximal fünf Messungen gebildet.

Für die Einstellung der Gase wurden analoge Durchflussregler mit einer maximalen Durchflussmenge von 960 l/h verwendet. Vor der Probenkammer wurde eine Durchflussmenge von 20 l/h eingestellt. Nach der Veränderung der Atmosphäre wurde stets eine Minute gewartet, bevor mit dem Messen begonnen wurde, damit sich ein Gleichgewicht einstellen konnte.

2.4 Verbindungen

2.4.1 Leuchtstoffe

2.4.1.1 Allgemeines

Lumineszenz ist die spontane Emission von Licht, die beim Übergang eines Systems (Molekül oder Festkörper) von einem angeregten Zustand in den Grundzustand erfolgt. Lumineszenz kann in Form von Fluoreszenz oder Phosphoreszenz auftreten. Die energetischen Vorgänge, die zu Lumineszenz führen oder mit dieser konkurrieren, sind in Abbildung 13 in einem Energieniveaudiagramm dargestellt. Durch die Absorption von Licht kann eine Anregung vom Grundzustand (S_0) in einen angeregten Singulettzustand (S_1 oder S_2) erfolgen. Der Zustand kann nun auf unterschiedlichen Wegen relaxieren. Unter Emission eines Photons kann es zur Fluoreszenz kommen (spinierlaubter Übergang). Die Wellenlänge der Fluoreszenz ist dabei für gewöhnlich höher als die der Absorption, da ein Teil der Energie mittels Schwingungsrelaxation abgegeben wird. Darüber hinaus kann ein Übergang in einen angeregten Schwingungszustand des tieferliegenden elektronischen Zustands erfolgen. Dieser Prozess ist isoenergetisch und wird als innere Umwandlung (*internal conversion*, IC) bezeichnet. Anschließend geht das System über eine Schwingungsrelaxation (SR) in den Grundzustand über. Die Fluoreszenz, die Schwingungsrelaxation, die innere Umwandlung sowie die Absorption sind Prozesse, bei denen die Multiplizität beibehalten wird. Bei einer Interkombination (*intersystem crossing*, ISC) kommt es zu einer Spinumkehr und das System geht in den Triplettzustand (T_1) über. Durch einen weiteren Interkombinationsprozess mit darauffolgender Schwingungsrelaxation kann das System strahlungslos relaxieren. Darüber hinaus kann es zu einer strahlenden Desaktivierung mit Spinumkehr kommen. Dieser Prozess wird als Phosphoreszenz bezeichnet. Im Vergleich zur Fluoreszenz ist die Lebensdauer bzw. Abklingzeit größer, da Prozesse mit Spinumkehr spinverboten sind.^[70]

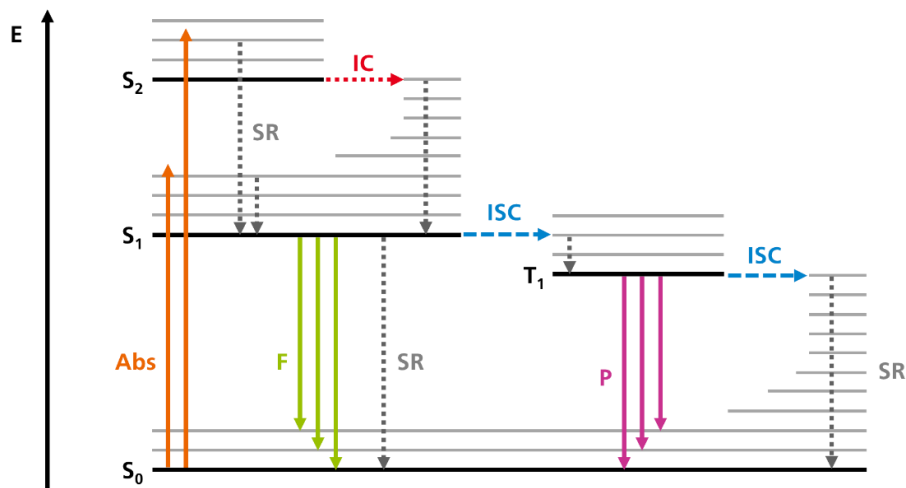


Abbildung 13: Schematische Darstellung der energetischen Vorgänge in Form eines JABLONSKI-Diagramms (**S₀**: Grundzustand, **S₁** & **S₂**: Angeregte Singulettzustände, **T₁**: Tripletzustand, **Abs**: Absorption, **IC**: Innere Umwandlung, **SR**: Schwingungsrelaxation, **F**: Fluoreszenz, **ISC**: Interkombination, **P**: Phosphoreszenz).^[71]

Leuchtstoffe (auch Phosphore) sind Verbindungen, die nach Anregung elektromagnetische Strahlung mittels Fluoreszenz oder Phosphoreszenz emittieren. Es sind für gewöhnlich anorganische kristalline Substanzen, bei denen ein Aktivator bzw. Dotand in ein Kristallgitter (Wirtsgitter) eingebaut wird.^[72] Die Fremdatome sind Störstellen bzw. Defekte im Festkörper, mit deren Hilfe gezielt die elektrischen, optischen und strukturellen Eigenschaften modifiziert werden können.^[73] Ob und bis zu welchem Anteil Fremdionen in ein Wirtsgitter unter Beibehaltung der Struktur eingebaut werden können, hängt vom Ionenradius und der Ladung der Fremdionen ab. Als Aktivatoren werden häufig Seltenerdmetallionen, wie Eu^{3+} , Eu^{2+} , Tb^{3+} oder Ce^{3+} , eingesetzt, die durch teilweise Substitution von Wirtsgitterkationen in das Gitter eingebracht werden.^[74]

Lumineszenz ist die Folge externer Anregung durch Licht geeigneter Wellenlänge, welches entweder vom Aktivator oder vom Wirtsgitter absorbiert wird. Die Emission erfolgt für gewöhnlich ausgehend vom Aktivator, der auch als Lumineszenz-Zentrum bezeichnet wird. Eine hohe Lumineszenzintensität wird dann erreicht, wenn die strahlende Relaxation der bevorzugte Weg für die Rückkehr in den Grundzustand ist und diese nicht mit strahlungslosen Prozessen (wie beispielsweise der Schwingungsrelaxation) konkurriert.

Bei lanthanoidhaltigen Leuchtstoffen kommt es aufgrund interelektronischer Coulomb-Wechselwirkungen innerhalb der 4f-Schale es zu einer starken Aufspaltung der Energieniveaus, die aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung wiederum aufgespalten sind (Abbildung 14). Zusätzlich bedingt das Wirtsgitter eine vergleichsweise kleine Aufspaltung der Energieniveaus, die von der Lagesymmetrie des Lanthanoid-Ions abhängt.

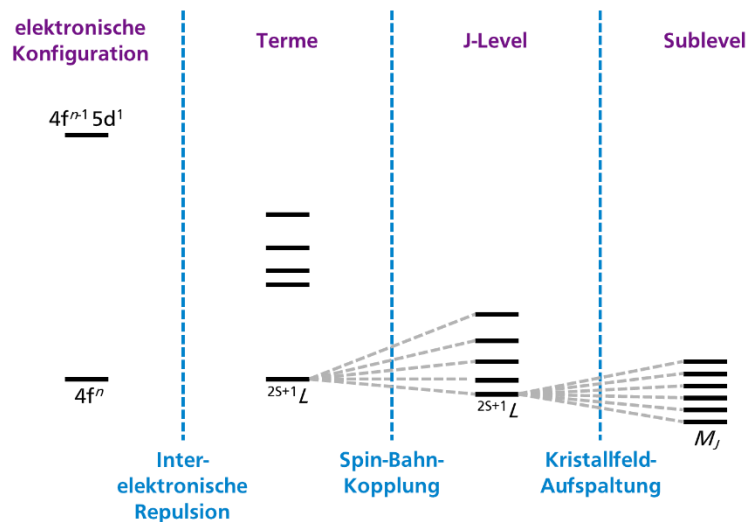


Abbildung 14: Schematische Darstellung der Wechselwirkungen, die zur Aufspaltung der 4f-Energieniveaus von freien Ln^{3+} -Ionen führen.^[75,76]

Die Lage von Banden, die aus $4f^n \rightarrow 4f^n$ -Übergängen resultieren, ist weitgehend unabhängig von der chemischen Umgebung, während die relative Intensität der Banden durchaus vom Wirtsgitter und der Umgebung des Aktivators abhängig ist.^[72,77] Die Energieniveaus der dreiwertigen Lanthanoidionen lassen sich dem sogenannten DIEKE-Diagramm entnehmen.^[78] Die Anzahl dieser Energieniveaus kann durch die Kristallfeldaufspaltung noch weiter zunehmen.^[79] Intrakonfigurative Übergänge (wie $f \rightarrow f$ -Übergänge) lassen sich in elektrische und magnetische Dipolübergänge einteilen. Ein elektrischer Dipolübergang (ED-Übergang) ist die Folge der Wechselwirkung des Lanthanoidions mit dem elektromagnetischen Feld.^[80] ED-Übergänge sind gemäß der LAPORTE-Auswahlregel grundsätzlich paritätsverboten. Da diese Regel nur für eine zentrosymmetrische Umgebung gilt, können diese Übergänge jedoch teilweise erlaubt und damit recht intensiv sein. Der magnetische Dipolübergang (MD-Übergang) ist gemäß der LAPORTE-Auswahlregel erlaubt und wird durch die Umgebung des Aktivators kaum beeinflusst. Ob ein Übergang erlaubt, teilweise erlaubt oder verboten ist, wirkt sich auf Intensität und Lebensdauer der Emission aus.^[81,82]

Die JUDD-OFELT-Theorie^[83] beschreibt die Intensität der $4f \rightarrow 4f$ -Übergänge der Seltenerdmetalle und ist ein nützliches Modell für das Verständnis deren spektroskopischer Eigenschaften von Leuchtstoffen. Das Intensitätsverhältnis zwischen magnetischen und elektrischen Dipolübergängen kann Informationen über die Symmetrie der Umgebung des Aktivators liefern. Ist im Lumineszenzspektrum der MD-Übergang dominierend, kann davon ausgegangen werden, dass die Umgebung des Aktivators inversionssymmetrisch ist. Elektronische Übergänge sind besonders intensiv, wenn keine Inversionssymmetrie vorhanden ist.^[84] Das Intensitätsverhältnis zwischen dem ED-Übergang ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (rot) und dem MD-Übergang ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (orange) kann Informationen über die Symmetrie der Eu^{3+} -Umgebung liefern.^[85] Es wird auch als Asymmetrieverhältnis I_R/I_O bezeichnet und lässt sich gemäß Gleichung 6 berechnen.^[86-88]

$$I_R/I_O = I_{ED}/I_{MD} = I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)/I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1) \quad (6)$$

Tb³⁺ kann ebenfalls als Sonde eingesetzt werden und Informationen über die Kristallstruktur und Defekte liefern. Dafür wird das Verhältnis zwischen dem ED-Übergang ⁵D₄→⁴F₅ (grün) und dem MD-Übergang ⁵D₄→⁴F₆ (blau) herangezogen, um das Asymmetrieverhältnis I_G/I_B zu erhalten (Gleichung 7).^[89]

$$I_G/I_B = I_{ED}/I_{MD} = I(^5D_4 \rightarrow ^4F_5)/I(^5D_4 \rightarrow ^4F_6) \quad (7)$$

Je größer dieses Verhältnis, desto höher ist die Asymmetrie und desto stärker ist der kovalente Beitrag der Bindung zwischen dem Ln-Ion und dem koordinierenden Anion.^[90]

Einige Lanthanoide zeigen darüber hinaus interkonfigurative 4fⁿ→4fⁿ⁻¹5d¹-Übergänge. Da bei diesen Übergängen d-Elektronen beteiligt sind, werden diese stark von der unmittelbaren chemischen Umgebung beeinflusst. Grund für die Umgebungsabhängigkeit ist die Natur der d-Orbitale, welche als Valenzorbitale an chemischen Bindungen teilnehmen. f→d-Übergänge sind elektrisch dipolerlaubt und zeichnen sich im Vergleich zu den paritätsverbotenen f→f-Übergängen häufig durch breite Banden und eine kurze Lebensdauer aus.^[91]

Das Wirtsgitter kann die Lumineszenzeigenschaften beeinflussen und sich darüber hinaus an der Lumineszenz beteiligen. Beispielsweise kann formal ein Elektron von den umgebenen Anionen auf das aktive Zentrum übertragen werden. Bei einem solchen *charge transfer* (CT) handelt es sich um einen interkonfigurativen Übergang, bei dem formal Ladung von einem Donor D zu einem Akzeptor A transferiert wird (Gleichung 8).^[72]

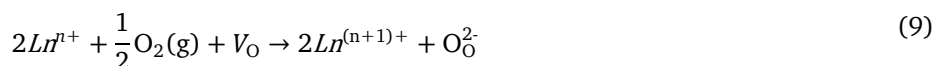


CT-Übergänge sind spinerlaubt und gemäß der LAPORTE-Regel erlaubt. CT-Absorptionsbanden liegen meist im UV/vis-Bereich. Die energetische Lage des CT-Übergangs eines Aktivators in einem Wirtsgitter lässt sich mit Hilfe des Bändermodells darstellen. Die Energiedifferenz zwischen dem oberen Ende des Valenzbands und dem niedrigsten 4f-Niveau (A⁽ⁿ⁻¹⁾⁺) entspricht der CT-Energie von Aⁿ⁺. Liegt das 4f-Niveau oberhalb der Anregungsenergie der Bandlücke des Wirtsgitters, wird kein CT-Übergang beobachtet. Stattdessen kommt es zur Wirtsgitterabsorption durch Anregung eines Elektrons aus dem Valenzband in das Leitungsband (Bildung eines Exzitons). Eine Emission direkt aus dem CT-Zustand wird nur selten beobachtet. Bei einer CT-Anregung erfolgt die Relaxation in den Grundzustand häufig über andere, schnellere Prozesse.^[92] Häufig kommt es zu einer inneren Umwandlung (IC), die aufgrund der kürzeren Lebensdauer bevorzugt stattfindet. Anschließend kann es durch den Übergang in energetisch tiefer liegende 4fⁿ-Zustände zur Emission kommen.^[93]

Die Wahl des Wirtsgitters und des Aktivators beeinflussen Lumineszenz-Eigenschaften, wie die Intensität, die Wellenlänge und die Abklingzeit, stark. Neben der chemischen Zusammensetzung haben die Kristallinität^[94,95] und das Vorhandensein von Defekten^[96-98] einen starken Einfluss auf diese Parameter. Diese strukturellen Eigenschaften lassen sich durch die Art der Synthese, Temperatur und Atmosphäre während der Kalzination, usw. beeinflussen.^[94] Darüber hinaus können die Bedingungen während der Lumineszenz-Messung, wie die Temperatur, die Atmosphäre und der Druck die Lumineszenz beeinflussen. Die Erhöhung der Temperatur sorgt beispielsweise aufgrund von thermischem Quenching zu einer Verringerung der Lumineszenzintensität.^[99,100] Grund für die sinkende Intensität mit steigender Temperatur ist die Zunahme der Wahrscheinlichkeit der strahlungslosen Relaxation. Elektronen können von einem angeregten Zustand durch thermische Ionisierung in das Leitungsband übergehen und anschließend strahlungslos relaxieren.^[77] Bei Eu³⁺-basierten Leuchtstoffen können angeregte Elektronen in eine CT-Bande übergehen, wodurch die Lumineszenz gequencht wird.^[101] Darüber

hinaus können sich Temperaturveränderungen auf die spektralen Eigenschaften und Abklingzeiten eines Leuchtstoffs auswirken. Dieser Effekt kann für Temperaturbestimmung (Thermometrie) genutzt werden.

Viele Leuchtstoffe zeigen eine (irreversible) Verringerung der Intensität über die Zeit. Ursache hierfür kann die Oxidation des Aktivators sein, eine Degradation des Wirtsgitters (beispielsweise durch Diffusion) oder Vorgänge an der Oberfläche der Substanz. Degradationsprozesse an der Oberfläche der Leuchtstoffpartikel können durch Oberflächendefekte hervorgerufen werden, die als Elektronenfallen wirken. Da solche Vorgänge insbesondere bei großem Oberflächen-Volumen-Verhältnis auftreten, fallen sie bei Nanomaterialien signifikanter als bei Volumenmaterialien aus.^[102] Die Anwesenheit von Sauerstoff kann darüber hinaus zur Veränderung der Lumineszenz führen. Durch die Anwesenheit von Sauerstoff kann es zu einer Oxidation des Aktivators kommen,^[103,104] die durch Bestrahlung mit UV-Licht verstärkt auftreten kann.^[105] Sauerstoff kann an der Partikeloberfläche adsorbieren und Sauerstofflücken besetzen. Dabei wird der Aktivator oxidiert (Gleichung 9).^[106]



In Gegenwart von O₂ können Reaktionen auf der Oberfläche der Leuchtstoffpartikel stattfinden, durch die es zu strahlungslosen Relaxationsprozessen kommen kann.^[103,107,108] Es bildet sich eine Schicht, die absorbierte oder emittierte Strahlung absorbiert. Oberflächeneffekte können durch das Beschichten von Leuchtstoffen unterdrückt werden.^[106,109] Darüber hinaus können weitere Degradationsprozesse auftreten, die sich nicht auf die Oberfläche des Materials beschränken. UV-Strahlung kann zur Erzeugung von Defekt- oder Fallenzuständen führen, wodurch der angeregte Leuchtstoff strahlungslos relaxiert. Außerdem kann der Aktivator aus dem Wirtsgitter diffundieren.^[109]

Ein breiter Anwendungsbereich für anorganische Leuchtstoffe ist die Beleuchtung. Für Beleuchtungszwecke ist weißes Licht wünschenswert, dessen Spektrum alle Wellenlängen des sichtbaren Bereichs abdeckt. Leuchtstoffe sind in der Lage, hoch energetisches Licht zu absorbieren und Strahlung mit größerer Wellenlänge zu emittieren (Konversion). Dieser Effekt wird in Leuchtstoffröhren oder -lampen genutzt, bei denen die Emission von Strahlung durch Plasmaentladungen erfolgt.^[110] Das Innere der Röhre bzw. Lampe wird mit einem Leuchtstoff beschichtet. Zu diesem Zweck werden häufig die Leuchtstoffe Y₂O₂S:Eu³⁺^[111] (rot) und Y₂SiO₅:Tb³⁺^[112] (grün) eingesetzt. Heutzutage werden bevorzugt Leuchtdioden (LED) eingesetzt, in denen Leuchtstoffe für ein weißes Emissionsspektrum sorgen.^[113,114] Dafür werden Leuchtstoffe, z.B. Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺ (YAG:Ce³⁺, gelb) auf eine blaue LED oder eine UV-LED aufgebracht.

Ein weiterer Anwendungsbereich für Leuchtstoffe sind Monitore. Leuchtstoffe werden bereits seit vielen Jahren für Kathodenstrahlröhren in Röhrenbildschirmen und -fernsehern eingesetzt.^[115] Organische Luminophore finden Anwendung in OLED-Displays.^[116] Weitere Anwendungen für Leuchtstoffe sind die Produktcodierung (Kopierschutz), nachleuchtende Farben für Sicherheitsmarkierungen oder Tagesleuchtfarben für Sicherheitskleidung.^[117] In der Medizin werden Leuchtstoffe für die Computertomographie^[118] zur Untersuchung biologischer Vorgänge verwendet.^[119] In der Grundlagenforschung kann die Lumineszenzspektroskopie in Verbindung mit Eu³⁺ oder anderen Ln³⁺-Aktivatoren Informationen über Defekte und strukturelle Symmetrien liefern.^[120,121]

2.4.1.2 Thermometrie

Die Leuchtstoff-Thermometrie ist eine semi-invasive optische Methode zur Temperaturmessung. Dafür werden thermografische Leuchtstoffe eingesetzt, deren Lumineszenz-Eigenschaften Rückschlüsse auf die Temperatur zulassen.^[122] Methoden zur Temperaturmessung mit thermografischen Leuchtstoffen lassen sich in zwei Gruppen einteilen: Zeitaufgelöste und zeitintegrierte Methoden. Zeitaufgelöste Methoden nutzen Messungen der Abklingzeit eines Leuchtstoffs, um auf die Temperatur zurückzuschließen.^[123–125] Bei zeitintegrierten Methoden wird die Änderung der Gesamtintensität oder die Lage bzw. relative Intensität von Emissionsbanden im Emissionsspektrum ermittelt.^[126,127] Spektrale Änderungen lassen sich mit der Verhältnis-Methode detektieren, bei der optische Filter eingesetzt werden, um Wellenlängenbereiche zu extrahieren und Intensitätsverhältnisse zu berechnen.^[128,129] Die Verhältnis-Methode kann entweder genutzt werden, um die Verhältnisse zweier Banden (z.B. in: $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$)^[130] oder die spektrale Verschiebung einer breiten Bande (z.B.: $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$)^[131] zu detektieren. Die Temperatur kann die Intensitäten einzelner Banden beeinflussen, da verschiedene Übergänge unterschiedlich stark von thermischem Quenching betroffen sein können.

Im Gegensatz zu anderen Methoden zur Temperaturmessung erlaubt die Thermometrie die Aufzeichnung von Temperaturfeldern ohne einzelne Punktmessungen.^[125] Die möglichen Einsatzbereiche der thermographischen Leuchtstoffe erstrecken sich von der Medizin für die Bestimmung der Gewebetemperatur^[132,133], über die Messung von Bildschirmtemperaturen^[127] und die Aerodynamik^[134] bis hin zur Messung der Wärmeverteilung in Windkanälen.^[135] Darüber hinaus kann die Leuchtstoff-Thermographie für die Optimierung von Verbrennungsprozessen genutzt werden. Für neuartige regenerative Kraftstoffe müssen angepasste Prozesse entwickelt und optimiert werden. Die Thermografie mit Leuchtstoffen kann genutzt werden, um Bauteil-Geometrie, Beschichtungen und andere Parameter zu optimieren, um Verbrennungsprozesse möglichst effizient zu gestalten. Dafür können Leuchtstoffe als Beschichtung auf einer Oberfläche angebracht^[136], in eine Flüssigkeit suspendiert^[137] oder in der Gasphase aerosoliert^[4] werden. Insbesondere das Einbringen in die Gasphase ist für die Untersuchung von Verbrennungsprozessen und Strömungsdynamiken interessant.^[24,138] Mit Hilfe von Hochgeschwindigkeitskameras ist es möglich, die Trajektorien einzelner Partikel zu verfolgen und die Thermometrie mit der *particle image velocimetry* (PIV) zu kombinieren.^[124] Die PIV ist eine optische Methode zur Visualisierung von Strömung mittels Tracer-Partikeln von Leuchtstoffen.^[139] So können orts- und zeitaufgelöst Temperatur- und Strömungsfelder der Gas- bzw. Flammenströmungen während eines laufenden Verbrennungsprozesses bestimmt und zur Prozessoptimierung verwendet werden.^[140,141] Um ein hohes Folgevermögen der Partikel im Gasstrom zu gewährleisten, ist eine geringe Dichte erstrebenswert. Diese kann beispielsweise durch strukturierte Synthese der Materialien in Form von Mikrohohlkugeln realisiert werden.^[25,45] Um zeitlich hochaufgelöste Messungen durchzuführen, ist außerdem eine kurze Abklingzeit wünschenswert. Darüber hinaus sind intensitätsbasierte Methoden, wie die Verhältnismethode, für diese Anwendung gut geeignet, während die Detektion der Abklingzeiten nicht herangezogen werden kann.

Generelle Anforderungen an Materialien für die Thermometrie sind eine intensive Lumineszenz und eine hohe chemische und thermische Stabilität. Beliebte thermographische Leuchtstoffe insbesondere für Hochtemperaturanwendungen sind $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ ^[142], $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ ^[143], ZnO ^[144] und $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$.^[145]

2.4.1.3 Lumineszenzbasierte Sauerstoffsensoren

Ein Sauerstoffsensor kann genutzt werden, um gasförmigen oder in einer Flüssigkeit gelösten Sauerstoff zu detektieren und dessen Konzentration zu bestimmen. Bei amperometrischen Sensoren^[146] wird die Stromstärke einer galvanischen Zelle gemessen. Sauerstoff wird dabei an einer Kathode umgesetzt, wodurch ein Strom entsteht. Dabei wird zwischen dem galvanischen Sauerstoffsensor^[147], bei dem feste Elektrolyten eingesetzt werden und dem Clark-Sensor^[148], bei dem flüssige Elektrolyte (ursprünglich Ag/AgCl-Elektroden)^[149] zum Einsatz kommen, unterschieden.

Aufgrund der breiten Einsatzmöglichkeiten finden immer mehr optische Sauerstoffsensoren Anwendung.^[150] Eine optische Sauerstoffmessung kann entweder spektroskopisch^[151] durch die Messung der Lumineszenz oder absorptimetrisch^[152] durch die Farbänderung der Sonde erfolgen. Optische Sensoren verbrauchen im Gegensatz zu elektrochemischen Sensoren (wie der Clark-Elektrode oder galvanischen Zellen) den Analyten nicht und erlauben optische Messungen in Gasen und Lösungen.^[1]

Sauerstoff ist einer der stärksten Lumineszenzquencher. Fluoreszente und phosphoreszente Farbstoffe können effektiv durch O₂ gequencht werden, da die Energien der angeregten Zustände von O₂ etwas niedriger liegen als die Energien der angeregten Zustände der meisten Leuchtstoffe. Dies begünstigt einen Energietransfer, der mit der Lumineszenz konkurriert.^[1] Diese Sauerstoffsensitivität der Lumineszenz von organischen Farbstoffen macht diese Substanzklasse für den Einsatz als Sauerstoffsensoren interessant.^[153,154] Der angeregte Zustand von lumineszenten Verbindungen (*L*) kann durch einen Energietransfer auf den Sauerstoff strahlungslos relaxieren (Gleichung 10):^[155]



Dieser Prozess konkurriert mit der Lumineszenz, wodurch diese proportional zur Sauerstoffkonzentration gelöscht wird.^[156] Eine Lichtquelle mit einer Wellenlänge im Absorptionsbereich regt den Luminophor an, während eine Photodiode die emittierte Strahlung detektiert. Die STERN-VOLMER-Gleichung (Gleichung 11) kann zur Berechnung der Sauerstoffkonzentration herangezogen werden.^[157]

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_{SV} \cdot c(O_2) \quad (11)$$

mit	<i>I</i>	Lumineszenz in der Anwesenheit von O ₂
	<i>I</i> ₀	Lumineszenz in der Abwesenheit von O ₂
	<i>c</i> (O ₂)	Sauerstoffkonzentration
	<i>K</i> _{SV}	STERN-VOLMER-Quenching-Konstante (Maß für die Sensitivität)

Die STERN-VOLMER-Graphen vieler Leuchtstoffe sind aufgrund der Existenz von mehr als einem Quenchingprozess nicht linear.^[23,151] Die Sauerstoffabhängigkeit der Lumineszenz lässt sich über ein Quenchingmodell mit zwei (oder mehr) Komponenten beschreiben, die mit unterschiedlichen Raten gequencht werden (Gleichung 12).^[157–159]

$$\frac{I_0}{I} = \frac{1}{\frac{f_1}{1 + K_{SV}^1 \cdot c(O_2)} + \frac{f_2}{1 + K_{SV}^2 \cdot c(O_2)}} \quad (12)$$

mit f_1 bzw. f_2 Beitrag von K_{SV}^1 zu Komponente 1 bzw. K_{SV}^2 zu Komponente 2, mit $f_1 + f_2 = 1$
 K_{SV}^1 bzw. K_{SV}^2 STERN-VOLMER-Konstante für Komponente 1 bzw. 2

2.4.2 Seltenerd-Verbindungen

2.4.2.1 Oxide

Alle Lanthanoide kommen in der Oxidationsstufe +III vor und bilden Sesquioxide mit der Summenformel Ln_2O_3 ($Ln = La - Lu$). Die Lanthanoid(III)oxide können in fünf Strukturtypen vorliegen, deren Stabilität vom Ln^{3+} -Ionenradius und der Temperatur abhängig ist. Am häufigsten sind die A-, B und C-Typen (Abbildung 15).^[160–163] Einige Lanthanoide treten in der Oxidationsstufe +II (Sm, Eu, Yb) oder +IV (Ce, Pr, Tb) auf.^[164–167] Für Pr und Tb sind bei Standardbedingungen die gemischtvalenten Oxide Pr_6O_{11} bzw. Tb_7O_{12} am stabilsten.^[168–172]

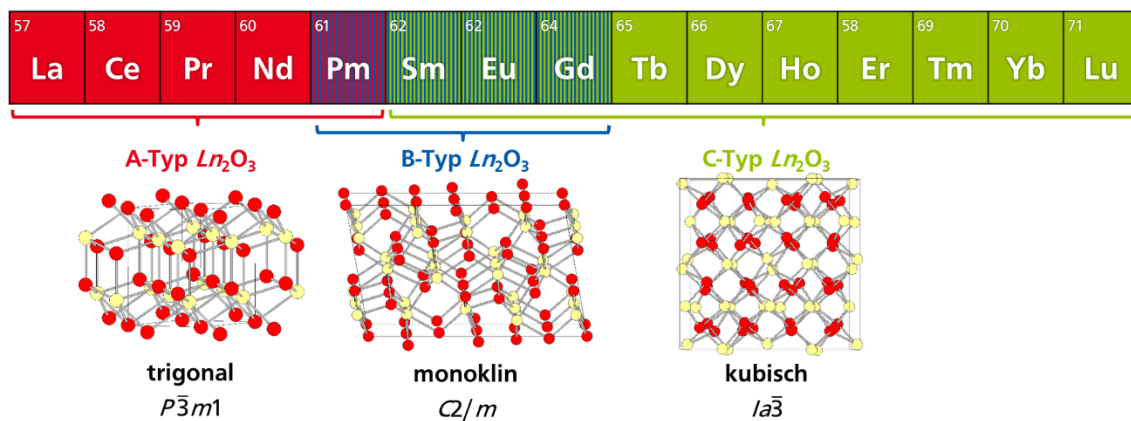


Abbildung 15: Übersicht der Strukturen der Lanthanoidoxide Ln_2O_3 , die in einem Temperaturbereich von 25 bis 2000 °C stabil sind (rot: Sauerstoffatome, gelb: Ceratome).^[160]

Verbindungen vom A-Typ kristallisieren in der trigonalen Raumgruppe $P\bar{3}m$. Er tritt insbesondere bei den leichten Lanthanoiden auf. Die Ln^{3+} -Kationen sind sieben-fach von Sauerstoff koordiniert.^[173,174] Der B-Typ mit der monoklinen Raumgruppe $C2/m$ weist die dichteste Teilchenpackung auf.^[175,176] In dieser komplexen Struktur sind die Kationen ebenfalls sieben-fach koordiniert und können drei verschiedene Atompositionen besetzen. Der C-Typ mit der kubischen Raumgruppe $Ia\bar{3}$ wird bevorzugt von schweren Lanthanoiden gebildet. Die Struktur ist verwandt mit der Fluoritstruktur, wobei nur drei Viertel der Anionenpositionen besetzt sind. Die Kationen sind sechsfach koordiniert und bilden zwei divakante Würfel als Koordinationspolyeder. Sm_2O_3 , Eu_2O_3 und Gd_2O_3 können abhängig von der Temperatur sowohl im B-Typ als auch im C-Typ vorliegen und Pm_2O_3 im A-Typ oder im B-Typ.^[177–179]

2.4.2.2 Ceroxid

Cer(IV)oxid kristallisiert im Fluorit-Strukturtyp (Raumgruppe $Fm\bar{3}m$), bei dem die Cer-Kationen acht-fach koordiniert sind.^[180] Die Struktur ist in Abbildung 16 gezeigt.

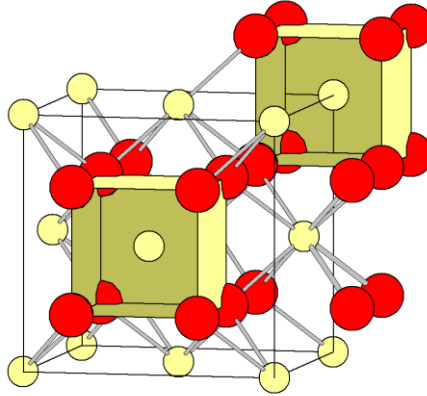
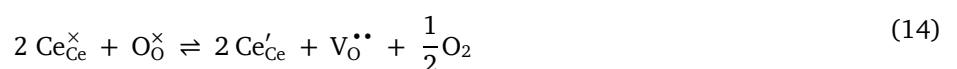
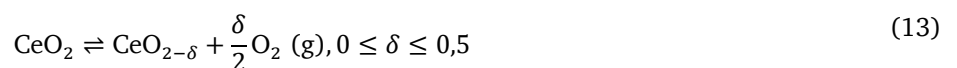


Abbildung 16: Kristallstruktur von CeO_2 (rot: Sauerstoffatome, gelb: Ceratome).^[180] Zur Veranschaulichung der Koordination der Ceratome sind beispielhaft Koordinationspolyeder eingezeichnet.

CeO_2 besitzt eine Bandlücke von etwa 6 eV. Die elektronische Bandstruktur von CeO_2 wird von einem O^{2-} -2p-Valenzband und Ce^{4+} -5d-Zuständen gebildet, die sich dem Leitungsband zuordnen lassen. Innerhalb der Bandlücke ist eine schmale 4f-Bande, die sich aus unbesetzten $4f^0$ -Zuständen von Ce^{4+} zusammensetzt.^[181–183] Der Abstand zwischen dem oberen Ende des Valenzbands und dem unteren Ende des $4f^0$ -Bandes wird als optische Bandlücke bezeichnet und beträgt etwa 3,15 eV.^[184] Durch die Absorption von Strahlung der Wellenlänge 390 nm kann im Rahmen eines CT-Übergangs ein Elektron aus dem O^{2-} -2p-Valenzband in das $4f^0$ -Band angeregt werden.^[185] Da dieser Zustand instabil ist, wird eine rasche, nicht radiative Relaxation beobachtet.^[182,186] Die Größe der optische Bandlücke kann durch die Partikelgröße und Dotierung modifiziert werden.^[187]

Defektfreies CeO_2 ist ein Isolator.^[188] Da Cer(IV)oxid zur Bildung von Sauerstoffleerstellen neigt, liegt es bei Normalbedingungen nicht-stöchiometrisch als $\text{CeO}_{2-\delta}$ vor, bei dem es sich um einen n-Typ-Halbleiter handelt.^[189–191] Mit der Entstehung von Sauerstoffleerstellen geht die partielle Reduktion von Ce^{4+} zu Ce^{3+} einher.^[192] Dies kann durch hohe Temperaturen und/oder reduzierende Bedingungen begünstigt werden. Dabei liegt Cer in einer gemischten formalen Oxidationsstufe zwischen +3 und +4 vor. Durch den größeren Ionenradius vom Ce^{3+} (1,143 Å) im Vergleich zu Ce^{4+} (0,97 Å) kommt es zu einer Zunahme des Gitterparameters a , welcher eine lineare Abhängigkeit zum Ce^{3+} -Gehalt aufweist.^[193,194] Durch die Reduktion wird Sauerstoff frei (Gleichung 13)^[195] und es entstehen O^{2-} -Leerstellen.^[196] Dies lässt sich mit Hilfe der KRÖGER-VINK-Notation verdeutlichen (Gleichung 14):^[197]



Die Aussagekraft der konventionellen Röntgenpulverdiffraktometrie zur Analyse der Besetzung der Sauerstoffpositionen ist begrenzt. Grund dafür ist, dass die strukturellen Unterschiede, die auf der Anordnung der

Sauerstoff-Anionen basieren, aufgrund des geringen Streuvermögens von Sauerstoff schwer zu identifizieren ist. Neutronen- und Elektronenbeugung ermöglichen eine gezieltere strukturelle Analyse und wurden deswegen herangezogen, um die Strukturen der gemischtvalenten Seltenerdoxide zu lösen.^[172,198,199] Nichtsdestotrotz gibt es in der Literatur Widersprüche in Bezug auf die Benennung und die strukturellen Eigenschaften der gemischtvalenten Oxid-Phasen.^[172]

Bis zu einer Zusammensetzung von $\text{CeO}_{1,714}$, bzw. $\text{CeO}_{2-\delta}$ (mit $0 \leq \delta \leq 0,286$) kann Ceroxid im Fluorit-Typ kristallisieren (Abbildung 16). Diese Phase wird auch als α -Phase (bzw. $\alpha\text{-CeO}_{2-\delta}$) bezeichnet und ist über einen weiten Zusammensetzungsbereich stabil, insbesondere bei hohen Temperaturen.^[172] Durch den Sauerstoffmangel ist die Struktur stark fehlgeordnet.^[198-200] Stärker reduzierte Phasen, weisen Verzerrungen der kubischen Elementarzelle der α -Phase auf und kristallisieren mit Überstrukturen von $\alpha\text{-CeO}_{2-\delta}$.^[201,202] In diesen Phasen, die häufig mit der allgemeinen Summenformel $\text{Ce}_n\text{O}_{2n-2m}$ (n und m sind ganze Zahlen, wobei $n < m$) bezeichnet werden, kommt es zur Ausordnung der Sauerstoff-Fehlstellen.^[160,167,172,180,202-204] Die Zusammensetzungen und Strukturen der wichtigsten Phasen im System Ce-, die experimentell als Reinphase zugänglich sind, sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Bei Raumtemperatur wandelt sich ab einer Zusammensetzung von $\text{CeO}_{1,833}$ bzw. $\text{Ce}_{11}\text{O}_{20}$ die trikline δ -Phase stabiler als die kubische Fluoritstruktur.^[205] Nach weiterer Reduktion entsteht die rhomboedrische ι -Phase^[172] mit der Zusammensetzung $\text{CeO}_{1,714}$ bzw. Ce_7O_{12} . Diese beiden Phasen sind isotyp zu $\text{Tb}_{11}\text{O}_{20}$ bzw. Pr_7O_{12} . Die Strukturen dieser Phasen sind in Abbildung 17 gezeigt.

Tabelle 2: Zusammenfassung der wichtigsten gemischtvalenten Ceroxide.

Phase	Summenformel	Zusammensetzung	Bezeichnung	Raumgruppe	Literatur
α	CeO_2	CeO_2	$\alpha\text{-CeO}_{2-\delta}$	$Fm\bar{3}m$	[168,172,200]
δ	$\text{Ce}_{11}\text{O}_{20}$	$\text{CeO}_{1,833}$	$\delta\text{-CeO}_{2-\delta}$	$P\bar{1}$	[172,180,195]
ι	Ce_7O_{12}	$\text{CeO}_{1,714}$	$\iota\text{-CeO}_{2-\delta}$	$R\bar{3}R$	[172,180,206]
σ	$\text{Ce}_2\text{O}_{3,36}$	$\text{CeO}_{1,695}$	$C\text{-Ce}_2\text{O}_{3+\delta}$	$Ia\bar{3}$	[172,180,200,201]
θ	Ce_2O_3	$\text{CeO}_{1,5}$	$A\text{-Ce}_2\text{O}_3$	$P\bar{3}m1$	[173]

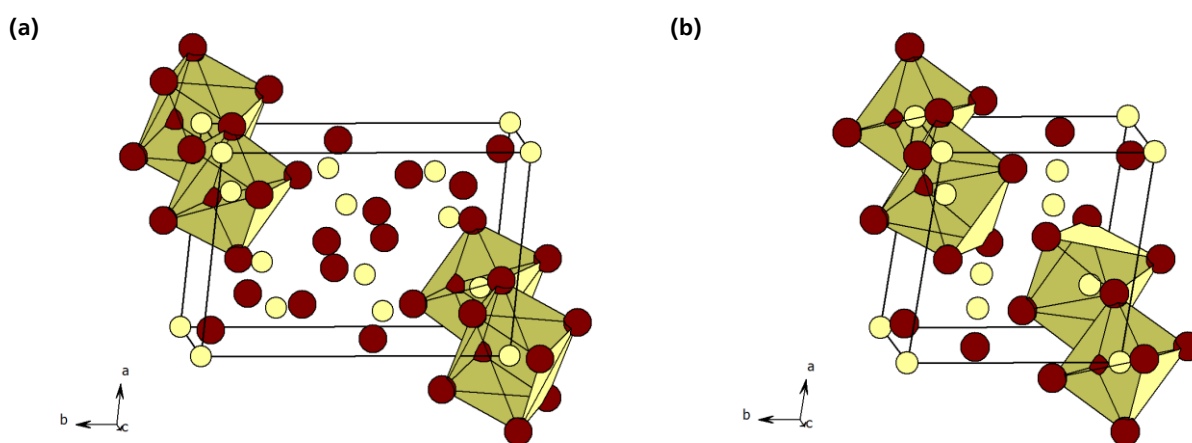


Abbildung 17: Kristallstrukturen von (a) $\text{Ce}_{11}\text{O}_{20}$ (δ -Phase, $\text{CeO}_{1,833}$)^[180] und (b) Ce_7O_{12} (ι -Phase, $\text{CeO}_{1,714}$)^[180] (dunkelrot: Sauerstoffatome (unterbesetzte Positionen), gelb: Ceratome). Zur Veranschaulichung der Koordination der Ceratome sind beispielhaft Koordinationspolyeder eingezeichnet.

Das Endglied der Reihe der gemischtvalenten Ceroxid-Phasen bildet die σ -Phase mit der Zusammensetzung $\text{CeO}_{1,695}$.^[192,194,201] Bei der σ -Phase handelt es sich wie bei der α -Phase um eine Phase mit fehlgeordneter Struktur. In der Literatur ist die Summenformel $\text{Ce}_3\text{O}_{5+\delta}$ für die gleiche Phase zu finden.^[180,195,202] Die Struktur lässt sich vom Bixbyit-Typ (C-Typ der Lanthanoid-Sesquioxide) ableiten, indem eine zusätzliche Sauerstoffatomposition hinzugefügt wird, die mit einer Besetzungswahrscheinlichkeit von maximal 37(3) % besetzt ist.^[192,197,207] Aus diesem Grund wird die σ -Phase auch als C- $\text{Ce}_2\text{O}_{3+\delta}$ bezeichnet. Ein Vergleich der Strukturen von C- Ce_2O_3 und C- $\text{Ce}_2\text{O}_{3+\delta}$ ist in Abbildung 18 gezeigt. Von den drei bei Raumtemperatur stabilen Strukturen der Sesquioxide, kann der C-Typ in der Zusammensetzung am stärksten variieren.^[197] Der C-Strukturtyp ist für die Oxide der Lanthanoide mit hohen Ordnungszahlen der bevorzugte Strukturtyp. Für Ce_2O_3 ist der trigonale A-Typ die stabilste Modifikation. C- $\text{Ce}_2\text{O}_{3+\delta}$ ist aufgrund des vergleichsweise großen Ionenradius von Ce^{3+} metastabil. C- $\text{Ce}_2\text{O}_{3+\delta}$ wird durch den Einbau kleinerer Ce^{4+} -Kationen stabilisiert.^[202] Bei höheren Temperaturen sind die nicht-stöchiometrischen Phasen C- $\text{Ce}_2\text{O}_{3+\delta}$ und α - $\text{CeO}_{2-\delta}$ stabiler als andere Phasen.

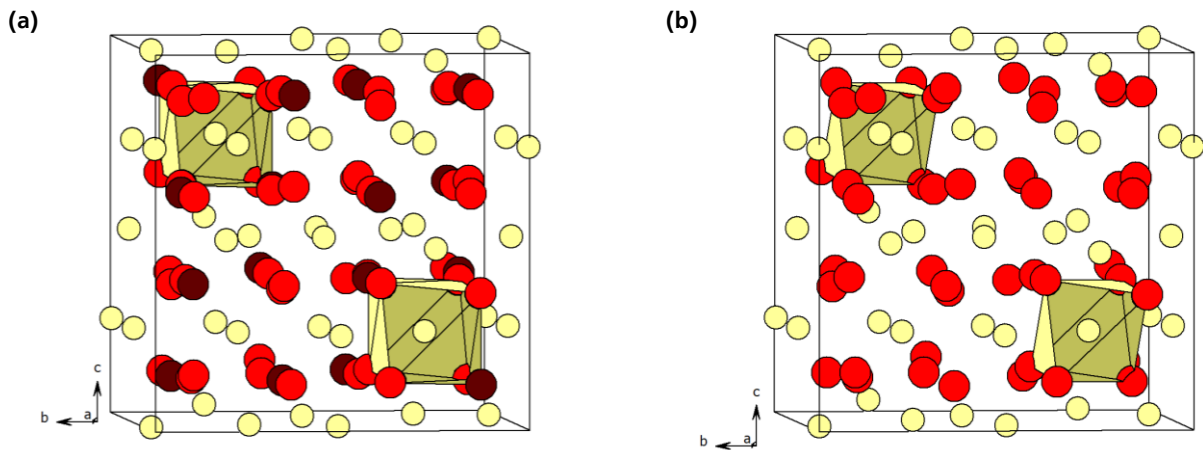


Abbildung 18: Kristallstrukturen von (a) C- $\text{Ce}_2\text{O}_{3+\delta}$ ^[180] und (b) C- Ce_2O_3 ^[201] (rot: Sauerstoffatome, dunkelrot: Sauerstoffatome (unterbesetzte Position), gelb: Ceratome. Zur Veranschaulichung der Koordination der Ceratome sind beispielhaft Koordinationspolyeder eingezeichnet.

Ce_2O_3 kristallisiert wie La_2O_3 und Pr_2O_3 im trigonalen A-Typ der Lanthanoide in der Raumgruppe $P\bar{3}m1$ (Abbildung 19).

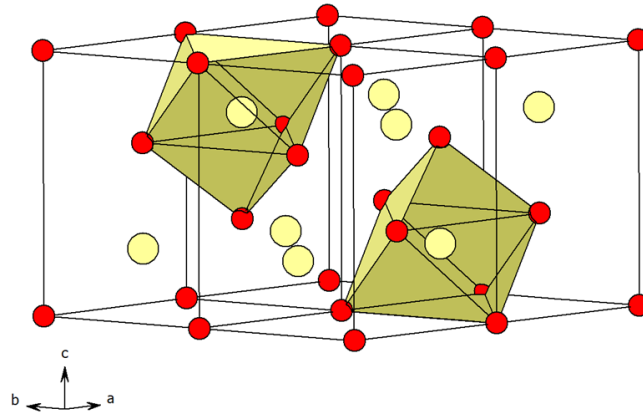


Abbildung 19: Kristallstruktur von A-Ce₂O₃ (rot: Sauerstoffatome, gelb: Ceratome.)^[173] Zur Veranschaulichung der Koordination der Ceratome sind beispielhaft Koordinationspolyeder eingezeichnet.

Ce₂O₃ oxidiert an Luft bereits bei Raumtemperatur langsam zu CeO₂.^[208] Es wurde außerdem beobachtet, dass sich Ce₂O₃ auch in inerter Atmosphäre zu CeO_{2,δ} umwandelt.^[208] Ist Ce₂O₃ komplett frei von Ce⁴⁺, weist es eine goldgelbe Farbe auf.^[209] Andernfalls ist die Substanz oliv-grün.^[210]

Herkömmlich wird Ce₂O₃ durch Reduktion von CeO₂ mit H₂ bei 1400 °C hergestellt.^[211–213] Eine andere Methode ist die Reduktion mit Kohlenstoff bei 1250 °C. Bei dieser Methode lassen sich Verunreinigungen durch Spuren von Kohlenstoff nicht vermeiden.^[209] Eine weitere Möglichkeit für die Darstellung von Ce₂O₃ ist die Reduktion von CeO₂ mit elementarem Cer. Dafür wird CeO₂-Pulver mit metallischem Cer in einen Tantal-Tiegel gegeben und dieser mit dem Lichtbogen verschmolzen. Im Hochfrequenzinduktionsofen wird das Gemisch bei 1500 °C gemäß Gleichung 15 zur Reaktion gebracht.^[214–216]



Industriell wird CeO₂ durch Kalzinieren von Ceroxalat oder Cerhydroxid hergestellt.^[11] Durch die Reaktionsparameter Temperatur und Sauerstoffpartialdruck, kann die Anzahl der Sauerstoffleerstellen kontrolliert werden.^[217] Pulverförmiges CeO_{2,δ} ist farblos und kann eine leicht gelbe Färbung aufweisen. Diese Färbung ist auf den *charge transfer-Übergang* zwischen Ce(IV) und Ce(III) zurückzuführen.^[217,218]

Ceroxid findet in zahlreichen Feldern Anwendung.^[11] Eigenschaften, die Ceroxid für die Applikation besonders interessant machen, sind die besonderen Redox-Eigenschaften (einfacher Wechsel zwischen Ce³⁺ und Ce⁴⁺) und die damit einhergehende hohe Sauerstoffspeicherkapazität.^[10]

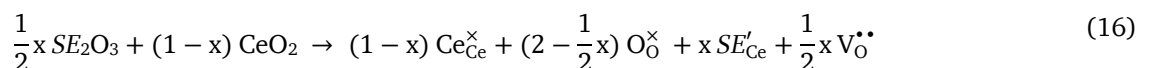
Ein großes Anwendungsfeld, bei dem die einzigartigen Redox-eigenschaften von Ceroxid von großem Nutzen sind, ist die Katalyse.^[11,12] Ceroxid wird entweder selbst als Katalysator oder als nicht-inertes Trägermaterial für Katalysatoren eingesetzt. Ceroxid- und Cer-Mischoxid-Katalysatoren sind für die Katalyse von Oxidationsreaktionen von besonderem Interesse.^[219] Die Sauerstoff-Speicherkapazität gibt an, wie viel Sauerstoff aufgenommen bzw. abgegeben werden kann und korreliert mit der katalytischen Aktivität.^[220] Sie ist eng damit verknüpft, wie einfach Cer zwischen Oxidationsstufen wechseln kann und wird maßgeblich durch die Oberflächenbeschaffenheit beeinflusst.^[221]

Die am weitesten verbreitete katalytische Anwendung von Ceroxid ist der Drei-Wege-Katalysator.^[222] CeO₂ dient außerdem als Trägermaterial für die Oxidation von CO, wie beispielsweise bei der Wassergas-Shift-Reaktion.^[223] Bei der Kohlenwasserstoffreformierung werden Ceroxid-geträgerte Pd-Katalysatoren verwendet.^[224,225] CeO₂ ist außerdem für die Photokatalyse von Interesse.^[226] Aufgrund der breiten Bandlücke von 3,2 bis 3,4 eV können durch die Bestrahlung mit UV-Licht Ladungsträger erzeugt werden.^[11] Einsatzgebiete stellen beispielsweise die Wasserspaltung^[227] oder Behandlung von Abwasser^[228] dar.

Ceroxid bietet außerdem Potenzial für die Anwendung in der Sensorik. CeO₂ kann in Form von dünnen Schichten für die Sauerstoffdetektion mittels Widerstandsmessungen eingesetzt werden.^[229,230] Dabei wird ausgenutzt, dass die elektrische Leitfähigkeit abhängig vom Sauerstoffpartialdruck und der Temperatur ist.^[231] Ceroxid kann außerdem zur Detektion von Alkohol in der Gasphase genutzt werden.^[232] Darüber hinaus wird pulverförmiges Ceroxid als Poliermittel in der Glasbearbeitung und für Präzisionsoptiken eingesetzt.^[233,234] Aktuelle Untersuchungen zeigen außerdem, dass CeO₂-Mischoxide aufgrund der hohen Sauerstoffleitfähigkeit Potenzial für den Einsatz in Festoxid-Brennstoffzellen zeigen.^[191,235–238] CeO₂-Nanopartikel sind sogar für den Einsatz in der Medizin bzw. Biologie interessant.^[239–241] Als Aktivator findet Cer in zahlreichen Leuchtstoffen Anwendung.^[242–244] Cer-dotierter Granat Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺ wird kommerziell in LEDs zur Erzeugung von weißem Licht zu Beleuchtungszwecken eingesetzt.^[245,246]

In den letzten Jahrzehnten sind Nanopartikel und dünne Filme von CeO₂ immer weiter in den Fokus der Forschung gerückt. Für die Herstellung von CeO₂-Nanopartikeln können unter anderem Methoden wie Hydrolyse^[247], Fällung,^[248] thermische Zersetzung,^[249] Sol-Gel-Synthese^[250] oder Hydrothermalsynthese^[247] herangezogen werden. Die Defektbildungsenergien an der Oberfläche unterscheiden sich von denen im Volumenmaterial.^[251] CeO₂-Nanopartikel weisen im Vergleich zum Volumenmaterial eine größere Neigung zur Bildung von Sauerstoffleerstellen auf, welche mit sinkender Partikelgröße zunimmt. Außerdem steigt der Ce³⁺-Anteil.^[252] Daraus resultiert eine hohe Reaktivität der Nanopartikel auch bei niedrigen Temperaturen.^[251] Sehr kleine Ceroxid-Nanopartikel mit Durchmessern im einstelligen nm-Bereich zeigen Photolumineszenz.^[253] Nano-Ceroxid findet in der biomedizinischen Chemie Anwendung, beispielsweise für die anorganische und organische Moleküldetektion.^[254,255] Aufgrund der hohen Anzahl an Sauerstoffdefekten wirkt Nano-Ceroxid in der Physiologie als Radikalfänger.^[256] Es wird außerdem als heterogener Katalysator für die Synthese zahlreicher heterozyklischer Verbindungen für die Medizin eingesetzt.^[257] Nano-Ceroxid wird aufgrund der großen Oberfläche außerdem für die Abwasserreinigung verwendet.^[258]

Bei der Dotierung bzw. Substitution von CeO₂ mit Seltenerdmetallionen SE³⁺ oder anderen Fremdionen besetzen die Substituenten die Ce⁴⁺-Positionen. Beim Einbau von aliovalenten Kationen entstehen aufgrund der Ladungskompensation Sauerstoffleerstellen (Gleichung 16).^[98,259] Eines der beiden trivalenten Kationen SE'_{Ce} und die Sauerstoffleerstelle V_O^{••} bilden Defekt-Assoziate, wie in Gleichung 17 dargestellt.^[260]



Es entsteht eine Verbindung mit der formalen allgemeinen Summenformel Ce_{1-x}SE_xO_{(2-x)/2}. Da die Anzahl der Sauerstoffleerstellen abhängig von den Umgebungsbedingungen variieren kann, wird im Folgenden die

Summenformel $Ce_{1-x}SE_xO_{2-\delta}$ verwendet, wobei δ für die Anzahl der Sauerstoffleerstellen steht. Durch die Substitution mit einem niedervalenten Kation wird die Sauerstoffleitfähigkeit und die Sauerstoff-Speicherfähigkeit erhöht.^[220,261] Untersuchungen mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (*X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) zeigen, dass die Substitution mit Lanthanoiden außerdem zu einer Erhöhung des Ce^{3+} -Gehalts führt.^[262–264] Grund dafür ist die durch die Dotierung veränderte Energie, die für den Ausbau von Oberflächensauerstoff erforderlich ist. Dadurch wird das Reduktionspotenzial von Ce^{4+} zu Ce^{3+} verändert.^[265] Die Menge der entstehenden Ce^{3+} -Ionen hängt von der Art der Substituenten ab und ist für große Substituenten besonders hoch. Durch den Größenunterschied kommt es außerdem zu Spannungen im Gitter und zu einer Veränderung im Elementarzellenvolumen.^[261]

Ceroxid kann als Wirtsgitter für Leuchtstoffe dienen. Lanthanoidionen können in das CeO_2 -Wirtsgitter unter Beibehaltung der Struktur eingebaut werden und finden aufgrund der strahlenden Übergänge der 4f-Elektronen häufig Funktion als Aktivatoren.^[266] $CeO_2:Er^{3+}$ ^[267], $CeO_2:Tb^{3+}$ ^[268], $CeO_2:Eu^{3+}$ ^[269], $CeO_2:Er^{3+}$, $CeO_2:Dy^{3+}$ ^[270] sowie codotierte Oxide, wie $CeO_2:Sm^{3+},Eu^{3+}$ ^[271], $CeO_2:Ho^{3+},Yb^{3+}$ ^[272] und viele weitere, wurden bezüglich der Lumineszenzeigenschaften untersucht. Die Lumineszenzeigenschaften hängen dabei von der Art und Menge der Substitution/Dotierung und der Herstellungsmethode ab.^[273,274]

$CeO_2:Eu^{3+}$ (bzw. $Ce_{1-x}Eu_xO_{2-\delta}$) zeigt eine besonders intensive rote Lumineszenz. Die schmalen Banden im Bereich zwischen 560 und 720 nm resultieren aus intra-4f⁶-Übergängen von Eu^{3+} .^[259,270] Der Leuchtstoff kann sowohl über einen der schmalen intra-4f⁶-Übergänge des Eu^{3+} -Kations (ab ca. 380 nm), als auch über den CT-Übergang, der im Anregungsspektrum eine breite Bande zwischen 230 und 400 nm zeigt, angeregt werden (Abbildung 20). Bei diesem Übergang, bei dem ein Elektron aus dem O-2p⁶-Valenzband in das 4f⁰-Band angeregt wird^[185] und dessen Maximum bei ca. 364 nm liegt, handelt es sich um den O²⁻-Ce⁴⁺-CT des Wirtsgitters. Die CT-Energie variiert stark in Abhängigkeit von der Synthesetemperatur und der Eu^{3+} -Konzentration.^[269,275] Wirtsanregungen liefern aufgrund der Instabilität der CT-Zustands häufig nur schwache Eu^{3+} -Emissionsintensitäten, da eine rasche nicht-radiative Relaxation beobachtet auftritt.^[182,186] Die Relaxation erfolgt teilweise strahlungsfrei und der Energietransfer auf Eu^{3+} ist wenig effektiv.^[98] Ausgehend vom angeregten CT-Zustand findet aufgrund der spektralen Überlappung ein Energietransfer auf die 4f-Orbitale von Eu^{3+} statt.^[271] Es kommt zu einer strahlungslosen Relaxation auf das ⁵D₀-Niveau, von dem es dann durch ⁵D₀→⁷F_J-Übergänge ($J = 0, 1, 2, 3$) zur Emission kommt.^[276]

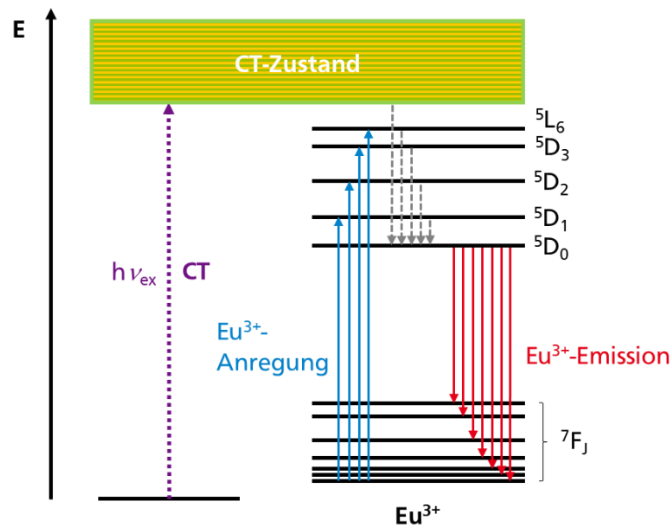


Abbildung 20: Energieniveaudiagramm für CeO₂:Eu³⁺ (schematisch) mit den an der Lumineszenz beteiligten Übergängen (in grau: Schwingungsrelaxation).^[276]

Mit steigendem Eu³⁺-Gehalt nimmt die Anzahl aktiver Zentren und somit die Lumineszenzintensität zu. Ab einer gewissen Aktivator-Konzentration kann es durch konzentrationsbedingtes Quenching zu einer Abnahme der Intensität kommen. Wenn der Abstand zwischen den Aktivator-Ionen sehr gering wird, kommt es zur Relaxation durch einen nicht-radiativen Energietransfer zwischen den Eu³⁺-Ionen.^[277] Es ist abhängig von der Anregungswellenlänge, welche Eu³⁺-Konzentration die intensivste Lumineszenz zeigt. Im Falle von CeO₂:Eu³⁺ wurde Konzentrationsquenching bei sehr unterschiedlichen Eu³⁺-Konzentrationen beobachtet. Es kann zwischen Eu³⁺-Konzentrationen von 1,5 % bis 38 % auftreten.^[269,276,278–280] Mit zunehmender Eu³⁺-Konzentration nimmt außerdem die Zahl der Sauerstoffleerstellen und die Gitterverzerrung aufgrund des großen Ionenradius von Eu³⁺ zu ($r(\text{VIII Ce}^{4+}) = 0,097 \text{ nm}$, $r(\text{VIII Eu}^{3+}) = 0,107 \text{ nm}$). Als Folge wird die Asymmetrie der Eu³⁺-Umgebung erhöht und die relativen Intensitäten der Eu³⁺-Übergänge verändern sich.^[278,281]

Die Lumineszenzeigenschaften lassen sich durch die Synthesebedingungen anpassen. Bei Sol-Gel-Synthesen oder ähnlichen Methoden werden im Allgemeinen mehr Sauerstoffleerstellen generiert als bei der Synthese mittels klassischer Festkörpersynthese.^[282,283] Außerdem verschiebt sich der CT-Übergang mit sinkender Partikelgröße zu größeren Wellenlängen. Die Synthesetemperatur wirkt sich ebenfalls stark auf die Kristallinität und somit die Lumineszenzeigenschaften aus.^[275]

2.4.3 Lanthanoid-Phosphate (La,Ce,Tb)PO₄

Lanthanoid-Phosphate stellen die am häufigsten vorkommende Lanthanoid-Quelle auf der Erde dar und sind neben Bastnäsit das wichtigste Erz zur Gewinnung der Seltenerdmetalle. In der Natur liegen Lanthanoid-Phosphate LnPO₄ hauptsächlich in der Monazitstruktur vor. Sie kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ ($Z = 4$). Die Koordinationszahl des Seltenerdmetallatoms beträgt 9.^[284,285] Die schweren Lanthanoide kommen in der Natur außerdem häufig als Xenotim vor, der im Zircon-Strukturtyp in der tetragonalen Raumgruppe $I4_1/amd$ kristallisiert.^[286,287] LnPO₄-Hydrat tritt in der Rhabdophan-Modifikation auf, die bei niedrigen Temperaturen

gebildet wird. Dieses Mineral kommt in der Natur sehr selten vor.^[288] Durch eine Temperaturbehandlung bei 500 bis 900 °C (abhängig vom Lanthanoid) kann Rhabdophan in Monazit überführt werden.^[289] Bei Normalbedingungen liegt Rhabdophan als Hydrat $LnPO_4 \cdot nH_2O$ vor. In früheren Untersuchungen wurden für Rhabdophan-Hydrat hexagonale bzw. trigonale Strukturmodelle in den Raumgruppen $P6_222$ und $P3_121$ vorgeschlagen.^[285,290] Synchrotrondaten zeigten, dass es sich um eine Struktur in der monoklinen Raumgruppe $C2$ ($Z = 24$) mit geordneten Wassermolekülen handelte. Die Zusammensetzung ergab sich zu $LnPO_4 \cdot 0.667H_2O$ (Abbildung 21a).^[291] Untersuchungen mittels RAMAN-Spektroskopie bestätigen die C_2 -Symmetrie.^[292]

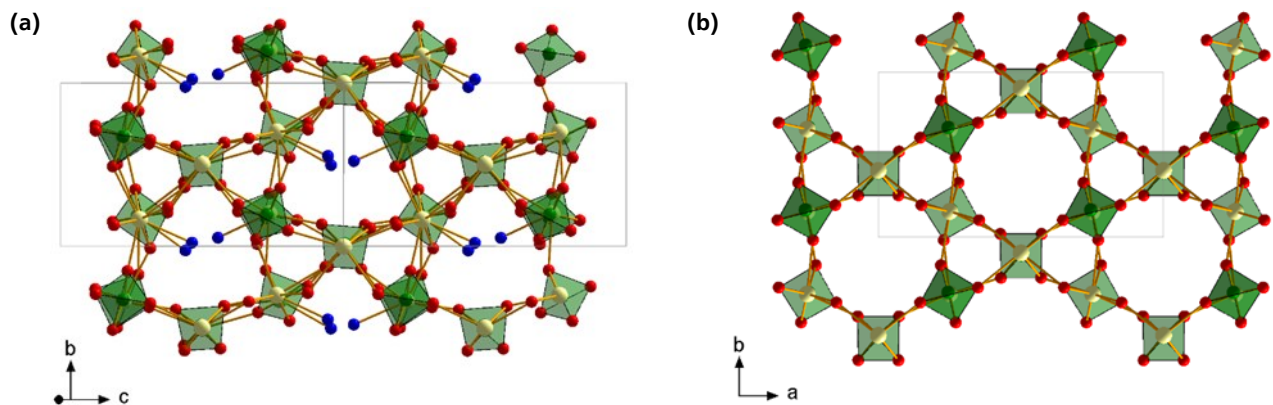


Abbildung 21: Kristallstrukturen von Rhabdophan (a) $LnPO_4 \cdot 0,667H_2O$ ($C2$, $Z = 24$)^[291] und (b) $LnPO_4$ ($C2$, $Z = 6$)^[291] (schwarz: Cer, grün: Phosphor, rot: Sauerstoff, blau: Sauerstoffatom von H_2O).

Es gibt sechs verschiedene Lanthanoid-Atompositionen. Alle Lanthanoidionen sind mit je acht Sauerstoffatomen der Phosphatgruppen umgeben, wobei bei drei der Positionen das Ln^{3+} -Ion außerdem durch ein Sauerstoffatom des Kristallwasser-Moleküls koordiniert ist und sich so eine Koordinationszahl von neun ergibt. Die Phosphatgruppen sind zu Ketten verknüpft, die wiederum Tunnel bilden, in denen Wasser gebunden werden kann.^[291] Die Verbindung dehydratisiert reversibel in zwei Schritten: zwischen 25 und 100 °C und zwischen 150 und 240 °C.^[289] Für die Struktur des Anhydrats wurde ein monoklines Modell in der Raumgruppe $C2$ mit $Z = 6$ vorgeschlagen (Abbildung 21b). In Abbildung 22 sind Ausschnitte aus den Strukturen des Hydrats und des Anhydrats gezeigt, welche die unterschiedlichen Koordinationsumgebungen verdeutlichen. Wasser koordiniert an drei der sechs Positionen der Ln^{3+} -Atome. Die Ln^{3+} -Atome sind im Anhydrat achtfach koordiniert.^[291]

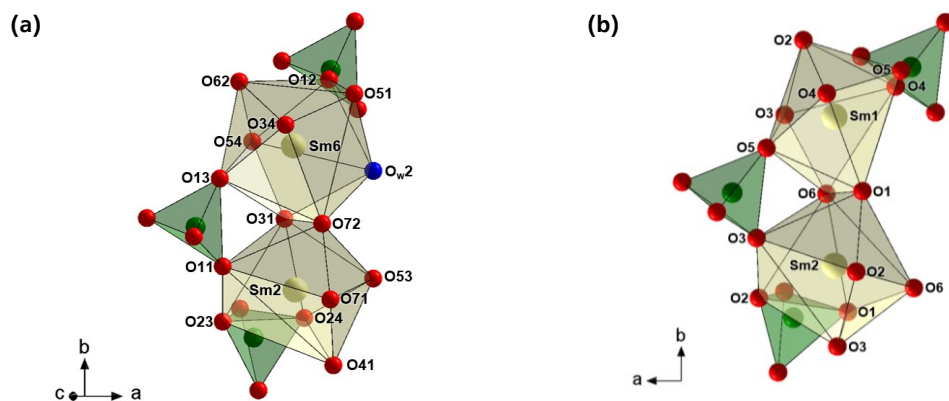


Abbildung 22: Ausschnitt aus der Struktur von (a) $SmPO_4 \cdot 0,667H_2O$ ($C2$, $Z = 24$)^[291] und (b) $SmPO_4$ ($C2$, $Z = 6$)^[291] (gelb: Sm, grün: Phosphor, rot: Sauerstoff, blau: Sauerstoffatom von H_2O).

Lanthanoid-Phosphate lassen sich durch klassische festkörperchemische Synthesemethoden erhalten. In nanoskaliger Form können sie hydrothermal,^[293] mittels Sol-Gel-Synthese^[294,295] oder Fällungsmethoden^[296] hergestellt werden. Hydrothermale Methoden lassen sich darüber hinaus für die Synthese von Hohlkugeln mit einer Größe von wenigen μm heranziehen.^[297,298] Der Einsatz von Templaten ermöglicht die Herstellung von strukturierten Materialien verschiedener Morphologien, wie Nanoröhrchen^[299] oder Hohlkugeln.^[298,300] LaPO_4 bietet in der Krebsbehandlung Potenzial als Trägermaterial für die zielgerichtete Therapie mit α -Strahlung.^[301] Darüber hinaus wurde die Anwendung als Trägermaterial für Platin-Katalysatoren für die Wassergas-Shift-Reaktion untersucht.^[302] Terbium-dotierte Lanthanoid-Phosphate zeigen eine grüne Lumineszenz^[303] Durch eine Cosubstitution mit Ce^{3+} kann die Intensität der Lumineszenz weiter verstärkt werden. In $\text{CePO}_4:\text{Tb}^{3+}$ fungiert Ce^{3+} als Photosensibilisator und absorbiert Strahlung im UV-Bereich effizient durch die Anregung des $4f \rightarrow 5d$ -Übergangs (Abbildung 23).^[304] Ein effizienter Energietransfer ausgehend vom $5d$ -Zustand von Ce^{3+} auf hochenergetische $4f^n$ -Zustände von Tb^{3+} gefolgt von einer raschen inneren Konversion auf das ${}^5\text{D}_4$ - bzw. ${}^5\text{D}_3$ -Niveau sorgt für eine intensive Tb^{3+} -Emission.^[305] Die Lumineszenzintensität ist bei einer Tb-Konzentration von 10 % maximal.^[19,20,306] Ein Teil der Anregungsenergie relaxiert aufgrund der hohen Ce^{3+} -Konzentration durch den Energietransfer zwischen den Ce^{3+} -Ionen strahlungslos. Die Intensität kann durch teilweise Substitution von Ce^{3+} durch La^{3+} erhöht werden.^[22] Lanthan-Cer-Terbiumphosphat $\text{La}_{0,4}\text{Ce}_{0,2}\text{Tb}_{0,2}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ zeigt eine besonders hohe Lumineszenzintensität.^[21,23]

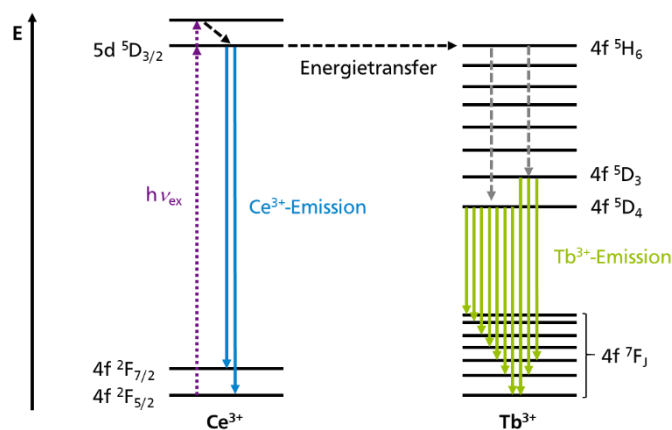


Abbildung 23: Energieniveauschema von $(\text{Ce,Tb})\text{PO}_4$ bzw. $(\text{La,Ce,Tb})\text{PO}_4$ (schematisch) mit den an der Lumineszenz beteiligten Übergängen (in grau: Schwingungsrelaxation).^[304]

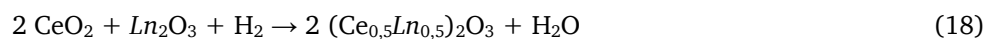
3 Spezieller Teil

3.1 Synthese und Charakterisierung fester Lösungen von Ce_2O_3 mit Ln_2O_3 (mit $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$)

3.1.1 Stand der Literatur

Während Cer(IV)oxid detailliert untersucht ist, gibt es bislang wenig Literatur zu Cer(III)oxid Ce_2O_3 . Dabei handelt es sich um eine luftempfindliche Substanz, die experimentell schwer zugänglich ist und auch unter Luftausschluss mit der Zeit zu Cer(IV)oxid CeO_2 oxidiert.^[307,308] Außerdem ist der Erhalt von reinem Ce_2O_3 , das frei von Ce^{4+} ist, mit den herkömmlichen Methoden schwer realisierbar.^[309] Bei hohen Temperaturen kann die quantitative Umsetzung von Ce^{4+} zu Ce^{3+} mit Wasserstoff nicht erreicht werden.^[309] Die Reaktion von CeO_2 mit Cer liefert phasenreines Ce_2O_3 und eröffnet neue Möglichkeiten für die Untersuchung der oxidationsempfindlichen Verbindung.^[214,215]

Die Mischbarkeit von Cer(IV)oxid mit anderen Lanthanoidoxiden ist gut untersucht.^[190,212,317,318,260,310–316] Mit der Ausnahme des Systems $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ ^[214,215] existiert bislang wenig Literatur zur Mischbarkeit und den Strukturen der festen Lösungen von Cer(III)oxid und anderen Lanthanoid-Sesquioxiden. Für die Untersuchung der Substitutionsreihen wurde CeO_2 mit den Lanthanoid-Sesquioxiden in H_2 bei 1400 °C gemäß Gleichung 18 zur Reaktion gebracht.^[319]



$(\text{Ce}_{0,5}\text{Pr}_{0,5})_2\text{O}_3$ und $(\text{Ce}_{0,5}\text{Nd}_{0,5})_2\text{O}_3$ kristallisieren wie die jeweiligen Endglieder der Substitutionsreihe im trigonalen A-Typ. Die Proben der Zusammensetzungen $(\text{Ce}_{0,5}\text{Ln}_{0,5})_2\text{O}_3$ (für $\text{Ln} = \text{Eu} - \text{Tm}$) kristallisieren im monoklinen B-Typ.^[319] Aus CeO_2 und den Sesquioxiden der schweren Lanthanoide lassen sich durch Erhitzen in Wasserstoff Perowskite erhalten.^[320,321] Die cerhaltigen Perowskite kristallisieren in der verzerrten Perowskit-Struktur in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnma$ und sind isotyp zu GdFeO_3 .^[322] Für CeTmO_3 ist die Perowskitstruktur nur bis 1700 °C stabil und bei höheren Temperaturen wird der B-Typ gebildet.

3.1.2 Synthesen

Ce_2O_3 wurde gemäß Gleichung 19 aus Cer(IV)oxid und elementarem Cer hergestellt.



Zunächst wurde CeO_2 mittels einer Sol-Gel-Synthese in Anlehnung an die Literaturvorschrift von Yang *et al.* synthetisiert.^[8] Dafür wurden $10,091\text{ g}$ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 Äq) mit $8,929\text{ g}$ (2 Äq) Citronensäure versetzt und in ca. 50 mL vollentsalztem (VE) Wasser gelöst und unter Rühren auf 80 °C erwärmt, bis sich ein Gel bildete. Das Gel wurde anschließend bei 250 °C 30 min getrocknet und dann im Korund-Tiegel mit 200 °C/min auf 100 °C erhitzt und sechs Stunden kalziniert.

Es wurden $0,1400\text{ g}$ elementares Cer im Handschuhkasten mit einer Zange in kleine Stücke geschnitten und mit $0,4787\text{ g}$ CeO_2 vermengt. Die Ausgangsstoffe wurden in einen zylinderförmigen Tantal-Tiegel gefüllt und dieser im Lichtbogenofen in Argon gasdicht verschlossen. Die Temperaturbehandlung fand im

Hochfrequenzinduktionsofen unter Schutzgas statt. Es wurde eine Heizrate von 0,5 A/min verwendet und drei Stunden bei 1600 °C erhitzt. Anschließend wurde die Probe durch Herunterregeln der Stromstärke und Ausschalten des Generators rasch abgekühlt. Der Tiegel wurde im Handschuhkasten geöffnet und das Produkt wurde mit Hilfe einer Pinzette von Resten metallischen Cers befreit und in der Achatreibschale innig verrieben.

Praseodym und Terbium bilden die thermodynamisch stabilen gemischtvalenten Oxide Pr_6O_{11} bzw. Tb_4O_7 . Diese wurden reduziert, um Sesquioxide Ln_2O_3 zu erhalten. Dazu wurden die jeweiligen gemischtvalenten Oxide in ein Korundschiffchen gegeben und bei 1000 °C 3 h mit Formiergas (95 % N_2 + 5 % H_2) im Rohrofen behandelt.

Die Substitutionsreihen Ce_2O_3 - Ln_2O_3 wurden durch Festkörpersynthesen aus den Sesquioxiden unter strengem Luftausschluss hergestellt. Dafür wurden die entsprechenden Mengen Ce_2O_3 und Ln_2O_3 (Einwaagen in Tabelle 43, Anhang) im Handschuhkasten abgewogen und in einer Achatreibschale innig verrieben. Das Pulvergemisch wurde dann in einen zylinderförmigen Tantaltiegel gefüllt. Der Tiegel wurde im elektrischen Lichtbogenofen in Argon gasdicht verschlossen. Für die Temperaturbehandlung im Hochfrequenzinduktionsofen wurde eine Heizrate von 0,5 A/min verwendet und dann das Reaktionsgemisch drei Stunden auf 2000 °C gehalten. Die Probe wurde durch Herunterregeln der Stromstärke und Ausschalten des Generators rasch abgekühlt, im Handschuhkasten geöffnet und in einer Achatreibschale innig verrieben.

3.1.3 Röntgenographische Charakterisierung

3.1.3.1 Binäre Oxide

Die Synthese von Ce_2O_3 lieferte ein goldgelbes Pulver. Diese Farbe ist typisch für reines Cer(III)oxid und zeigte, dass eine vollständige Reduktion von CeO_2 stattgefunden hatte. Die RIETVELD-Verfeinerung auf Basis des literaturbekannten Strukturmodells^[173] bestätigte, dass es sich um ein phasenreines Produkt handelte (Abbildung 24).

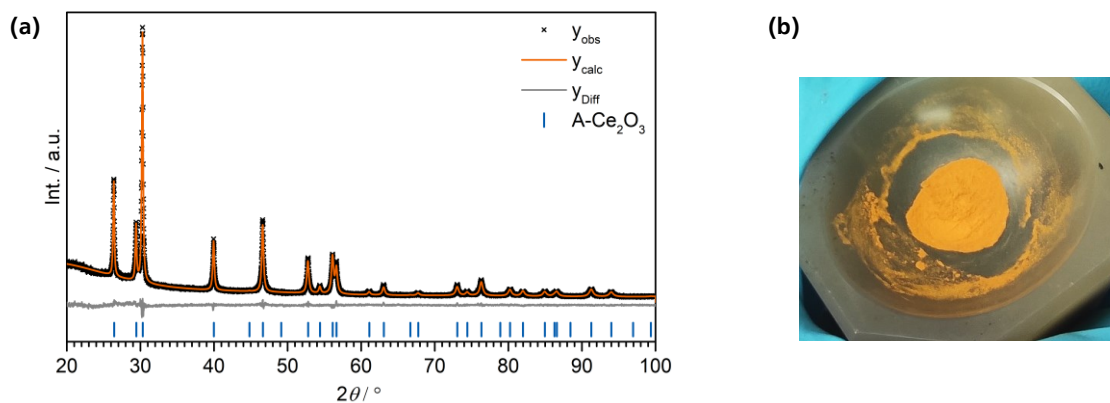


Abbildung 24: (a) Diffraktogramme (schwarz: gemessen, orange: berechnet, grau: Differenz, die Markierungen zeigen die Lagen der Reflexe an) von $\text{A-Ce}_2\text{O}_3$ (ICSD-Nr. der Referenz: 621706)^[173] und (b) fotografische Aufnahme der Probe.

Abbildung 25 zeigt, dass Pr_2O_3 und Tb_2O_3 ebenfalls phasenrein vorlagen. Die Ergebnisse der RIETVELD-Verfeinerungen basierend auf den Strukturmodellen von $\text{A-Ce}_2\text{O}_3$ ^[173], $\text{A-Pr}_2\text{O}_3$ ^[174] und $\text{C-Tb}_2\text{O}_3$ ^[166] sind in Tabelle 3 und Tabelle 4 zusammengefasst.

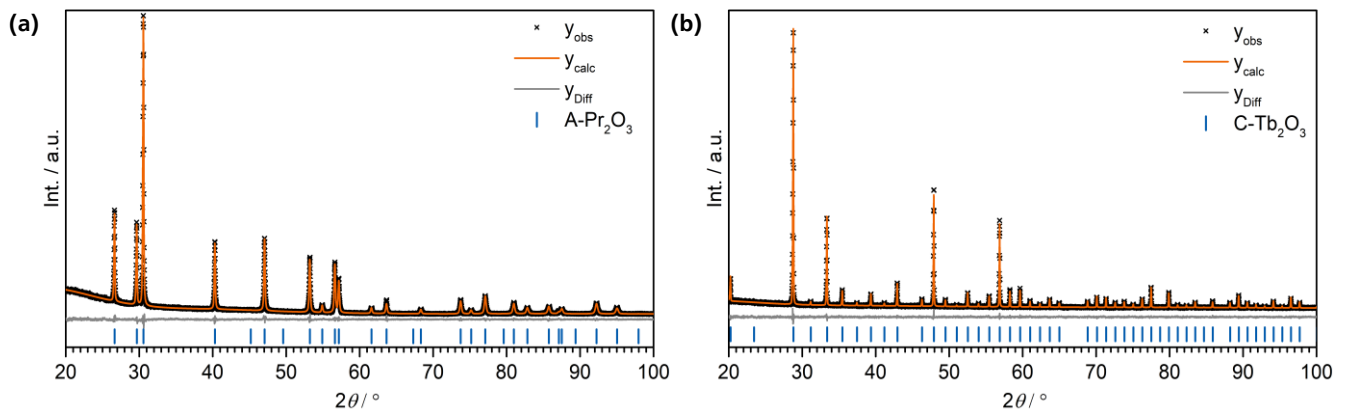


Abbildung 25: Diffraktogramme (schwarz: gemessen, orange: berechnet, grau: Differenz, die Markierungen zeigen die Lagen der Reflexe an) von A-Pr₂O₃ (ICSD-Nr. des Strukturmodells: 61179)^[174] und C-Tb₂O₃ (ICSD-Nr. des Strukturmodells: 647501).^[166]

Tabelle 3: Ergebnisse der Verfeinerungen der Strukturen von A-Ce₂O₃, A-Pr₂O₃ und C-Tb₂O₃.

Summenformel	Ce ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Tb ₂ O ₃
Z	1	1	16
Kristallsystem	trigonal	trigonal	kubisch
Raumgruppe	$P\bar{3}m1$	$P\bar{3}m1$	$Ia\bar{3}$
a / Å	3,89117(9)	3,85839(4)	10,72974(6)
c / Å	6,0610(2)	6,01682(7)	-
V _{EZ} / Å ³	79,476(5)	77,573(2)	1235,29(2)
ρ (berechnet) / g/cm ³	6,8578(4)	7,0601(2)	7,8686(2)
Diffraktometer	STOE Stadi P	STOE Stadi P	STOE Stadi P
λ / Å	1,54060	1,54060	1,54060
Temperatur / K	293(2)	293(2)	293(2)
2θ-Bereich / °	20 - 100	20 - 100	20 - 100
Ordnung der Untergrundfunktion	10	10	10
Zahl gemessener Reflexe	45	43	110
Zahl der Parameter	22	23	22
R _{exp} / %	3,24	2,72	5,32
R _{wp} / %	4,46	4,09	5,52
R _p / %	3,55	3,12	4,31
GOF	1,38	1,50	1,04

Tabelle 4: Atomlagen, Besetzungsfaktoren und Auslenkungsparameter von A-Ce₂O₃, A-Pr₂O₃ und Tb₂O₃.

Verbindung	Atom	WYCKOFF-Symbol	x / a	y / b	z / c	Besetzungsfaktor	B _{eq}
A-Ce ₂ O ₃	Ce1	2d	1/3	2/3	0,2492(7)	1	1,09(3)
	O1	1a	0	0	0	1	1
	O2	2d	1/3	2/3	0,656(1)	1	1
A-Pr ₂ O ₃	Pr1	2d	1/3	2/3	0,2471(5)	1	1,05(2)
	O1	1a	2/3	1/3	0,3542(8)	1	1,5(2)
	O2	2d	0	0	0	1	1,8 (3)
C-Tb ₂ O ₃	Tb1	8b	1/4	1/4	1/4	1	0,87(6)
	Tb2	24d	-0,03157(9)	0	1/4	1	1,03(4)
	O1	48e	0,3900(9)	0,1524(9)	0,380(1)	1	0,7(2)

3.1.3.2 Bildung von Ce_2O_3

Um die Reaktion von Cer(IV)oxid mit elementarem Cer zu Cer(III)oxid näher zu untersuchen, wurden die Ausgangsstoffe in einer Quarzkapillare erhitzt und die entstehenden Phasen zeitlich mittels Hochtemperaturdiffraktometrie analysiert. Dafür wurde ein Äquivalent Cer-Pulver mit einer Partikelgröße $< 250 \mu\text{m}$ mit drei Äquivalenten CeO_2 vermischt. Das Gemisch wurde in eine Quarzglas­kapillare mit einem Durchmesser von 0,3 mm gefüllt und die Kapillare gasdicht verschlossen. Die Kapillare wurde in den Ofen auf dem Diffraktometer platziert und mit $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ bis zu einer Temperatur von $800 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt, wobei in Schritten von 50 bzw. $100 \text{ }^\circ\text{C}$ bei gleichbleibender Temperatur Diffraktogramme aufgezeichnet wurden. In Abbildung 26 und Abbildung 27 sind die gemessenen Diffraktogramme mit den Beugungsdaten der Referenzstrukturen gezeigt.

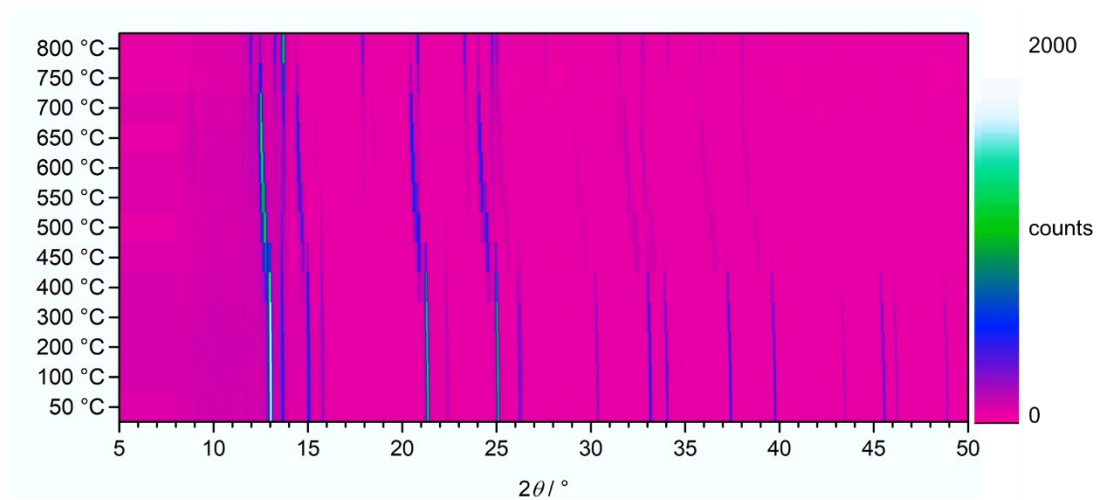


Abbildung 26: Röntgenpulverdiffraktometrische Hochtemperaturmessung der Mischung bzw. der Reaktionsprodukte von CeO_2 und Cer in einer Quarzkapillare zwischen 50 und $800 \text{ }^\circ\text{C}$.

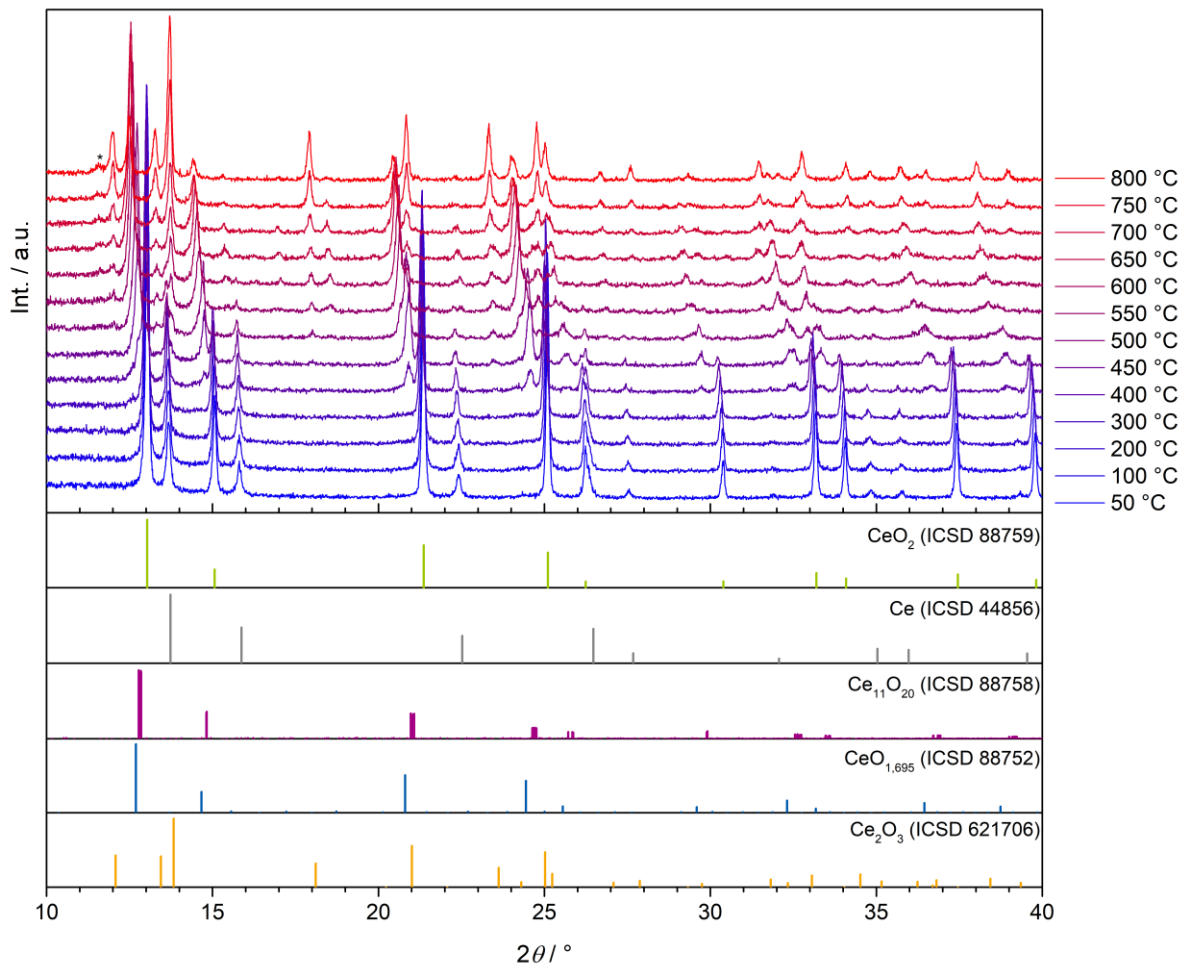


Abbildung 27: Diffraktogramme der Mischung bzw. der Reaktionsprodukte von CeO₂ und Ce bei verschiedenen Temperaturen mit den Referenzdiffraktogrammen von CeO₂^[180], Ce^[323], Ce₁₁O₂₀^[180] (entspricht δ-CeO_{2-δ}), CeO_{1,695} (entspricht C-Ce₂O_{3+δ})^[180] und A-Ce₂O₃^[173] Mit (*) markiert: Nebenphase Ce₂Si₂O₇ (ICSD 78379).^[324]

Während der Temperaturbehandlung war das Auftreten von fünf Phasen zu beobachten. Zu Beginn liegen kubisches CeO₂ und Ce in der γ-Phase (Raumgruppe $Fm\bar{3}m$) vor, das bei Raumtemperatur bis 726 °C stabil ist.^[325] Es kam zur Bildung von Zwischenprodukten. Ab 400 °C entstand eine Phase, die sich dem Referenzdiffraktogramm von Ce₁₁O₂₀ zuordnen ließ.^[180,206] Hierbei handelte es sich um die δ-Phase (Abbildung 17), die in der trigonalen Raumgruppe $P\bar{1}$ kristallisiert, die sich durch Verzerrung der CeO₂-Fluoritstruktur erhalten lässt.^[180] Diese Phase wird im Folgenden als δ-CeO_{2-δ} bezeichnet. Anhand der RIETVELD-Verfeinerung (Tabelle 5, Abbildung 28a) ist zu erkennen, dass sich das Diffraktogramm bei 500 °C unter Annahme des Vorhandenseins dieser Phase zufriedenstellend anpassen ließ. Die untypischen Reflexprofile, die durch die Überlagerung mehrerer Reflexe zustande kommen, zeigen, dass es sich nicht um kubisches CeO₂ handelte. Bei 600 °C hatte sich die δ-Phase vollständig umgesetzt. Es entstand CeO_{1,695}, dessen Diffraktogramm sich mit einem Strukturmodell in der Raumgruppe $Ia\bar{3}$ anpassen ließ. Diese Phase ähnelt dem C-Typ der Lanthanoid-Sesquioxide^[180] und kann durch die Summenformel C-Ce₂O_{3+δ} beschrieben werden. Die Überstrukturreflexe (beispielsweise bei 14,42° und 17,05° 2θ in Abbildung 28b) zeigen, dass der Bixbyit-Typ und nicht der Fluorit-Typ vorlag.

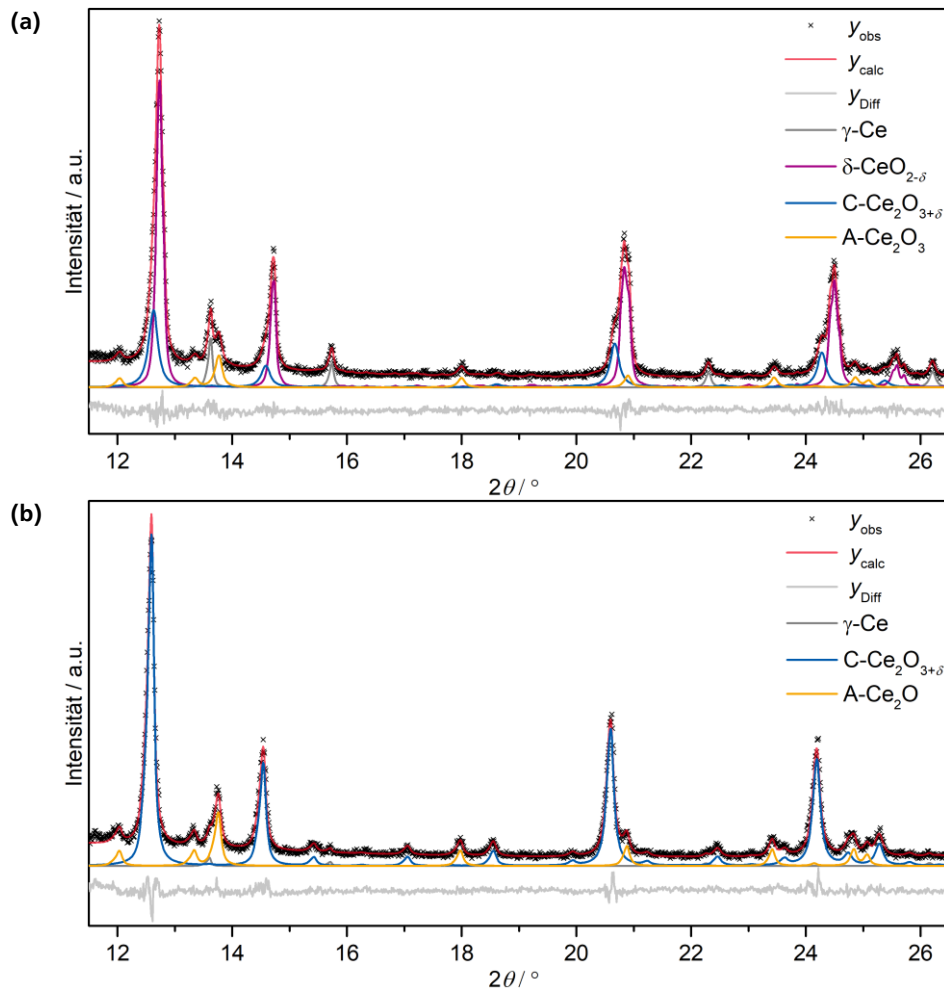


Abbildung 28: Diffraktogramme (schwarz: gemessen, rot: berechnet, grau: Differenz) der Produkte der Reaktion von CeO_2 mit Cer bei (a) 500 °C und (b) 600 °C ; darunter (lila, gelb, blau, dunkelgrau) die berechneten Strukturen der Vergleichssubstanzen.

Tabelle 5: Ergebnisse der Verfeinerungen der Strukturen der Produkte der Reaktion von CeO_2 mit Cer bei 500 und 600 °C . Es wurden lediglich die Atompositionen der Ceratome der Hauptphasen verfeinert. Die Auslenkungsparameter wurden gemeinsam verfeinert.

Temperatur	500 °C	600 °C
$\lambda / \text{Å}$	0,7093	0,7093
2θ -Bereich / °	8 - 50	8 - 50
Ordnung der Untergrundfunktion	7	7
Zahl der Parameter	31	24
Phasen	5,5(2) % $\text{Ce}^{[323]}$ 59,2(7) % $\delta\text{-CeO}_{2-\delta}^{[180]}$ 25,7(7) % $\text{C-Ce}_2\text{O}_{3+\delta}^{[180]}$ 9,6(3) % $\text{A-Ce}_2\text{O}_3^{[173]}$	1(2) % $\text{Ce}^{[323]}$ 81,8(4) % $\text{C-Ce}_2\text{O}_{3+\delta}^{[180]}$ 17,2(4) % $\text{A-Ce}_2\text{O}_3^{[173]}$
$R_{\text{exp}} / \%$	12,06	11,85
$R_{\text{wp}} / \%$	12,60	12,46
$R_p / \%$	9,45	9,70
GOF	1,04	1,05

In Tabelle 6 (und Anhang, Tabelle 44) sind die Ergebnisse der Verfeinerung aufgeführt und in Abbildung 29a sind die Phasenanteile der Reaktionsprodukte in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Die Reaktion zwischen CeO_2 und Cer begann bereits bei $400\text{ }^\circ\text{C}$. Die Entstehung von A- Ce_2O_3 war ab $400\text{ }^\circ\text{C}$ zu beobachten. Die Konzentration von C- $\text{Ce}_2\text{O}_{3+\delta}$ sank ab $650\text{ }^\circ\text{C}$ zugunsten der Bildung von A- Ce_2O_3 . Oberhalb dieser Temperatur lag neben C- $\text{Ce}_2\text{O}_{3+\delta}$ lediglich A- Ce_2O_3 vor. Die Konzentration an A- Ce_2O_3 nahm mit steigender Temperatur stetig zu, während die C- $\text{Ce}_2\text{O}_{3+\delta}$ -Konzentration sank. Es kam nicht zu einer vollständigen Umsetzung zu A- Ce_2O_3 . Tabelle 7 liefert eine Übersicht zu den gebildeten Phasen. Ein kleiner Reflex bei $11,57^\circ 2\theta$ zeigt, dass die Quarzkapillare nicht vollständig inert war und mit Cer zu $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ reagiert hat.^[324]

Tabelle 6: Phasenanteile und Elementarzellenvolumina (bezogen auf ein Ceratom in der Elementarzelle) der Mischung bzw. der Reaktionsprodukte von CeO_2 und Cer während der HT-Diffraktometrie.

$T / ^\circ\text{C}$	CeO_2		Ce		$\delta\text{-CeO}_{2-\delta}$		C- $\text{Ce}_2\text{O}_{3+\delta}$		A- Ce_2O_3	
	A / gew.-% %	V/Ce-At. / \AA^3	A / gew.-% %	V/Ce-At. / \AA^3	A / gew.-% %	V/Ce-At. / \AA^3	A / gew.-% %	V/Ce-At. / \AA^3	A / gew.-% %	V/Ce-At. / \AA^3
50	85,2(4)	79,72(1)	14,8(4)	69,11(4)	-	-	-	-	-	-
100	85,4(4)	79,82(1)	14,6(4)	69,17(2)	-	-	-	-	-	-
200	85,9(4)	80,05(3)	14,2(4)	69,38(1)	-	-	-	-	-	-
300	84,6(5)	80,39(1)	13,1(4)	69,64(1)	2,3(2)	-	-	-	-	-
400	61,4(9)	80,73(1)	10,6(3)	69,86(2)	24,9(7)	77,83(7)	-	-	3,1(3)	-
450	23,5(4)	80,88(1)	8,7(2)	69,97(2)	61,9(5)	77,98(7)	-	-	6,0(3)	-
500	-	-	5,5(2)	70,13(2)	59,2(7)	78,48(2)	25,7(7)	87,86(3)	9,6(3)	81,37(4)
550	-	-	2,6(2)	70,43(3)	28,4(7)	79,24(4)	55,0(7)	88,36(2)	14,0(4)	81,53(4)
600	-	-	1,0(2)	70,51(8)	-	-	81,8(4)	88,87(1)	17,2(4)	81,70(3)
650	-	-	-	-	-	-	79,3(4)	89,72(1)	20,7(4)	81,91(3)
700	-	-	-	-	-	-	66,4(4)	90,27(1)	33,6(4)	82,08(1)
750	-	-	-	-	-	-	35,2(4)	90,64(2)	64,9(4)	82,20(1)
800	-	-	-	-	-	-	12,1(3)	90,94(2)	87,9(3)	82,34(1)

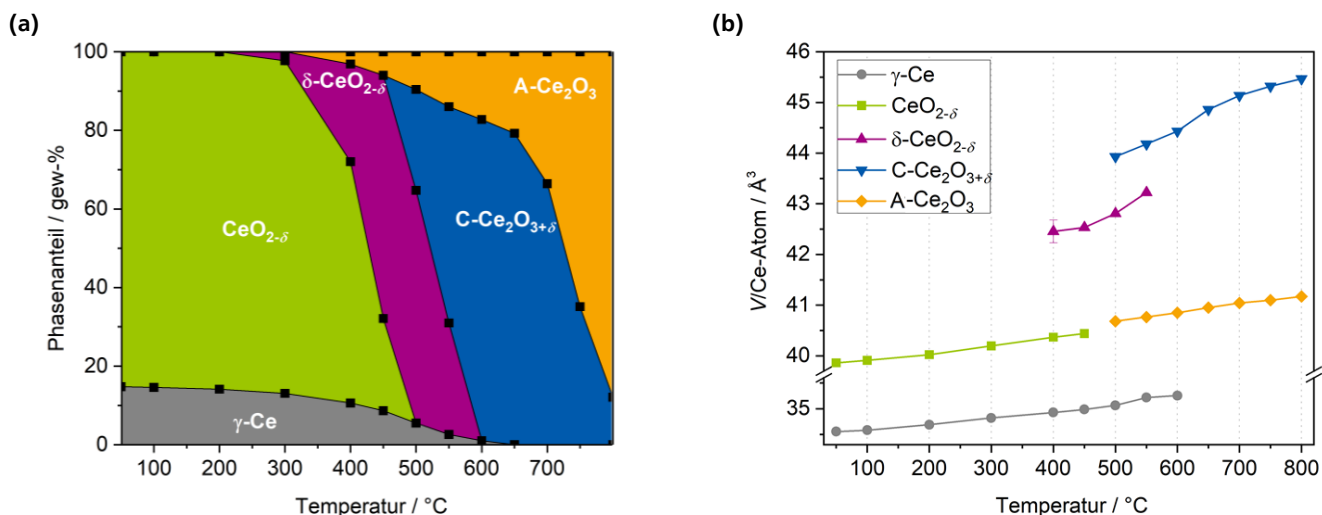


Abbildung 29: (a) Phasenanteile und (b) Elementarzellenvolumina (bezogen auf ein Ceratom in der Elementarzelle) der Mischung bzw. der Reaktionsprodukte von CeO_2 und Cer während der HT-Diffraktometrie.

In Abbildung 29b sind die Volumina der Elementarzellen der Phasen gezeigt. Die Volumina sind zu Normierungszwecken auf hypothetische Elementarzellen mit einem Ceratom bezogen. Alle Verbindungen zeigten wie erwartet thermische Expansion. Darüber hinaus zeigten einige Verbindungen eine Expansion, die über die thermische Expansion hinausging: C-Ce₂O_{3+δ}, γ-Ce (ab 450 °C) und δ-CeO_{2-δ}. γ-Ce zeigte ab 450 °C eine nichtlineare Zunahme des Elementarzellenvolumens. In der Literatur wird beschrieben, dass bei erhöhten Temperaturen ab ca. 350 °C Sauerstoff kann in das Cer-Gitter Sauerstoff eingebaut werden.^[326] Die Menge an Sauerstoff, die eingebaut werden kann, hängt von der Temperatur und der Modifikation ab und beträgt maximal 0,55 %. Dabei besetzen O²⁻-Ionen oktaedrisch koordinierte Zwischengitterplätze.^[202] C-Ce₂O_{3+δ} und δ-CeO_{2-δ} wiesen ebenfalls starke Expansion auf. Dies ist vermutlich auf den Einbau der Ce³⁺-Ionen aufgrund der Reduktion durch Cer zurückzuführen. Beide Phasen sind über einen breiten Zusammensetzungsbereich stabil. Bei dem Ausgangsstoff α-CeO₂ wäre ebenfalls eine Expansion durch den Einbau von Ce³⁺ denkbar.^[326] Bei der Reduktion von CeO₂ zu Ce₂O₃ durch reduktive Gase wird in der Literatur ebenfalls die Bildung von Zwischenphasen, wie C-Ce₂O_{3+δ} beschrieben.^[192,327]

Tabelle 7: Phasen, die bei der Reaktion von CeO₂ und Ce während der HT-XRD-Messung gebildet wurden.

Phase	Referenz	RG	Lit.	T-Bereich / °C		Beobachtung	Ursache
				von	bis		
α-CeO _{2-δ}	CeO ₂	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	[180]	-	450	-	-
γ-Ce	Ce	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	[323]	-	600	Expansion ab 450 °C	Einbau von O ²⁻
A-Ce ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	<i>P</i> $\bar{3}$ <i>m</i> 1	[173]	400	-	-	-
C-Ce ₂ O _{3+δ}	CeO _{1,68}	<i>Ia</i> $\bar{3}$	[180]	550	-	Nicht-lineare Expansion	Bildung von Ce ³⁺ , O(1)-Position unterbesetzt
δ-CeO _{2-δ}	CeO _{1,714} Ce ₁₁ O ₂₀	<i>R</i> $\bar{3}$ <i>R</i>	[180]	350	550	starke nicht-lineare Expansion	Bildung von Ce ³⁺ und Sauerstoffleerstellen

3.1.3.3 Ce₂O₃-Pr₂O₃ und Ce₂O₃-Nd₂O₃

In Abbildung 30 sind die Diffraktogramme der Produkte der Substitutionsreihe Ce₂O₃-Nd₂O₃ dargestellt. Alle Verbindungen in den ternären Systemen Ce₂O₃-Pr₂O₃ (Diffraktogramme im Anhang, Abbildung 111) und Ce₂O₃-Nd₂O₃ kristallisierten im A-Typ der Lanthanoid-Sesquioxide. Es traten keine weiteren Phasen auf. Es kam zu einer Verschiebung der Reflexe zu größeren Beugungswinkeln mit zunehmender Pr- bzw. Nd-Konzentration. Die ternären Oxide wiesen eine orange-rote Farbe auf.

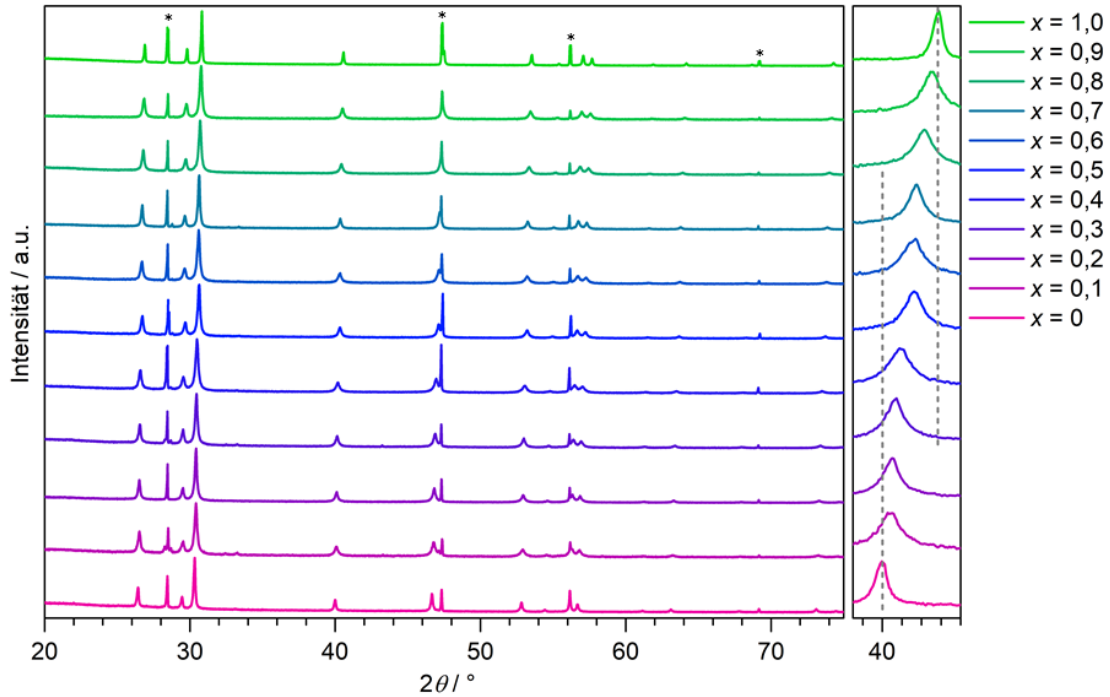


Abbildung 30: Diffraktogramme der Produkte der Substitutionsreihe $(1-x)\text{Ce}_2\text{O}_3-x\text{Nd}_2\text{O}_3$ mit unterschiedlichem Neodymgehalt (Reflexe von Si sind mit „*“ gekennzeichnet).

Mit Hilfe einer PAWLEY-Anpassung wurden die Gitterparameter ermittelt (Anhang, Tabelle 45 und Tabelle 46). Aus der Auftragung der Elementarzellvolumina (Tabelle 8 und Abbildung 31) ist ersichtlich, dass die Elementarzellvolumina mit steigender Pr- bzw. Nd-Konzentration aufgrund der geringeren Ionenradien ($r(\text{VIII}\text{Ce}^{3+}) = 1,143 \text{ \AA}$, $r(\text{VIII}\text{Pr}^{3+}) = 1,126 \text{ \AA}$, $r(\text{VIII}\text{Nd}^{3+}) = 1,109 \text{ \AA}$) linear abnehmen. Diese Beobachtung ist im Einklang mit der VEGARD'schen Regel.

Tabelle 8: Ergebnisse der Verfeinerungen (Phasenanteile *A* und Elementarzellvolumina) der Produkte der Substitutionsreihen $(1-x)\text{Ce}_2\text{O}_3-x\text{Pr}_2\text{O}_3$ und $(1-x)\text{Ce}_2\text{O}_3-x\text{Nd}_2\text{O}_3$.

	$(1-x)\text{Ce}_2\text{O}_3-x\text{Pr}_2\text{O}_3$		$(1-x)\text{Ce}_2\text{O}_3-x\text{Nd}_2\text{O}_3$	
λ / nm	1,54060		1,54060	
Interner Standard	Si		Si	
Phasen	A- $(\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x)_2\text{O}_3$ ($Z = 1$)		A- $(\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x)_2\text{O}_3$ ($Z = 1$)	
<i>x</i>	<i>A</i> / gew.-%	$V_{EZ} / \text{\AA}^3$	<i>A</i> / gew.-%	$V_{EZ} / \text{\AA}^3$
0	100	79,563(17)	100	79,563(17)
0,1	100	79,347(4)	100	79,207(6)
0,2	100	79,134(5)	100	78,779(3)
0,3	100	78,947(4)	100	78,523(3)
0,4	100	78,756(4)	100	78,210(4)
0,5	100	78,548(3)	100	77,849(4)
0,6	100	78,366(2)	100	77,422(3)
0,7	100	78,154(4)	100	77,186(3)
0,8	100	77,943(11)	100	76,905(4)
0,9	100	77,688(12)	100	76,468(4)
1	100	77,510(2)	100	76,101(2)

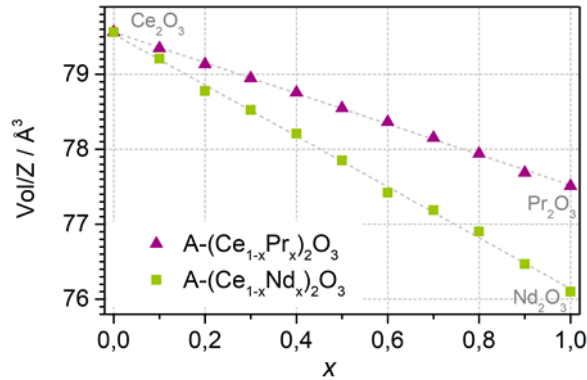


Abbildung 31: Elementarzellvolumina der Produkte der Substitutionsreihen $(1-x)\text{Ce}_2\text{O}_3-x\text{Pr}_2\text{O}_3$ und $(1-x)\text{Ce}_2\text{O}_3-x\text{Nd}_2\text{O}_3$ in Abhängigkeit von der Pr- bzw. Nd-Konzentration.

3.1.3.4 $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$, $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ und $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-Tb}_2\text{O}_3$

Die Diffraktogramme der Produkte der Substitutionsreihe von Ce_2O_3 und Tb_2O_3 sind in Abbildung 32 dargestellt. Ab einer Terbium-Konzentration von 20 % trat zusätzlich zum A-Typ der B-Typ auf, der ab einer Tb-Konzentration von 30 % phasenrein vorlag.

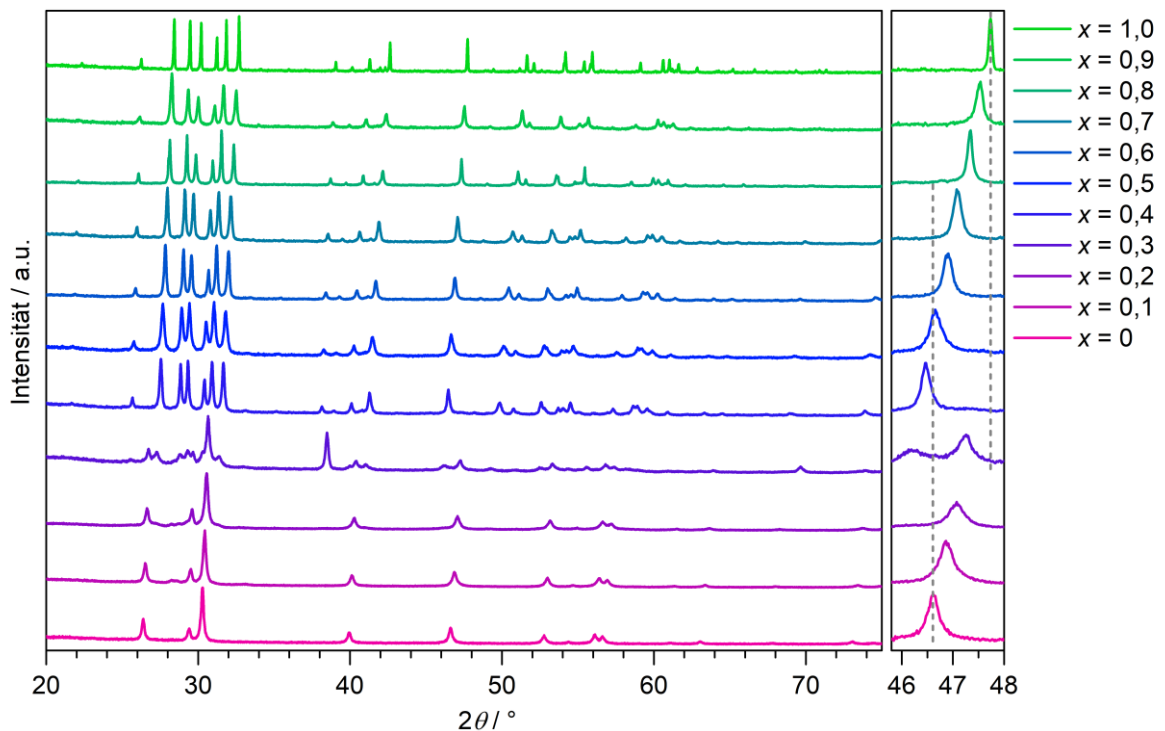


Abbildung 32: Diffraktogramme der Produkte der Substitutionsreihe $(1-x)\text{Ce}_2\text{O}_3-x\text{Tb}_2\text{O}_3$ mit unterschiedlichem Terbium-Gehalt

In Tabelle 9 sind die Ergebnisse der Verfeinerungen der Produkten der Substitutionsreihen $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$ (Anhang, Tabelle 47 und Abbildung 112), $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ (Anhang, Tabelle 48 und Abbildung 113) und $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-Tb}_2\text{O}_3$ (Anhang, Tabelle 49) zusammengefasst und in Abbildung 33 die Elementarzellvolumina und Phasenanteile dargestellt.

Bei allen Systemen kann sowohl die Entstehung von Phasen des A-Typs als auch des B-Typs von $(\text{Ce,Ln})_2\text{O}_3$ beobachtet werden. Es gab Zusammensetzungsbereiche, in denen beide Phasen vorlagen. Die Gitterparameter verhielten sich über den gesamten Zusammensetzungsbereich gemäß der VEGARD'schen Regel.

Tabelle 9: Ergebnisse der Verfeinerungen (Phasenanteile A und Elementarzellvolumina) der Produkte der Substitutionsreihen $(1-x)\text{Ce}_2\text{O}_3-x\text{Sm}_2\text{O}_3$, $(1-x)\text{Ce}_2\text{O}_3-x\text{Gd}_2\text{O}_3$ und $(1-x)\text{Ce}_2\text{O}_3-x\text{Tb}_2\text{O}_3$.

	$(1-x)\text{Ce}_2\text{O}_3-x\text{Sm}_2\text{O}_3$		$(1-x)\text{Ce}_2\text{O}_3-x\text{Gd}_2\text{O}_3$		$(1-x)\text{Ce}_2\text{O}_3-x\text{Tb}_2\text{O}_3$	
λ / nm	1,54060		0,7093		1,54060	
Interner Standard	-		-		-	
Phasen	A-(Ce,Sm) ₂ O ₃ (Z= 1) B-(Ce,Sm) ₂ O ₃ (Z= 6)		A-(Ce,Gd) ₂ O ₃ (Z= 1) B-(Ce,Gd) ₂ O ₃ (Z= 6)		A-(Ce,Tb) ₂ O ₃ (Z= 1) B-(Ce,Tb) ₂ O ₃ (Z= 6)	
A-Typ	A-(Ce,Sm) ₂ O ₃		A-(Ce,Gd) ₂ O ₃		A-(Ce,Tb) ₂ O ₃	
x	A / gew.-%	$V_{EZ} / \text{Å}^3$	A / gew.-%	$V_{EZ} / \text{Å}^3$	A / gew.-%	$V_{EZ} / \text{Å}^3$
0	100	79,56(2)	100	79,56(2)	100	79,56(2)
0,1	100	78,81(1)	100	78,95(4)	100	78,41(1)
0,2	100	78,25(1)	100	78,11(1)	83,7(3)	77,58(1)
0,3	100	77,57(1)	100	77,16(3)	39,5(9)	76,91(2)
0,4	94,8(4)	76,82(1)	10,2(8)	76,64(2)	0	-
0,5	57,4(10)	76,46(2)	0	-	0	-
0,6	32,9(4)	75,97(3)	0	-	0	-
0,7	6,3(2)	75,04(8)	0	-	0	-
0,8	0	-	0	-	0	-
0,9	0	-	0	-	0	-
1	0	-	0	-	0	-
B-Typ	B-(Ce,Sm) ₂ O ₃		B-(Ce,Gd) ₂ O ₃		B-(Ce,Tb) ₂ O ₃	
x	A / gew.-%	$V_{EZ} / Z / \text{Å}^3$	A / gew.-%	$V_{EZ} / Z / \text{Å}^3$	A / gew.-%	$V_{EZ} / Z / \text{Å}^3$
0	0	-	0	-	0,0	-
0,1	0	-	0	-	0,0	-
0,2	0	-	0	-	16,3(2)	78,78(3)
0,3	0	-	0	-	60,5(9)	78,18(4)
0,4	5,2(4)	78,48(2)	89,8(8)	77,81(1)	0	77,09(1)
0,5	42,6(10)	77,67(2)	100	77,00(2)	0	76,13(1)
0,6	67,1(4)	77,12(1)	100	76,08(1)	0	75,08(1)
0,7	93,7(3)	76,47(2)	100	75,15(1)	0	74,10(1)
0,8	100	75,75(1)	100	74,15(1)	0	72,99(1)
0,9	100	75,25(1)	100	73,46(1)	0	72,02(1)
1	100	74,67(1)	100	72,82(2)	0	70,92(1)

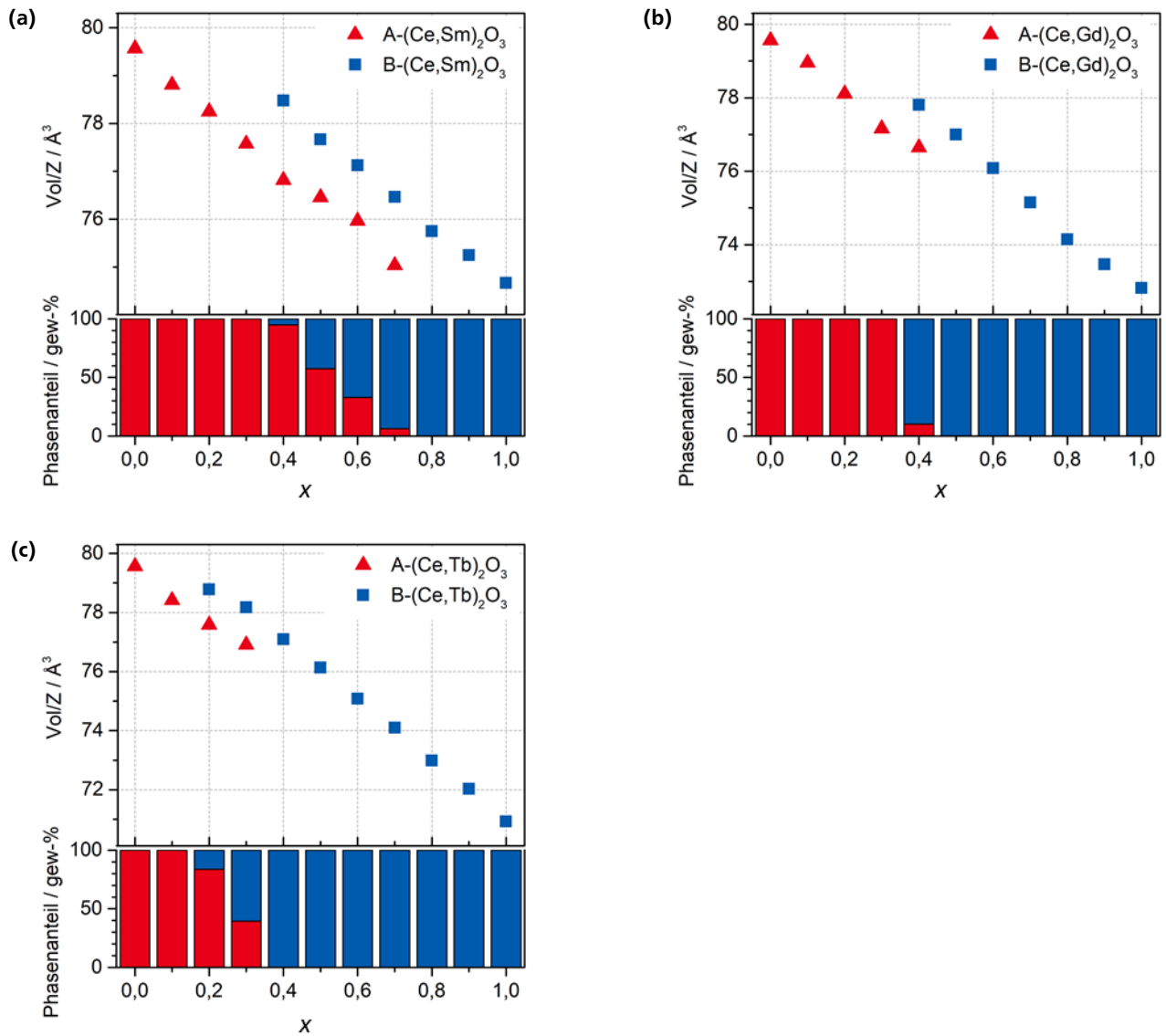


Abbildung 33: Elementarzellvolumina und Phasenteile der Produkte der Substitutionsreihen (a) $(1-x)\text{Ce}_2\text{O}_3-x\text{Sm}_2\text{O}_3$, (b) $(1-x)\text{Ce}_2\text{O}_3-x\text{Gd}_2\text{O}_3$ und (c) $(1-x)\text{Ce}_2\text{O}_3-x\text{Tb}_2\text{O}_3$ in Abhängigkeit von der L_n -Konzentration.

In Abbildung 34 und Tabelle 10 sind die Ergebnisse der RIETVELD-Verfeinerung der Struktur einer Phase der nominellen Zusammensetzung $\text{B}-(\text{Ce}_{0,4}\text{Tb}_{0,6})_2\text{O}_3$ beispielhaft dargestellt. Die Besetzungsfaktoren (Tabelle 11) wurden nicht verfeinert, da der ermittelte Fehler sehr groß war. Die Auslenkungsparameter der Kationen und Anionen wurden jeweils gekoppelt freigegeben.

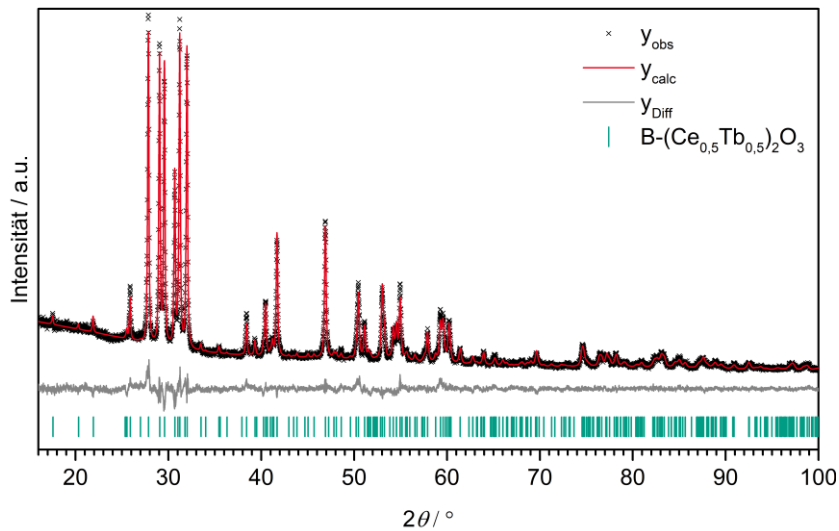


Abbildung 34: Diffraktogramme (schwarz: gemessen, rot: berechnet, grau: Differenz, die Markierungen zeigen die Lagen der Reflexe an) von B-(Ce_{0,5}Tb_{0,5})₂O₃ (Zusammensetzung gemäß Einwaage); basierend auf dem Strukturmodell von B-Sm₂O₃ (ICSD: 202903).^[328]

Tabelle 10: Ergebnisse der Verfeinerung der Struktur von B-(Ce_{0,5}Tb_{0,5})₂O₃ (Summenformel gemäß Einwaage).

Nominelle Summenformel	(Ce _{0,5} Tb _{0,5}) ₂ O ₃	Nominelle Summenformel	(Ce _{0,5} Tb _{0,5}) ₂ O ₃
Z	6	λ / Å	1,54060
Kristallsystem	monoklin	Temperatur / K	293(2)
Raumgruppe	C ₂ /m	2θ-Bereich / °	15 - 100
a / Å	14,2816(4)	Ordnung der Untergrundfunktion	10
b / Å	3,6142(1)	Zahl gemessener Reflexe	300
c / Å	8,8760(3)	Zahl der Parameter	37
β	100,483(2)	R _{exp} / %	3,05
V _{EZ} / Å ³	450,51(3)	R _{wp} / %	5,29
ρ (berechnet) / g/cm ³	7,7581(4)	R _p / %	4,21
Diffraktometer	STOE Stadi P	GOF	1,73

Tabelle 11: Atomlagen, Auslenkungsparameter und Besetzungsfaktoren der Struktur von B-(Ce_{0,5}Tb_{0,5})₂O₃ (Summenformel gemäß Einwaage).

Atom	Wyckoff-Symbol	x / a	y / b	z / c	Besetzungsfaktor	B _{eq}
Tb1	4i	0,1378(4)	1/2	0,4894(4)	0,5	1,67(6)
Tb2	4i	0,1898(4)	1/2	0,1391(5)	0,5	1,67(6)
Tb3	4i	0,4673(4)	1/2	0,1865(6)	0,5	1,67(6)
Ce1	4i	0,1378(4)	1/2	0,4894(4)	0,5	1,67(6)
Ce2	4i	0,1898(4)	1/2	0,1391(5)	0,5	1,67(6)
Ce3	4i	0,4673(4)	1/2	0,1865(6)	0,5	1,67(6)
O1	4i	0,132(2)	0	0,370(4)	1	3,4(4)
O2	4i	0,359(3)	1/2	0,023(4)	1	3,4(4)
O3	4i	0,273(2)	1/2	0,372(4)	1	3,4(4)
O4	4i	0,467(3)	0	0,368(3)	1	3,4(4)
O5	2b	0	1/2	0	1	3,4(4)

3.1.3.5 Ce₂O₃-Eu₂O₃

Die Reaktion der binären Oxide Ce₂O₃ und Eu₂O₃ im Tantal-Tiegel führte nicht zu phasenreinen Produkten. In Abbildung 35 sind beispielhaft die Diffraktogramme der Synthesversuche mit einem Substitutionsgrad von 40 % und 80 % Europium gezeigt. Die Produkte enthielten jeweils zwei gemischte Ce/Eu-Oxide in unterschiedlichen Phasenanteilen (Tabelle 12).

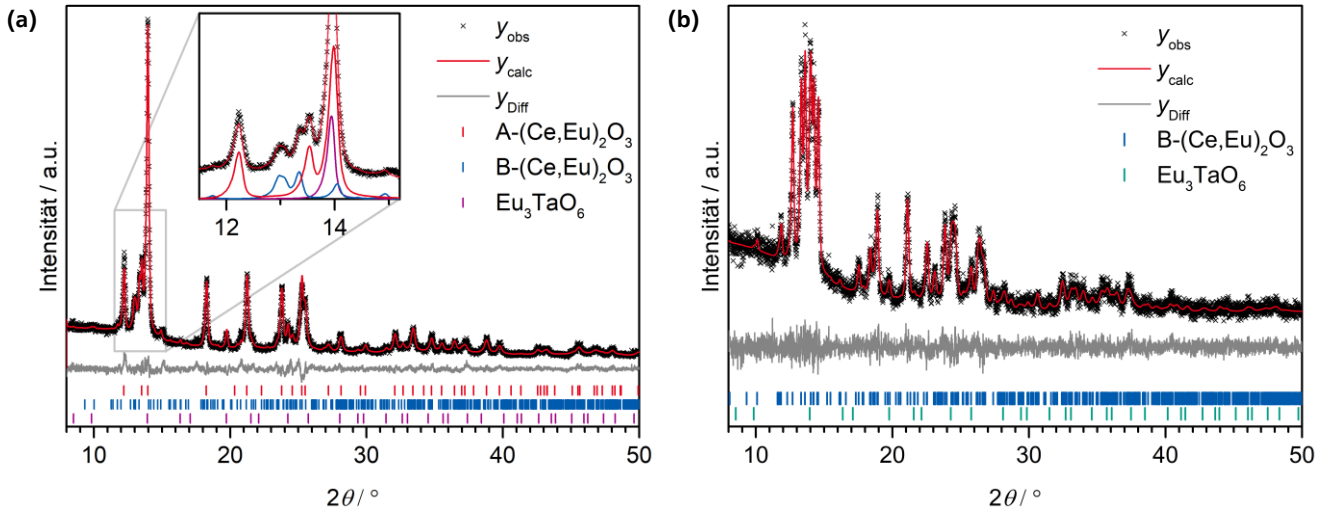
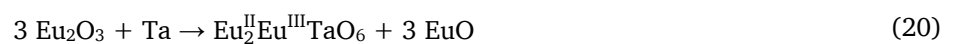


Abbildung 35: Diffraktogramme (schwarz: gemessen, rot: berechnet, grau: Differenz, die Markierungen zeigen die Lagen der Reflexe an) der Produkte der Umsetzung von Ce₂O₃ und Eu₂O₃, (a) 40 % Eu-Einwaage, (b) 80 % Eu-Einwaage basierend auf den Strukturmodellen von A-Ce₂O₃ (ICSD: 621706),^[173] B-Eu₂O₃ (ICSD: 8056)^[329] und Eu₃TaO₆ (ICSD: 4148).^[330]

Tabelle 12: Ergebnisse der Verfeinerungen (Phasenanteile A und Elementarzellvolumina) der Produkte der Umsetzungen von Ce₂O₃ und Eu₂O₃.

Edukte Ce ₂ O ₃ :Eu ₂ O ₃	Produkte					
	A-(Ce,Eu) ₂ O ₃		B-(Ce,Eu) ₂ O ₃		Eu ₃ TaO ₆	
	A / gew.-%	V _{EZ} / Å ³	A / gew.-%	V _{EZ} / Å ³	A / gew.-%	V _{EZ} / Å ³
0,6:0,4	45(4)	77,41(2)	37(4)	447,0(4)	18(2)	567,4(3)
0,2:0,8	–	–	91(2)	449,1(2)	8(2)	564,1(6)

Bei beiden Proben ist als Nebenphase ein Europiumtantalat entstanden (Tabelle 12). Eu₂O₃ reagierte demnach gemäß Gleichung 20 mit dem Tantal des Tiegels zu Eu₃TaO₆.



EuO konnte in den Diffraktogrammen nicht identifiziert werden. Die Verwendung eines BN-Innentiegels schützte zwar vor der Entstehung von Tantalaten, führte allerdings zur Entstehung der Hexaboride EuB₆ und CeB₆. Da die Synthese von phasenreinen ternären Europium-Cer-Oxiden mittels Reaktion im Hochfrequenzinduktionsofen nicht gelang, wurde das System Ce₂O₃-Eu₂O₃ nicht weiter untersucht.

3.1.3.6 $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$, $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-Ho}_2\text{O}_3$, $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$ und $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-Tm}_2\text{O}_3$,

In Abbildung 36 sind die Diffraktogramme der Produkte der Umsetzungen von Ce_2O_3 mit Tm_2O_3 dargestellt. Bis zu einem Tm-Gehalt von 50 % lag $(\text{Ce},\text{Ln})_2\text{O}_3$ in der Struktur des A- und/oder B-Typs vor. Ab einer Konzentration von 60 % Tm wurde der C-Typ gebildet, in dem auch die Randphase Tm_2O_3 kristallisiert.

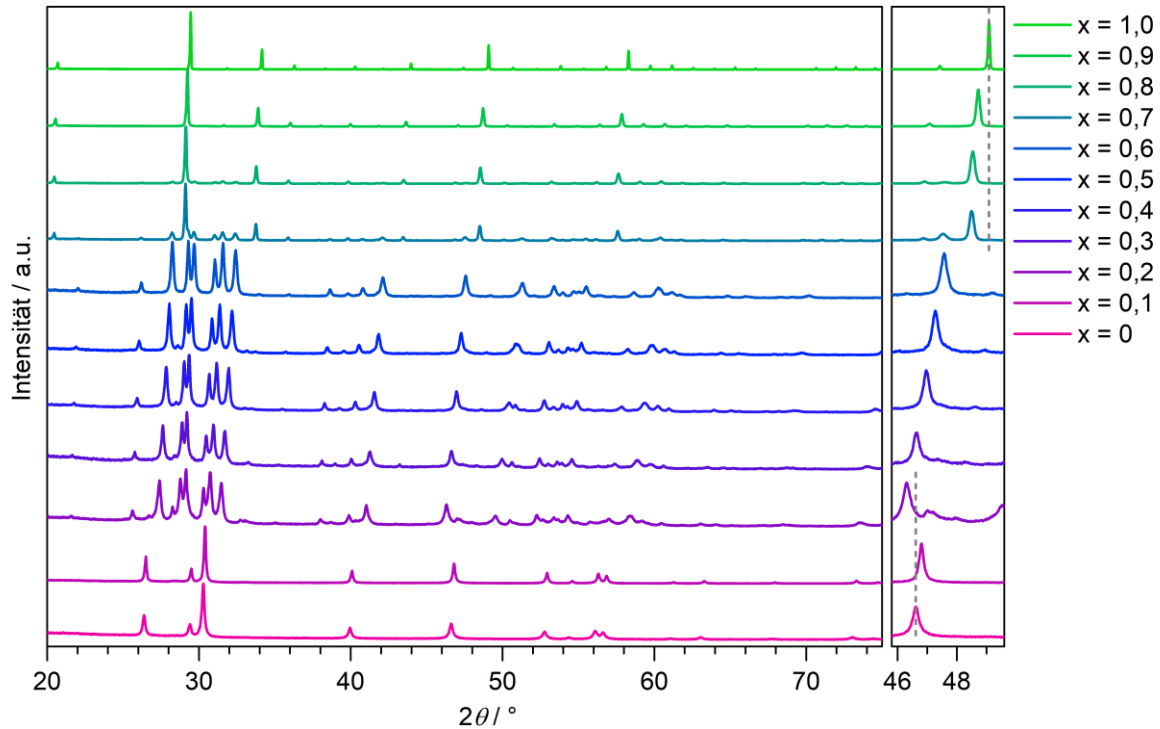


Abbildung 36: Diffraktogramme der Produkte der Substitutionsreihe $(1-x)\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-}x\text{Tm}_2\text{O}_3$ mit unterschiedlichem Thulium-Gehalt.

In Tabelle 13 sind die Parameter zu den röntgenpulverdiffraktometrischen Messungen, sowie Phasenanteile und Elementarzellvolumina der Produkte der Mischungsreihen von Ce_2O_3 mit Dy_2O_3 (Anhang, Abbildung 113 und Tabelle 50), Ho_2O_3 (Anhang, Abbildung 114 und Tabelle 51), Er_2O_3 (Anhang, Abbildung 115 und Tabelle 52) und Tm_2O_3 (Anhang, Abbildung 116 und Tabelle 53) zusammengefasst.

Tabelle 13: Ergebnisse der Verfeinerungen (Phasenanteile *A* und Elementarzellenvolumina) der Produkte der Substitutionsreihen (1-x)Ce₂O₃-xDy₂O₃, (1-x)Ce₂O₃-xHo₂O₃, (1-x)Ce₂O₃-xEr₂O₃ und (1-x)Ce₂O₃-xTm₂O₃.

	(1-x)Ce ₂ O ₃ -xDy ₂ O ₃		(1-x)Ce ₂ O ₃ -xHo ₂ O ₃		(1-x)Ce ₂ O ₃ -xEr ₂ O ₃		1-x)Ce ₂ O ₃ -xTm ₂ O ₃	
λ / nm	0,7093		0,7093		0,7093		1,54060	
Interner Standard	-		-		-		-	
Phasen	A-(Ce,Dy) ₂ O ₃ (Z= 1) B-(Ce,Dy) ₂ O ₃ (Z= 6) C-(Ce,Dy) ₂ O ₃ (Z= 16)		A-(Ce,Ho) ₂ O ₃ (Z= 1) B-(Ce,Ho) ₂ O ₃ (Z= 6) C-(Ce,Ho) ₂ O ₃ (Z= 16)		A-(Ce,Er) ₂ O ₃ (Z= 1) B-(Ce,Er) ₂ O ₃ (Z= 6) C-(Ce,Er) ₂ O ₃ (Z= 16)		A-(Ce,Tm) ₂ O ₃ (Z= 1) B-(Ce,Tm) ₂ O ₃ (Z= 6) C-(Ce,Tm) ₂ O ₃ (Z= 16)	

A-Typ	A-(Ce,Dy) ₂ O ₃		A-(Ce,Ho) ₂ O ₃		A-(Ce,Er) ₂ O ₃		A-(Ce,Tm) ₂ O ₃	
x	A / gew.-%	$V_{EZ} / \text{\AA}^3$	A / gew.-%	A / gew.-%	A / gew.-%	$V_{EZ} / \text{\AA}^3$	A / gew.-%	$V_{EZ} / \text{\AA}^3$
0	100	79,56(2)	100	79,56(2)	100	79,56(2)	100	79,56(2)
0,1	100	78,49(1)	100	78,43(2)	100	78,24(1)	100	78,74(1)
0,2	66,4(3)	77,50(6)	39,9(5)	77,39(2)	22,8(5)	77,19(23)	7,8(2)	76,84(4)
0,3	9,2(5)	76,61(6)	0	-	0	-	0	-
0,4	0	-	0	-	0	-	0	-
0,5	0	-	0	-	0	-	0	-
0,6	0	-	0	-	0	-	0	-
0,7	0	-	0	-	0	-	0	-
0,8	0	-	0	-	0	-	0	-
0,9	0	-	0	-	0	-	0	-
1	0	-	0	-	0	-	0	-

B-Typ	B-(Ce,Dy) ₂ O ₃		B-(Ce,Ho) ₂ O ₃		B-(Ce,Er) ₂ O ₃		B-(Ce,Tm) ₂ O ₃	
x	A / gew.-%	$V_{EZ} / Z / \text{\AA}^3$	A / gew.-%	A / gew.-%	A / gew.-%	$V_{EZ} / Z / \text{\AA}^3$	A / gew.-%	$V_{EZ} / Z / \text{\AA}^3$
0	0	-	0	-	0	-	0	-
0,1	0	-	0	-	0	-	0	-
0,2	33,7(3)	78,85(2)	60,1(5)	78,61(2)	77,2(6)	78,47(2)	92,2(2)	78,24(2)
0,3	90,8(5)	77,86(2)	100	77,55(1)	100,0	77,44(1)	100	76,91(1)
0,4	100	76,55(2)	100	76,38(1)	100	75,92(1)	100	75,38(1)
0,5	100	75,41(1)	100	75,11(1)	100	74,56(1)	100	73,99(1)
0,6	100	74,39(1)	100	73,84(2)	100	73,39(1)	100	72,68(1)
0,7	100	73,30(1)	100	72,47(1)	93,5(2)	71,83(2)	49,0(2)	72,57(1)
0,8	100	72,23(1)	100	71,36(1)	49,5(4)	71,13(2)	17,4(2)	72,48(1)
0,9	100	71,11(1)	12,5(3)	70,41(1)	77,2(6)	78,47(2)	0	-
1	0	-	0	-	0	-	0	-

C-Typ	C-(Ce,Dy) ₂ O ₃		C-(Ce,Ho) ₂ O ₃		C-(Ce,Er) ₂ O ₃		C-(Ce,Tm) ₂ O ₃	
x	A / gew.-%	$V_{EZ} / Z / \text{\AA}^3$	A / gew.-%	A / gew.-%	A / gew.-%	$V_{EZ} / Z / \text{\AA}^3$	A / gew.-%	$V_{EZ} / Z / \text{\AA}^3$
0	0	-	0	-	0	-	0	-
0,1	0	-	0	-	0	-	0	-
0,2	0	-	0	-	0	-	0	-
0,3	0	-	0	-	0	-	0	-
0,4	0	-	0	-	0	-	0	-
0,5	0	-	0	-	0	-	0	-
0,6	0	-	0	-	0	-	0	-
0,7	0	-	0	-	6,5(2)	75,69(3)	51,0(2)	74,28(2)
0,8	0	-	0	-	50,5(4)	75,47(2)	82,6(2)	74,34(2)
0,9	0	-	87,5(3)	74,73(1)	100	74,86(1)	100	73,56(1)
1	100	75,93(1)	100	75,93(1)	100	73,57(1)	100	72,07(1)

In Abbildung 37 sind die Elementarzellvolumina und Phasenanteile der Substitutionsreihen von Ce_2O_3 mit Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 und Tm_2O_3 in Abhängigkeit vom $\text{Ce}_2\text{O}_3:\text{Ln}_2\text{O}_3$ -Verhältnis gezeigt.

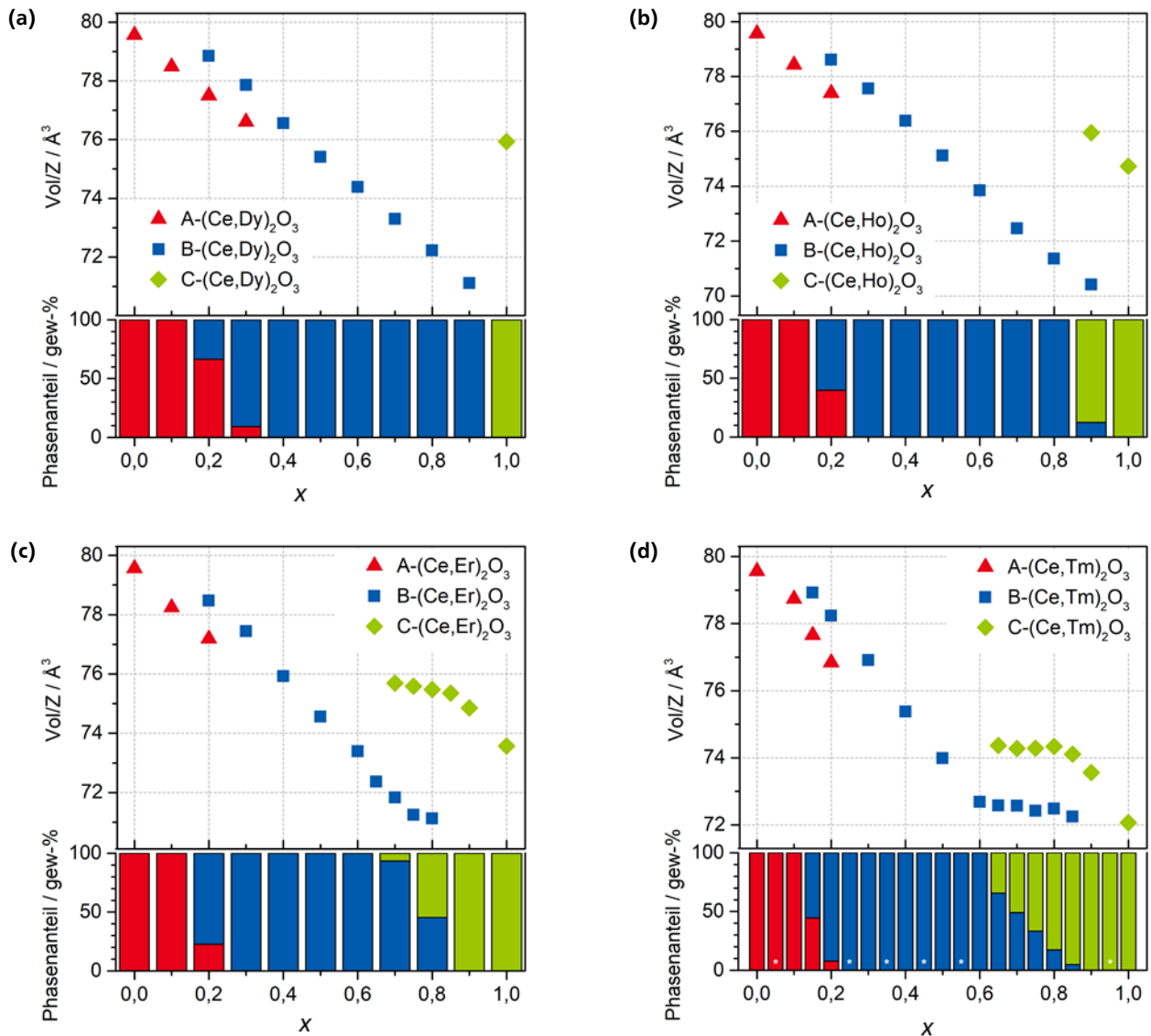


Abbildung 37: Elementarzellvolumina und Phasenanteile der Produkte der Substitutionsreihen (a) $(1-x)\text{Ce}_2\text{O}_3-x\text{Dy}_2\text{O}_3$, (b) $(1-x)\text{Ce}_2\text{O}_3-x\text{Ho}_2\text{O}_3$, (c) $(1-x)\text{Ce}_2\text{O}_3-x\text{Er}_2\text{O}_3$ und (d) $(1-x)\text{Ce}_2\text{O}_3-x\text{Tm}_2\text{O}_3$ in Abhängigkeit von der Ln-Konzentration. Die Phasenanteile der Zusammensetzungen, die mit „*“ markiert sind, wurden nicht experimentell ermittelt.

Bei allen Substitutionsreihen sind in den Produkten Phasen vom A-, B- und C-Typ vorhanden. Je höher die Ordnungszahl von Ln, desto größer ist der Bereich, in dem der C-Typ gebildet wird. Ursache ist der geringere durchschnittliche Ionenradius der Kationen. Der C-Typ ist nur für Oxide mit kleinem Kationenradius stabil.^[331] Das Elementarzellvolumen der C-Typ-Phasen nimmt bei $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$ und $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-Tm}_2\text{O}_3$ mit steigendem Cergehalt nicht linear zu. Liegt der B-Typ neben dem C-Typ vor, bleibt die Größe der Elementarzelle über einen gewissen Konzentrationsbereich gleich groß. Das Elementarzellvolumen der B-Typ-Phasen weicht in diesem Bereich ebenfalls vom linearen Verhalten ab. Vermutlich ist der C-Typ nur bis zu einer gewissen Cer-Konzentration von ca. 14 % für $\text{C}-(\text{Ce}, \text{Er})_2\text{O}_3$ ($V = 75,57 \text{ \AA}^3/\text{Z}$) bzw. 17 % $\text{C}-(\text{Ce}, \text{Tm})_2\text{O}_3$ ($V = 74,32 \text{ \AA}^3/\text{Z}$) stabil. Mehr Cer kann nicht in die Struktur des C-Typs eingebaut werden, deswegen bilden sich Phasen, die im B-Typ kristallisieren.

In Abbildung 37 und Tabelle 14 sind beispielhaft die Ergebnisse der RIETVELD-Verfeinerung der Struktur von $(\text{Ce}_{0,1}\text{Tm}_{0,9})_2\text{O}_3$ (Summenformel gemäß Einwaage) dargestellt.

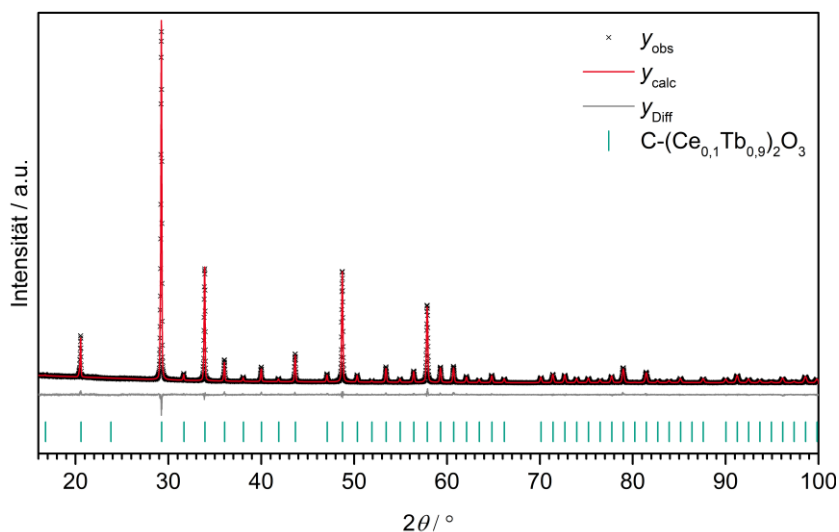


Abbildung 38: Diffraktogramme (schwarz: gemessen, rot: berechnet, grau: Differenz, die Markierungen zeigen die Lagen der Reflexe an) von $\text{C}-(\text{Ce}_{0,1}\text{Tm}_{0,9})_2\text{O}_3$ (Zusammensetzung gemäß Einwaage); basierend auf dem Strukturmodell von $\text{B-Er}_2\text{O}_3$ (ICSD: 39185).^[332]

Tabelle 14: Ergebnisse der Verfeinerung der Struktur von $\text{C}-(\text{Ce}_{0,1}\text{Tm}_{0,9})_2\text{O}_3$ (Summenformel gemäß Einwaage).

Summenformel	$(\text{Ce}_{0,1}\text{Tm}_{0,9})_2\text{O}_3$	Summenformel	$(\text{Ce}_{0,1}\text{Tm}_{0,9})_2\text{O}_3$
Formeleinheiten	16	2θ Bereich / °	15 - 100
Kristallsystem	kubisch	Ordnung der Untergrundfunktion	12
Raumgruppe	$Ia\bar{3}$	Zahl gemessener Reflexe	107
$a / \text{Å}$	10,5582(1)	Zahl der Parameter	28
$V_{\text{EZ}} / \text{Å}^3$	1176,99(3)	$R_{\text{exp}} / \%$	7,01
ρ (berechnet) / g/cm^3	8,6(1)	$R_{\text{wp}} / \%$	7,21
Diffraktometer	STOE Stadi P	$R_p / \%$	5,39
$\lambda / \text{Å}$	1,54060	GOF	1,03
Temperatur / K	293(2)		

Gemäß den verfeinerten Besetzungsfaktoren (Tabelle 15) lautet die Zusammensetzung $(\text{Tm}_{0,925}\text{Ce}_{0,075})_2\text{O}_3$. Die Abweichungen von der Summenformel $\text{C}-(\text{Ce}_{0,1}\text{Tm}_{0,9})_2\text{O}_3$, gemäß Einwaage, liegen im Bereich des Fehlers der ermittelten Besetzungsfaktoren. Die Verfeinerung zeigt, dass die Ce-Atome lediglich die Tm2-Position besetzen. Beide Kationenpositionen sind sechsfach koordiniert, wobei die Tm2-Position eine symmetrische Umgebung in Form eines Würfels mit zwei Leerstellen aufweist und die Umgebung der Tm1-Position verzerrt ist.^[333] Ce^{3+} scheint bevorzugt diese symmetrischere Position zu besetzen.

Tabelle 15: Atomlagen, Auslenkungsparameter und Besetzungsfaktoren der Struktur von $C-(\text{Ce}_{0,1}\text{Tm}_{0,9})_2\text{O}_3$ (Summenformel gemäß Einwaage).

Atom	Wyckoff-Symbol	x/a	y/b	z/c	Besetzungsfaktor	B_{eq}
Tm1	24d	-0,03254(6)	0	1/4	1,00(1)	0,61(3)
Tm2	8b	1/4	1/4	1/4	0,7(2)	0,65(6)
Ce1	24d	-0,03254(6)	0	1/4	0,00(1)	0,61(3)
Ce2	8b	1/4	1/4	1/4	0,3(2)	0,65(6)
O1	48e	0,3880(6)	0,1522(6)	0,38097(7)	1,00	0,7(2)

3.1.3.7 $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ und $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-Lu}_2\text{O}_3$

Die Röntgenpulverdiffraktogramme von Produkten der Substitutionsreihe $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ sind in Abbildung 39 dargestellt. Es waren sowohl der A-, B- und C-Typ der Sesquioxide als auch eine weitere Phase zu beobachten. Bei letzterer handelte es sich um CeYbO_3 , eine Verbindung vom Perowskit-Typ.

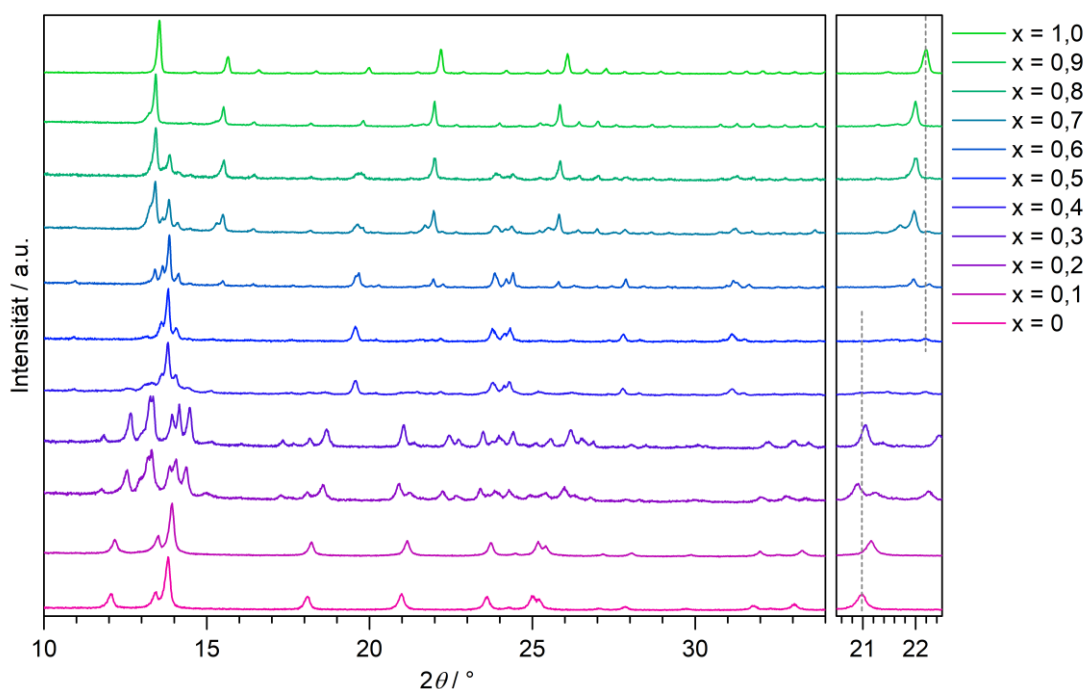


Abbildung 39: Diffraktogramme der Produkte der Substitutionsreihe $(1-x)\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-xYb}_2\text{O}_3$ mit unterschiedlichem Ytterbium-Gehalt.

In Tabelle 16 sind die Parameter zu den röntgenpulverdiffraktometrischen Messungen, sowie die Ergebnisse der Verfeinerungen der Mischungsreihen $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ (Anhang, Tabelle 54) und $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-Lu}_2\text{O}_3$ (Anhang, Abbildung 117 und Tabelle 55) zusammengefasst. In Abbildung 40 sind die Elementarzellvolumina und Phasenanteile für Produkte der Mischungsreihen $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ und $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-Lu}_2\text{O}_3$ in Abhängigkeit vom Yb- bzw. Lu-Gehalt dargestellt. Die ternären Sesquioxide weisen eine orange-rote Farbe auf, während die Perowskite farblos sind.

Tabelle 16: Ergebnisse der Verfeinerungen (Phasenanteile *A* und Elementarzellvolumina) der Produkte der Substitutionsreihen $(1-x)\text{Ce}_2\text{O}_3-x\text{Yb}_2\text{O}_3$ und $(1-x)\text{Ce}_2\text{O}_3-x\text{Lu}_2\text{O}_3$.

	$(1-x)\text{Ce}_2\text{O}_3-x\text{Yb}_2\text{O}_3$		$(1-x)\text{Ce}_2\text{O}_3-x\text{Lu}_2\text{O}_3$	
λ / nm	0,7093		0,7093	
Interner Standard	-		-	
Phasen	A-(Ce,Yb) ₂ O ₃ (Z= 1) B-(Ce,Yb) ₂ O ₃ (Z= 6) C-(Ce,Yb) ₂ O ₃ (Z= 16) CeYb ₂ O ₃ (Z= 4)		A-(Ce,Lu) ₂ O ₃ (Z= 1) C-(Ce,Lu) ₂ O ₃ (Z= 16) CeLu ₂ O ₃ (Z= 4)	
A-Typ	A-(Ce,Yb)₂O₃		A-(Ce,Lu)₂O₃	
x	A / gew.-%	V_{EZ} / Å³	A / gew.-%	V_{EZ} / Å³
0	100	79,56(2)	100	79,56(2)
0,1	100	78,42(1)	86,7(4)	79,13(1)
0,2	7,8(4)	77,22(2)	70,8(2)	78,49(1)
0,3	0	-	35,2(3)	78,40(3)
0,4	0	-	20,3(5)	78,27(3)
0,5	0	-	0	-
0,6	0	-	0	-
0,7	0	-	0	-
0,8	0	-	0	-
0,9	0	-	0	-
1	0	-	0	-
B-Typ	B-(Ce,Yb)₂O₃		B-(Ce,Lu)₂O₃	
x	A / gew.-%	V_{EZ}/Z / Å³	A / gew.-%	V_{EZ} / Å³
0	0	-	0	-
0,1	0	-	0	-
0,2	92,2(4)	78,45(2)	0	-
0,3	100	76,93(1)	0	-
0,4	39,7(5)	77,28(4)	0	-
0,5	0	-	0	-
0,6	0	-	0	-
0,7	0	-	0	-
0,8	0	-	0	-
0,9	0	-	0	-
1	0	-	0	-
C-Typ	C-(Ce,Yb)₂O₃		C-(Ce,Lu)₂O₃	
x	A / gew.-%	V_{EZ}/Z / Å³	A / gew.-%	V_{EZ} / Å³
0	0	-	0	-
0,1	0	-	0	-
0,2	0	-	0	-
0,3	0	-	0	-
0,4	0	-	0	-
0,5	0	-	0	-
0,6	17,8(3)	73,47(1)	27,8(4)	71,50(1)
0,7	54,1(4)	73,25(1)	52,5(4)	71,40(1)
0,8	64,0(4)	73,07(3)	76,8(6)	71,83(1)
0,9	100	73,08(1)	100	71,04(1)
1	100	71,09(1)	100	70,24(1)

	$(1-x)\text{Ce}_2\text{O}_3-x\text{Yb}_2\text{O}_3$		$(1-x)\text{Ce}_2\text{O}_3-x\text{Lu}_2\text{O}_3$	
Perowskit	CeYbO ₃		CeLuO ₃	
x	A / gew.-%	$V_{EZ}/Z / \text{Å}^3$	A / gew.-%	$V_{EZ}/\text{Å}^3$
0	0	-	0	-
0,1	0	-	13,3(4)	48,56(1)
0,2	0	-	29,2(2)	48,50(1)
0,3	0	-	64,9(2)	48,49(1)
0,4	60,3(5)	48,78(1)	79,4(3)	48,55(1)
0,5	100	48,70(1)	100	48,33(1)
0,6	82,2(4)	48,31(1)	72,2(4)	48,23(1)
0,7	45,9(3)	48,36(1)	47,5(4)	48,28(1)
0,8	36,0(4)	48,18(2)	23,2(6)	48,00(2)
0,9	0	-	0	-
1	0	-	0	-

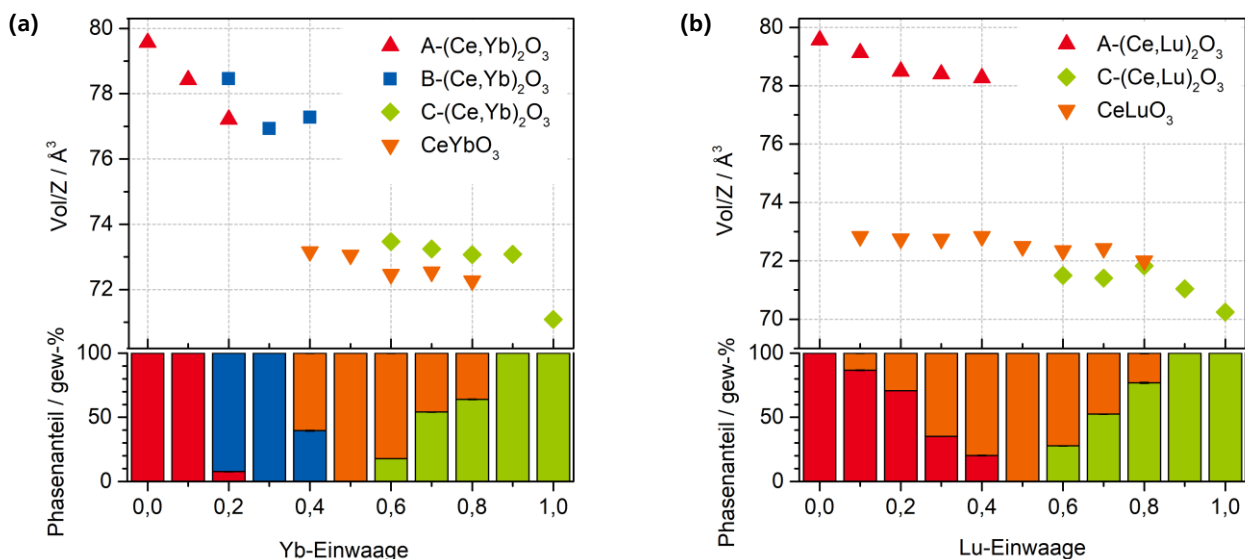


Abbildung 40: Elementarzellvolumina und Phasenanteile der Produkte der Substitutionsreihen (a) $(1-x)\text{Ce}_2\text{O}_3-x\text{Yb}_2\text{O}_3$ und (b) $(1-x)\text{Ce}_2\text{O}_3-x\text{Lu}_2\text{O}_3$ in Abhängigkeit von der Ln -Konzentration.

Bei der Reaktion von Ce_2O_3 mit Yb_2O_3 bzw. Lu_2O_3 war die Entstehung zusätzlicher Phasen mit definierter Zusammensetzung zu beobachten. Dabei handelte es sich um die Perowskite CeYbO_3 bzw. CeLuO_3 . Bei geringen Yb- bzw. Lu-Konzentrationen entstanden für beide Systeme Phasen vom A-Typ (für $x(\text{Yb}) \geq 0,2$ bzw. $x(\text{Lu}) \geq 0,4$). Bei der Substitution von Ce durch Yb wurde bei Yb-Konzentrationen von 0,2 bis 0,4 der B-Typ gebildet, der für $(\text{Ce}_{0,7}\text{Yb}_{0,3})_2\text{O}_3$ phasenrein vorlag. Da die Perowskite die definierte Zusammensetzung CeLnO_3 aufwiesen, änderte sich ihr Elementarzellvolumen kaum. Im System $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-Lu}_2\text{O}_3$ wurden keine Produkte vom B-Typ gebildet. Ursache dafür ist wahrscheinlich die höhere Stabilität der Perowskit-Typ-Phase aufgrund der größeren Differenz der Ionenradien und die geringere Synthesetemperatur von 1650°C . Bei einer Yb- bzw. Lu-Konzentration $> 50\%$ wurde neben der Perowskit-Phase die Phase vom C-Typ gebildet, die ab einer Yb- bzw. Lu-Konzentration von ca. 80% phasenrein vorlag.

3.1.3.8 Charakterisierung und Struktur der Perowskite CeYbO_3 und CeLuO_3

Die Strukturen der Verbindungen CeYbO_3 und CeLuO_3 sind isotyp zu den Strukturen von LaYbO_3 bzw. LaLuO_3 .^[320] Die Verbindungen kristallisieren mit einer verzerrten Perowskit-Struktur in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnma$.^[322] Die Existenz beider Verbindungen wird in der Literatur beschrieben. Die Verfeinerungen der Strukturen von CeYbO_3 und CeLuO_3 sind in Abbildung 41 dargestellt und die Daten zur Verfeinerung in Tabelle 17 und Tabelle 18 zusammengefasst.

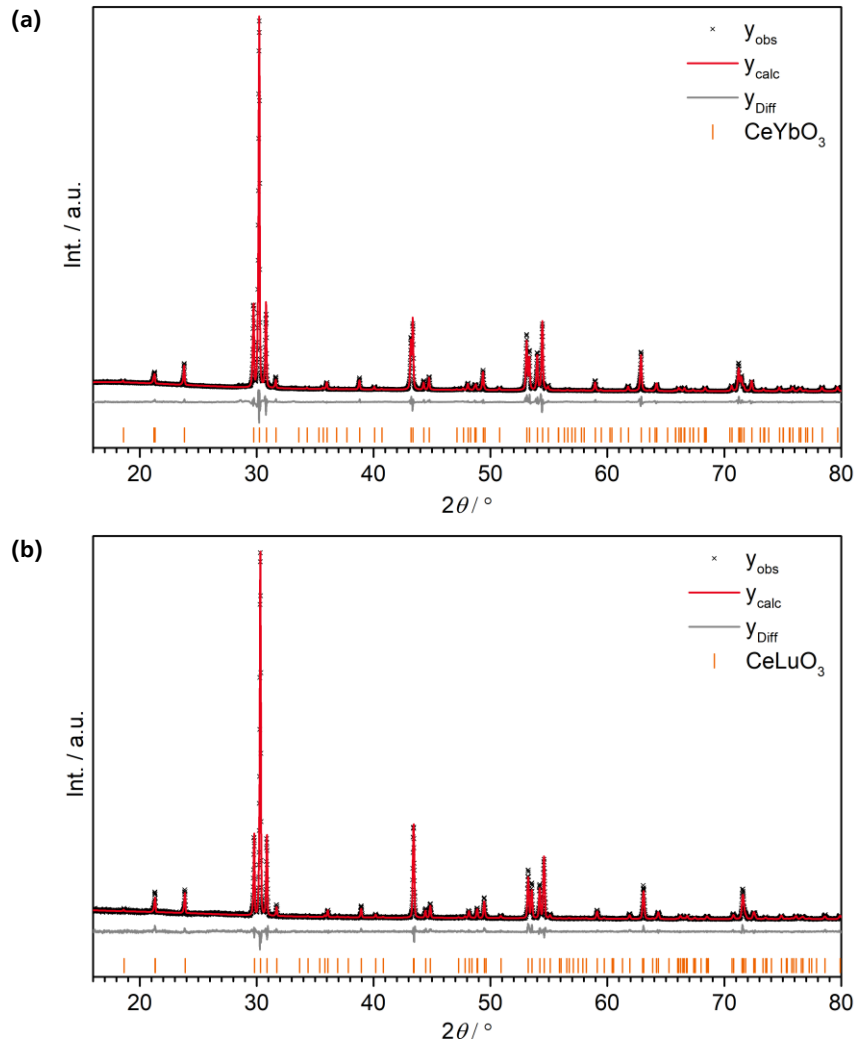


Abbildung 41: Diffraktogramme (schwarz: gemessen, rot: berechnet, grau: Differenz, die Markierungen zeigen die Lagen der Reflexe an) von (a) CeYbO_3 und (b) CeLuO_3 basierend auf dem Strukturmodell von LaLuO_3 (ICSD: 51449).^[320]

Tabelle 17: Ergebnisse der Verfeinerungen der Strukturen von CeYbO₃ und CeLuO₃.

	CeYbO ₃	CeLuO ₃
Z	4	4
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>
<i>a</i> / Å	5,99924(6)	5,9902(1)
<i>b</i> / Å	8,36690(7)	8,3322(2)
<i>c</i> / Å	5,79564(5)	5,78509(9)
<i>V</i> _{éz} / Å ³	290,913(5)	288,745(8)
ρ (berechnet) / g/cm ³	8,2458(2)	8,3521(3)
Diffraktometer	STOE Stadi P	STOE Stadi P
λ / Å	1,54060	1,54060
Temperatur / K	293(2)	293(2)
2 θ -Bereich / °	15 – 100	15 – 100
Ordnung der Untergrundfunktion	10	10
Zahl gemessener Reflexe	164	161
Zahl der Parameter	31	29
<i>R</i> _{exp} / %	2,06	10,55
<i>R</i> _{wp} / %	7,76	11,52
<i>R</i> _p / %	5,57	8,80
GOF	3,76	1,09

Tabelle 18: Atomlagen, Besetzungsfaktoren und Auslenkungsparameter der Strukturen von CeLuO₃ und CeYbO₃.

Verbindung	Atom	Wyckoff-Symbol	<i>x</i> / <i>a</i>	<i>y</i> / <i>b</i>	<i>z</i> / <i>c</i>	Besetzungsfaktor	<i>B</i> _{eq}
CeYbO ₃	Ce1	4 <i>c</i>	0,0527(2)	1/4	-0,0167(3)	1	0,62(3)
	Yb1	4 <i>a</i>	1/2	0	0	1	0,55(3)
	O1	4 <i>c</i>	0,432(2)	1/4	0,126(2)	1	1
	O2	8 <i>d</i>	0,310(2)	0,059(2)	0,690(2)	1	1
CeLuO ₃	Ce1	4 <i>c</i>	0,0552(3)	1/4	-0,0175(4)	1	0,98(5)
	Lu1	4 <i>a</i>	1/2	0	0	1	0,86(4)
	O1	4 <i>c</i>	0,439(3)	1/4	0,126(3)	1	1
	O2	8 <i>d</i>	0,311(3)	0,057(2)	0,698(3)	1	1

In Abbildung 42 ist die Struktur von CeLuO₃ dargestellt, die isotyp zur Struktur von CeYbO₃ ist. In Tabelle 19 und Tabelle 20 sind die Bindungslängen und -winkel zusammengefasst.

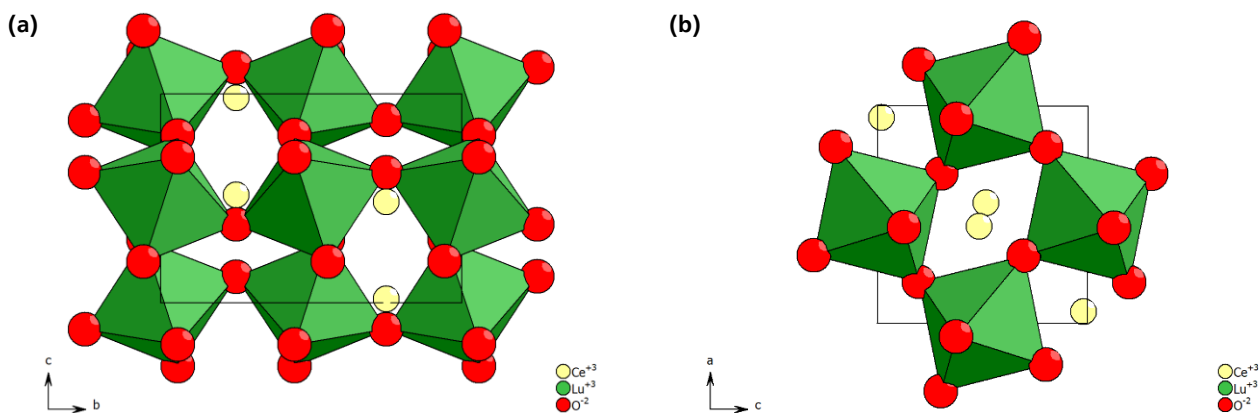


Abbildung 42: Struktur von CeLuO₃ (a) Blick längs der *a*-Achse, (b) Blick längs der *c*-Achse (gelb: Cer, rot: Sauerstoff, grün: Koordinationspolyeder von Lu).

Tabelle 19: Bindungslängen $d(A1-A2)$ der Strukturen von $CeYbO_3$ (links) und $CeLuO_3$ (rechts)

A1	A2	$d / \text{Å}$	A1	A2	$d / \text{Å}$
Ce1	O1	2.40(2)	Ce1	O1	2.44(2)
	O1	2.42(2)		O1	2.37(2)
	O2	2.39(1)		O2	2.41(2)
	O2	2.80(2)		O2	2.77(2)
	O2	2.96(1)		O2	2.95(2)
Yb1	O1	2.24(1)	Lu1	O1	2.24(1)
	O2	2.19(1)		O2	2.24(2)
	O2	2.22(1)		O2	2.14(2)

Tabelle 20: Bindungswinkel $\alpha(A2-A1-A3)$ der Strukturen von $CeYbO_3$ (links) und $CeLuO_3$ (rechts).

A1	A2	A3	Winkel / °	A1	A2	A3	Winkel / °
Ce1	O1	O1	88,5(4)	Ce1	O1	O1	87,3(6)
	O1	O2	66,8(2)		O1	O2	66,5(3)
	O1	O2	71,2(2)		O1	O2	71,1(3)
	O1	O2	72,5(2)		O1	O2	71,4(3)
	O1	O2	138,2(2)		O1	O2	103,6(4)
	O2	O1	102,5(2)		O1	O2	137,0(3)
	O2	O1	135,6(3)		O2	O1	135,8(4)
	O2	O2	66,0(3)		O2	O2	66,2(4)
	O2	O2	69,8(3)		O2	O2	71,2(4)
	O2	O2	72,4(3)		O2	O2	71,9(5)
	O2	O2	75,7(3)		O2	O2	76,7(5)
	O2	O2	84,4(3)		O2	O2	83,8(5)
	O2	O2	117,7(3)		O2	O2	117,9(5)
	O2	O2	121,3(3)		O2	O2	119,8(4)
	O2	O2	126,2(3)		O2	O2	127,2(4)
O2	O2	157,6(3)	O2	O2	157,6(5)		
Yb1	O1	O1	180	Lu1	O1	O1	180
	O2	O1	84,3(3)		O1	O2	83,9(4)
	O2	O1	87,0(3)		O2	O1	88,5(4)
	O2	O1	93,0(3)		O2	O1	91,5(4)
	O2	O1	95,7(3)		O2	O1	96,1(4)
	O2	O2	88,9(4)		O2	O2	88,6(5)
	O2	O2	91,1(4)		O2	O2	91,4(5)
	O2	O2	180		O2	O2	180

Durch den Einsatz von simultanen TG/DSC-Messungen wurde die Stabilität von $CeYbO_3$ und $CeLuO_3$ untersucht (Abbildung 43). Beide Verbindungen oxidieren in Luft zwischen 170 und 200 °C.

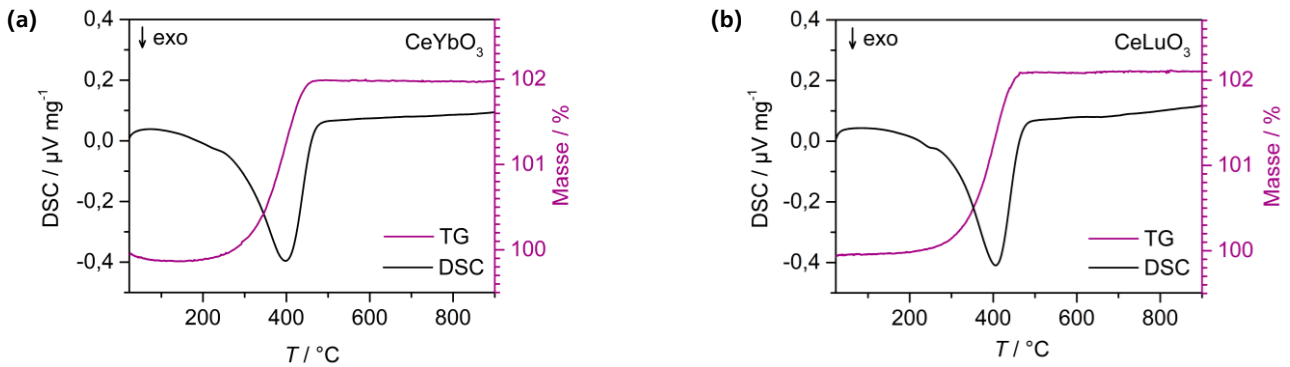
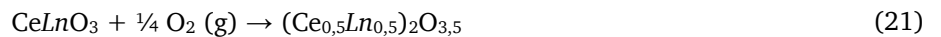


Abbildung 43: TG/DSC-Diagramme von (a) CeYbO₃ und (b) CeLuO₃ in Luft (Heizrate: 10 K/min).

Die Diffraktogramme der Produkte der Thermogravimetrie (Abbildung 44) zeigen, dass kubisches C-(Ce,Ln)₂O_{3+δ} entstand, das dieselbe Struktur wie C-Ce₂O_{3+δ} aufweist. Unter der Annahme, dass Ce³⁺ vollständig zu Ce⁴⁺ oxidiert wird, ist δ = 0,5. Wenn die gesamte Menge an Ce⁴⁺-Ionen in das Gitter eingebaut werden können, verläuft die Oxidation gemäß Gleichung 21.^[334]



Bei der Thermoanalyse von CeLuO₃ bildete sich als zweites Oxidationsprodukt mit einem Anteil von 2,7(2) % eine cerreiche Nebenphase im Fluorit-Typ (vgl.^[335,336]), da nicht das gesamte Cer in die Struktur von C-(Ce,Ln)₂O_{3+δ} eingebaut werden konnte. Die Zusammensetzung der Hauptphase wich folglich von der idealen Summenformel (Ce_{0,5}Ln_{0,5})₂O_{3,5} ab. In der Literatur wurde die Entstehung von CeO₂ + 1/2 Ln₂O₃ bei der Oxidation der Perowskite CeYbO₃ und CeLuO₃ beschrieben,^[319] was hier nicht bestätigt werden konnte.

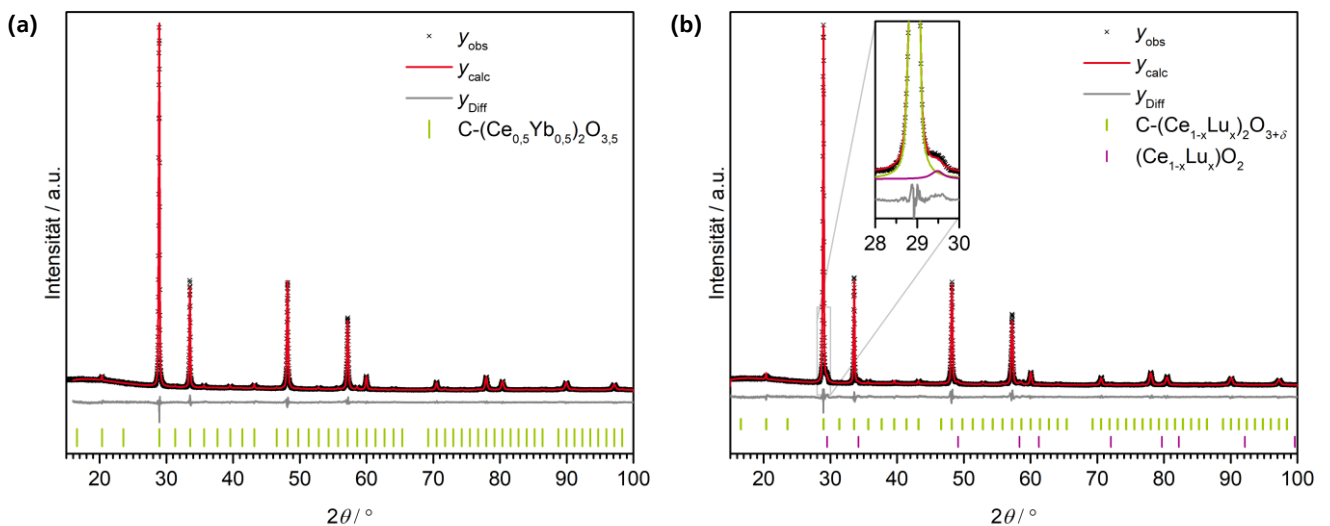


Abbildung 44: Diffraktogramme (schwarz: gemessen, rot: berechnet, grau: Differenz, die Markierungen zeigen die Lagen der Reflexe an) von (a) CeYbO₃ und (b) CeLuO₃ nach der Thermoanalyse (1400 °C an Luft) basierend auf dem Strukturmodell von C-Ce₂O_{3+δ} (ICSD: 88753, Reflexlagen in grün).^[180] Für die Nebenphase (Ce,Lu)O_{2-δ} wurde das Strukturmodell von CeO₂ (ICSD: 88759, Reflexlagen in lila)^[180] herangezogen. In (b) zeigt die Vergrößerung die Anpassung des intensivsten Reflexes von (Ce,Lu)O_{2-δ} mit den simulierten Beugungsmustern der Referenzdiagramme.

Tabelle 21: Ergebnisse der Verfeinerungen der Strukturen der Produkte der Thermoanalyse von CeYbO₃ und CeLuO₃.

Summenformel	C-(Ce,Yb) ₂ O _{3+δ}	C-(Ce,Lu) ₂ O _{3+δ}
Formeleinheiten	16	16
Kristallsystem	kubisch	kubisch
Raumgruppe	<i>Ia</i> $\bar{3}$	<i>Ia</i> $\bar{3}$
<i>a</i> / Å	10,6779(2)	10,6687(2)
<i>V</i> _{EZ} / Å ³	1217,48(4)	1214,33(6)
ρ (berechnet) / g/cm ³	8,133(9)	8,3(2)
Nebenphasen	-	(Ce,Lu)O _{2-δ} (ICSD: 88759)
Anteil Nebenphase / gew.-%	0	2,7(2)
Diffraktometer	STOE Stadi P	STOE Stadi P
λ / Å	1,540560	1,540560
Temperatur / K	293(2)	293(2)
2 θ Bereich / °	15 – 100	15 – 100
Ordnung der Untergrundfunktion	10	10
Zahl gemessener Reflexe	107	118
Zahl der Parameter	26	29
<i>R</i> _{exp} / %	4,26	6,59
<i>R</i> _{wp} / %	6,01	9,16
<i>R</i> _p / %	4,43	6,73
GOF	1,41	1,39

Tabelle 22: Atomlagen, Auslenkungsparameter und Besetzungsfaktoren der Strukturen der Produkte der Thermoanalyse von CeYbO₃ und CeLuO₃

Verbindung	Atom	Wyckoff-Symbol	<i>x</i> / <i>a</i>	<i>y</i> / <i>b</i>	<i>z</i> / <i>c</i>	Besetzungsfaktor	<i>B</i> _{eq}
(Ce,Yb) ₂ O _{3+δ}	Yb1	8 <i>b</i>	0	0	0	0,5	3,4(2)
	Yb2	24 <i>d</i>	0,2610(2)	0	1/4	0,5	2,57(6)
	Ce1	8 <i>b</i>	0	0	0	0,5	3,4(2)
	Ce2	24 <i>d</i>	0,2610(2)	0	1/4	0,5	2,57(6)
	O1	48 <i>e</i>	0,1010(9)	0,368(1)	0,120(2)	1,0	0,8(2)
	O2	16 <i>c</i>	0,133(8)	0,133(8)	0,133(8)	0,25	0,8(2)
(Ce,Lu) ₂ O _{3+δ}	Yb1	8 <i>b</i>	0	0	0	0,5	3,3(4)
	Yb2	24 <i>d</i>	0,2603(2)	0	1/4	0,5	2,6(1)
	Ce1	8 <i>b</i>	0	0	0	0,5	3,3(4)
	Ce2	24 <i>d</i>	0,2603(2)	0	1/4	0,5	2,6(1)
	O1	48 <i>e</i>	0,104(2)	0,365(2)	0,121(2)	1,0	1,2(3)
	O2	16 <i>c</i>	0,136(9)	0,136(9)	0,123(3)	0,25	1,2(3)

3.1.4 Zusammenfassung

Dieser Teil der Arbeit behandelt die Synthese und Untersuchung von Ce₂O₃ und ternären Cer(III)oxiden. Ce₂O₃ wurde durch die Reaktion von CeO₂ und Ce im Hochfrequenzinduktionsofen synthetisiert. Die Reaktion von CeO₂ mit Cer wurde mittels *in situ*-Diffraktometrie näher untersucht. Bei der Reaktion der Ausgangsstoffe entstanden zwei gemischtvalente Zwischenprodukte: die trigonale δ -Phase und monoklines C-Ce₂O_{3+δ}. Beiden Phasen zeigen eine starke Vergrößerung der Gitterparameter mit steigender Temperatur. Ursache ist der zunehmende Ce³⁺-

Gehalt aufgrund der Reduktion, der wegen des größeren Ionenradius von Ce^{3+} im Vergleich zu Ce^{4+} zu einer Expansion führt. Darüber hinaus zeigt auch elementares γ -Cer eine Expansion ab ca. $450\text{ }^\circ\text{C}$, die auf den Einbau von Sauerstoff-Anionen zurückzuführen ist. Das Produkt A- Ce_2O_3 entsteht bereits ab $400\text{ }^\circ\text{C}$, bei der Maximaltemperatur von $800\text{ }^\circ\text{C}$ lag es neben 10% C- Ce_2O_3 vor.

Substitutionsreihen von Ce_2O_3 und Ln_2O_3 (mit $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$) wurden mittels Festkörperreaktion der binären Oxide im Hochfrequenzinduktionsofen bei $2000\text{ }^\circ\text{C}$ (bzw. $1650\text{ }^\circ\text{C}$ für $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$ und $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-Lu}_2\text{O}_3$) hergestellt. Pr_2O_3 und Tb_2O_3 wurden durch die Reduktion der gemischtvalenten Oxide bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ in Formiergas ($95\% \text{ N}_2 + 5\% \text{ H}_2$) erhalten.

Pr_2O_3 und Nd_2O_3 kristallisierten wie Ce_2O_3 und La_2O_3 im trigonalen A-Typ der Lanthanoid-Sesquioxide. Die Gitterparameter der Produkte der Substitutionsreihen $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-Pr}_2\text{O}_3$ und $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ zeigten VEGARD'sches Verhalten.

Sm_2O_3 , Gd_2O_3 und Tb_2O_3 lagen nach der Temperaturbehandlung bei $2000\text{ }^\circ\text{C}$ im monoklinen B- Ln_2O_3 -Typ vor. Für die Substitutionsreihen $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$, $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ und $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-Tb}_2\text{O}_3$ wurde dementsprechend die Bildung von zwei Phasen beobachtet: A- $(\text{Ce,Ln})_2\text{O}_3$ und B- $(\text{Ce,Ln})_2\text{O}_3$. Über den gesamten Zusammensetzungsbereich verhielten sich die Gitterparameter der A- und B-Phase in Abhängigkeit von der Ln-Konzentration linear, auch wenn beide Phasen nebeneinander vorlagen. Je kleiner der Ionenradius (bzw. je größer die Ordnungszahl) von Ln, desto weiter verschob sich der Bereich, in dem beide Phasen vorlagen zu geringen Ln-Konzentrationen. Die Mischkristallreihe von Ce_2O_3 und Eu_2O_3 konnte nicht erhalten werden, da die Reaktion der binären Oxide im Tantal-Tiegel zur Entstehung des Tantalats Eu_3TaO_6 führt.

Die binären Oxide Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 und Tm_2O_3 kristallisieren nach der Behandlung bei $2000\text{ }^\circ\text{C}$ im kubischen C-Typ. Bei den entsprechenden Substitutionsversuchen mit Ce_2O_3 lagen drei Phasen vor: A- $(\text{Ce,Ln})_2\text{O}_3$ bei geringen Ln-Konzentrationen von bis zu 30% , B- $(\text{Ce,Ln})_2\text{O}_3$ im mittleren Konzentrationsbereich ($10 - 85\%$) und C- $(\text{Ce,Ln})_2\text{O}_3$ bei hohen Ln-Konzentrationen (ab ca. 60%). In dem Konzentrationsbereich, in dem A- und/oder B-Typ vorlagen, war eine lineare Abhängigkeit des Elementarzellenvolumens abhängig von der Ln-Konzentration zu beobachten. In dem Bereich in dem B- und C-Typ nebeneinander vorlagen, war kein lineares Verhalten zu beobachten: Das Elementarzellenvolumen C- $(\text{Ce,Ln})_2\text{O}_3$ blieb konstant, solange beide Phasen nebeneinander vorlagen. Dies lag vermutlich daran, dass der C-Typ nur bis zu einem gewissen durchschnittlichen Kationenradius stabil und darüber hinaus ein Einbau von Cer nicht möglich ist. Das Elementarzellenvolumen von B- $(\text{Ce,Ln})_2\text{O}_3$ wich hier ebenfalls vom linearen Verhalten ab. B- $(\text{Ce,Ln})_2\text{O}_3$ erwies sich als reicher an Cer als C- $(\text{Ce,Ln})_2\text{O}_3$, sein Phasenanteil wird mit zunehmender Cer-Konzentration größer.

Bei den Substitutionsversuchen von Ce_2O_3 mit Yb_2O_3 und Lu_2O_3 , die ebenfalls im C-Strukturtyp vorliegen, war die Entstehung weiterer Phasen zu beobachten. Es wurden Perowskite mit den definierten Zusammensetzungen CeYbO_3 bzw. CeLuO_3 ^[320] gebildet. Bei der Substitutionsreihe $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-Lu}_2\text{O}_3$ traten daneben der A-Typ (für hohe Ce-Konzentrationen) und der C-Typ (für hohe Lu-Konzentrationen) auf. Bei $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ trat außerdem bei Yb-Konzentrationen zwischen 10 und 45% der B-Typ auf. Eine Übersicht der Phasen in den Produkten der Substitutionsreihen von Cer(III)oxid mit anderen Lanthanoid-Sesquioxiden liefert Abbildung 45. Thermogravimetrische Messungen zeigten, dass die Perowskite CeYbO_3 und CeLuO_3 an Luft bis zu einer Temperatur von ca. $170\text{ }^\circ\text{C}$ stabil waren und bei höheren Temperaturen zu C- $(\text{Ce,Ln})_2\text{O}_{3+\delta}$ oxidieren.

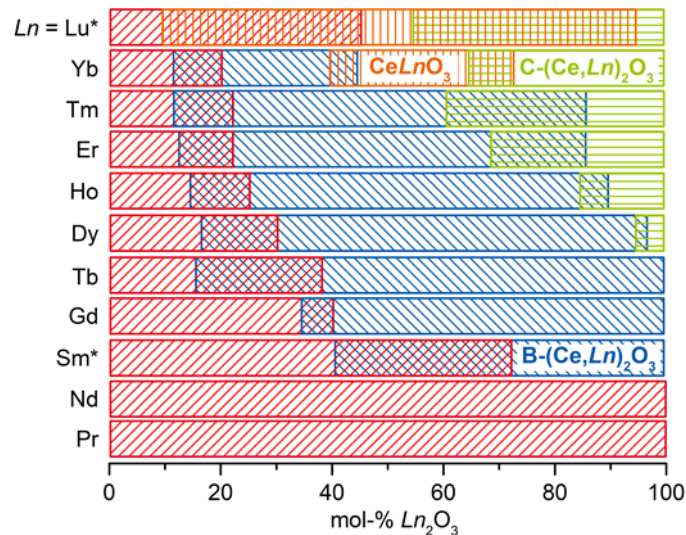


Abbildung 45: Übersicht der Phasen, die bei Substitutionsversuchen im System $(1-x)\text{Ce}_2\text{O}_3-x\text{Ln}_2\text{O}_3$ gebildet wurden. Mit (*) markierte Systeme wurden bei 1650 °C synthetisiert (alle anderen bei 2000 °C).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Substitutionsreihen von Ce_2O_3 und anderen Lanthanoidoxiden erstmals im Detail untersucht. In der Literatur war bislang lediglich die Synthese von Cer(III)-Mischoxiden durch die Reaktion von Cer(IV)oxid und den Lanthanoidoxiden mit Hilfe von reduktiven Gasen beschrieben.^[319,322,337] Im Gegensatz dazu wurde die Synthese im Rahmen dieser Arbeit über die Reaktion der binären Oxide mit Argon unter Luftausschluss im Hochfrequenzinduktionsofen realisiert. Die Perowskite CeYbO_3 bzw. CeLuO_3 wurden erstmals über diese Route erhalten.

3.2 Dotierte Ceroxide als Sensormaterialien

3.2.1 Stand der Literatur

Anorganische Festkörper können sauerstoffabhängige Eigenschaften aufweisen, die in Form von Lumineszenzmessungen für die Sauerstoffsensorik genutzt werden können.^[338] In der Literatur finden sich nur wenige Beispiele für anorganische Materialien, die Potenzial für die Verwendung in der Sauerstoffsensorik mittels Lumineszenz aufweisen. Verbindungen, die für diese Anwendung untersucht wurden, sind beispielsweise Metalloxide wie ZnO^[339–341], insbesondere in Form von Nanopartikeln^[338,342–347], modifizierte *Quantum Dots*^[343,345] und Verbindungen auf Basis von porösem Silicium.^[344,346] Eu³⁺-dotierte yttriumstabilisierte Zirkonate (YSZ:Eu³⁺) zeigen aufgrund der Neigung zu Sauerstoffleerstellen ebenfalls eine Sensitivität gegenüber der Sauerstoffkonzentration, die durch die Messung der Abklingzeit detektiert werden kann.^[8,18] Die Partikelgröße, bzw. das Oberflächen-Volumen-Verhältnis, spielt für die Sauerstoffsensitivität eine entscheidende Rolle.^[348] Nanomaterialien sind für die Gassensorik von besonderem Interesse, da diese ein großes Oberflächen/Volumen-Verhältnis aufweisen. So kann eine hohe Sensitivität gegenüber Veränderungen der umgebenden Atmosphäre ermöglicht werden.^[349] Die Prozesse, die für das Quenching der Lumineszenz durch Sauerstoff verantwortlich sind, können vielfältig sein. Ein hoher Sauerstoffanteil der Atmosphäre wirkt sich häufig in Form einer Verringerung der Lumineszenzintensität auf die Lumineszenzeigenschaften aus. Dieses Sauerstoffquenching unterscheidet sich grundlegend von dem Quenchingprozess, der bei Komplexen oder organischen Verbindungen zu beobachten ist.^[8] Beispielsweise kann die Adsorption von O₂ an Nanopartikeln zur Veränderung der Oxidationsstufe von Metallionen an der Oberfläche und infolgedessen zu einer Verringerung der Intensität führen.^[350] Kationen, wie beispielsweise Eu²⁺ oder Ce³⁺, können oxidiert werden. Dies kann zu einer Veränderung des Lumineszenzspektrums führen.^[23,351] Darüber hinaus ist Sauerstoff ein effektiver Elektronenfänger, der dafür sorgen kann, dass sich geladene Spezies wie Hyperoxid-Ionen O₂⁻ an der Oberfläche bilden.^[338] Bei Verbindungen, die zur Bildung von Sauerstoffleerstellen neigen, kann O₂ aus der Atmosphäre die Leerstellen besetzen. Dies kann zu einer Verschiebung von CT-Zuständen und somit zur Erhöhung der Rate der nicht-radiativen Relaxationsprozesse führen. Eu³⁺-dotierte yttriumstabilisierte Zirkonate (YSZ:Eu³⁺) zeigen bei erhöhter Temperatur veränderte Abklingzeiten abhängig von der umgebenden Atmosphäre. Aufgrund der Verringerung der Sauerstoffleerstellenkonzentration in einer sauerstoffreichen Atmosphäre kommt es zum Lumineszenzquenching.^[8,18]

In der Literatur gibt es kaum Untersuchungen zur Sauerstoffabhängigkeit der Lumineszenzeigenschaften von CeO₂-basierten Leuchtstoffen und deren Potenzial für die Sauerstoffsensorik. Eu³⁺-dotierte Ceroxide neigen zum Quenching der Eu³⁺-Lumineszenz durch nicht-strahlende Relaxationsprozesse, die durch Effekte an der Oberfläche begünstigt stattfinden.^[352] Je größer die Oberfläche, desto mehr oberflächenassoziierte Defekte können sich ausbilden.^[15,353] Sauerstoffleerstellen an der Oberfläche können durch adsorbierte Sauerstoffmoleküle besetzt werden.^[250,354] Außerdem kann der Wechsel von Ce⁴⁺ zu Ce³⁺ an der Oberfläche rasch und reversibel stattfinden und ebenfalls die Eu³⁺-Lumineszenz beeinflussen.^[355,356] Es ist folglich naheliegend, dass eine Veränderung der Atmosphäre eine starke Auswirkung auf die Lumineszenz der Eu³⁺-dotierten Ceroxide hat. In der Literatur wird beschrieben, dass die Lumineszenzintensität von Leuchtstoffen mit CeO₂-Wirtsgitter durch Oxidationsmittel gequenchet wird.^[15,357] Die Veränderung der Lumineszenzintensität von CeO₂:Eu³⁺ durch die in Anwesenheit von H₂O₂ ist für biologische Sensorikanwendungen von besonderem Interesse.^[14–17] In Hinblick auf die Suche nach

einem Material für die Sauerstoffsensoren mittels Lumineszenz sind Leuchtstoffe mit CeO₂ als Wirtsgitter vielversprechende Kandidaten.

Bei einer Verringerung des Sauerstoffpartialdrucks kann CeO₂ Sauerstoffmoleküle gemäß Gleichung 14 (Kapitel 2.4.2.2) freisetzen. Dabei werden pro O²⁻-Ion zwei Elektronen zurückgelassen. Diese Elektronen besetzen die 4f-Niveaus von zwei Ceratomen, wodurch es zu einer Änderung der formalen Ladung von 4+ zu 3+ kommt.^[358] Es kommt zu einer Aufspaltung in besetzte und unbesetzte 4f⁰-Zustände und besetzte 4f¹-Zustände, die sich 1,2 – 1,5 eV über dem Valenzband befinden^[359-362] Auf der Partikeloberfläche kann der Wechsel von Ce⁴⁺ zu Ce³⁺ rasch und reversibel ablaufen.^[355,356] Durch den Verlust von Sauerstoff entstehen Sauerstoffleerstellen, welche die Bildung neuer Energieniveaus innerhalb der Bandlücke induzieren können.^[182] So können Fallenzustände generiert werden, die sich kurz unterhalb des Ce⁴⁺-4f⁰-Bands befinden und Elektronen einfangen können.^[182] Die Leerstellen können zwei, eins oder null Elektronen aufnehmen und so F⁰-, F⁺- oder F⁺⁺-Zentren bilden.^[182] F⁰- und F⁺-Zentren bilden sowohl besetzte als auch unbesetzte Zustände in der Bandlücke, während F⁺⁺-Zentren lediglich leere Zustände in der Nähe des Leitungsbands bilden.^[359] Welche Art F-Zentren gebildet werden, ist stark abhängig von der Synthesemethode und der Leerstellenkonzentration.^[182] Die Existenz dieser Fallenzustände wirkt sich maßgeblich auf die Relaxationsprozesse aus.^[182,363]

In Bezug auf die Bildung von Ce³⁺-Ionen wird berichtet, dass sich diese positiv auf die Eu³⁺-Emission auswirken.^[364] Wie genau dieser Prozess ablaufen soll, ist nicht beschrieben. Eventuell können ausgehend vom 4f¹-Niveau von Ce³⁺ Elektronen in das Valenzband angehoben und so ein weiterer Pfad für die Absorption geschaffen werden, der ebenfalls zur Lumineszenz führt.^[365] Für die Ce³⁺-Anregung wird verglichen mit der CT-Absorption eine höhere Energie benötigt.^[366] Auf der anderen Seite kann es sein, dass der Energietransfer vom angeregten Ce³⁺ auf Eu³⁺ nicht effizient ist und stattdessen nicht-radiative Relaxationsprozesse bevorzugt stattfinden. In diesem Fall würde die Existenz von Ce³⁺-Ionen sogar zu einer Verringerung der Lumineszenzintensität führen.^[365] Darüber hinaus kann ein *metal to metal charge transfer* (MMCT) zwischen Ce³⁺ und Eu³⁺ gemäß $Ce^{3+} + Eu^{3+} \rightarrow Ce^{4+} + Eu^{2+}$ zu einem Lumineszenzquenching führen.^[367]

Die Auswirkung von Sauerstoffleerstellen auf die Lumineszenz ist in der Literatur umstritten.^[364] In der Literatur besteht Uneinigkeit, inwieweit sich diese Defekte positiv oder negativ auf die Lumineszenzintensität auswirken. Sauerstoffleerstellen können durch die Bildung von Fallenzuständen die Relaxationsprozesse, die nach der CT-Anregung auftreten, maßgeblich beeinflussen.^[182] Diese Fallenzustände können Elektronen einfangen und wieder abgeben und so bei Anregungs- und Relaxationsprozessen mitwirken.^[182] Ausgehend von diesen Energieniveaus kann es außerdem zur Photolumineszenz kommen.^[355] Aus diesem Grund kann auch bei undotiertem Ceroxid Lumineszenz beobachtet werden.^[368] KUMAR *et al.* berichteten, dass bei CeO₂:Eu³⁺ durch die Entstehung von Sauerstoffleerstellen ein nicht-radiativer Relaxationspfad geschaffen wird, der mit der Emission konkurriert und so für eine Verringerung der Lumineszenz sorgt.^[364] Auf der anderen Seite gilt die Annahme, dass die Entstehung von Sauerstoffleerstellen zu einer Erhöhung der Lumineszenzintensität führt.^[8,85] Die Lebensdauer des angeregten Zustands steigt, wenn die Sauerstoffleerstellenkonzentration aufgrund einer geringeren O₂-Konzentration in der Atmosphäre zunimmt.^[8]

Die Lumineszenzeigenschaften von Eu³⁺-dotierten Ceroxiden können durch das Einbringen von weiteren Kationen modifiziert werden (Cosubstitution). Das Einbringen von dreiwertigen Kationen oder Kationen mit geringerer positiver Ladung sorgt für eine Veränderung des Coulomb-Felds von Eu³⁺. Außerdem kommt es zur Bildung von

Sauerstoffleerstellen, durch welche die geringere Ladung kompensiert und der dreiwertige Zustand von Cer stabilisiert wird.^[262] Es konnte beobachtet werden, dass eine Cosubstitution mit Lithium zur Erhöhung der Lumineszenzintensität führt.^[275] Aufgrund der ähnlichen Ionenradien ($r(\text{VIII Ce}^{4+}) = 0,097 \text{ nm}$, $r(\text{VIII Li}^+) = 0,092 \text{ nm}$)^[193] ist es wahrscheinlich, dass Li^+ die Ce^{4+} -Positionen von CeO_2 besetzt. Dadurch käme es zur vermehrten Entstehung von Sauerstoffleerstellen und zur Bildung von Ce^{3+} (Gleichung 22).^[365]



Nähere Untersuchungen über den Einfluss der Synthese mit Li^+ zeigten, dass die Intensitätserhöhung vermutlich dadurch verursacht wird, dass Lithiumsalze als Flussmittel fungieren. Diese sorgen für die Entstehung einer flüssigen Phase, die den Kristallisationsprozess beschleunigt. Durch die höhere Kristallinität nimmt die Lumineszenzintensität zu.^[84] Durch die Veränderung der Kristallisationseigenschaften wirkt sich eine Substitution mit Li^+ auch auf die Oberflächenstruktur aus. Die Anzahl von Oberflächen-OH-Defekten wurde verringert. Das kann sich ebenfalls positiv auf die Lumineszenzintensität auswirken.^[267] Durch den Einbau von Zr^{4+} kommt es aufgrund des geringeren Ionenradius ($r(\text{VIII Zr}^{4+}) = 0,84 \text{ \AA}$) zu einer Verzerrung des Gitters. Außerdem wird die Mobilität der Sauerstoff-Anionen im Fluoritgitter erhöht.^[369] Eine Cosubstitution mit Zr^{4+} wirkt sich insbesondere auf die Oberflächeneigenschaften des Feststoffs aus, denn die Energie für die Bildung von oberflächennahen Sauerstoffleerstellen wird verringert.^[370] Durch den Einbau von dreiwertigen Seltenerdmetallionen kommt es zur Bildung von Ce^{3+} und von Sauerstoffleerstellen, die mit den Lanthanoidionen unterschiedlich wechselwirken.^[98] Der Ionenradius des Cosubstituenten beeinflusst die Konzentrationen von Ce^{3+} -Ionen und Sauerstoffleerstellen stark, wobei die Literatur dazu teilweise widersprüchlich ist.^[98,262,265,364,371-373] Die Cosubstitution mit dreiwertigen Seltenerdmetallionen sorgt generell für eine Erhöhung der Asymmetrie um die Eu^{3+} -Zentren. Asymmetrie erhöht die Wahrscheinlichkeit eines $f \rightarrow f$ -Übergangs durch die Abschwächung der LAPORTE-Selektionsregel und führt zu einer Erhöhung der Quantenausbeute.^[262] Lanthanoide mit einem kleineren Ionenradius als Gd^{3+} besetzen bevorzugt Gitterplätze mit einer Sauerstoffleerstelle in der unmittelbaren Nachbarschaft und bilden Sauerstoffleerstellen-Assoziate, während größere Lanthanoide Positionen ohne Sauerstoffleerstellen in der unmittelbaren Nachbarschaft besetzen.^[374] Die kleinen Lanthanoidionen (wie Y^{3+} mit $r(\text{VIII Y}^{3+}) = 0,102 \text{ nm}$) ziehen im CeO_2 -Gitter Sauerstoffleerstellen an, sodass Eu^{3+} hauptsächlich achtfach koordiniert (EuO_8 -Einheiten) vorliegt.^[262,372] Eine Cosubstitution mit großen Lanthanoidionen (wie La^{3+} mit $r(\text{VIII La}^{3+}) = 0,116 \text{ nm}$) sorgt für Leerstellen in der Nachbarschaft des lumineszenten Eu^{3+} -Zentrums (EuO_7 -Einheiten).^[98,262] Sauerstoffleerstellen fungieren als Sensibilisatoren, da sie nach Absorption von Licht den Energietransfer auf den Aktivator vermitteln. Die Cosubstitution sorgt aufgrund der Gitterspannungen für eine asymmetrische Umgebung um das Eu^{3+} -Zentrum, auch wenn dieses nicht mit einer Sauerstoffleerstelle assoziiert ist.^[375-378] Darüber hinaus wird die durchschnittliche Ladungsdichte aufgrund der Zunahme der Leerstellenkonzentration verringert.^[379]

3.2.2 Synthesen

3.2.2.1 Cer-Mischoxide

Sämtliche Cer-Mischoxide wurden mittels Sol-Gel-Synthesen hergestellt.^[215] Dafür wurden die Nitrate der Metalle M ($M = \text{Zr, Li, Y, Gd, La}$) im entsprechenden Verhältnis (Tabelle 23) abgewogen und mit Zitronensäure versetzt (Gleichung 23).

$$n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7) = 2 \cdot [n(\text{M}^{m+}) + n(\text{Ce}^{4+})] \quad m = 1, 3, 4 \quad (23)$$

Das Pulvergemisch wurde in 50 mL VE-Wasser gelöst und unter Rühren auf 80 °C erwärmt, bis sich ein Gel bildete. Das Gel wurde anschließend bei 250 °C 30 min getrocknet und dann sechs Stunden bei 1000 °C (Rampe: 200 °C/min) im Korund-Tiegel im Kammerofen kalziniert.

Tabelle 23: Einwaagen der Lanthanoid-Nitrat-Hydrate für die Sol-Gel-Synthese von $\text{Ce}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ ($M = \text{La, Y}$), $\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0,015 - 0,25$) und $\text{Ce}_{0,8}\text{M}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ ($M = \text{Zr, Li, Y, Gd, La}$) und $(\text{Ce}_{0,5}\text{Y}_{0,4}\text{Eu}_{0,1})_2\text{O}_{3+\delta}$.

Zusammensetzung	M	M -Nitrat	$m(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) / \text{g}$	$m(\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) / \text{g}$	$m(M\text{-Nitrat}) / \text{g}$
$\text{CeO}_{2-\delta}$	-	-	6,3070	-	-
$\text{Ce}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$	La	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5,1484		0,5046
$\text{Ce}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$	Y	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	4,9987		0,5539
$\text{Ce}_{0,985}\text{Eu}_{0,015}\text{O}_{2-\delta}$	-	-	4,9683	0,0777	-
$\text{Ce}_{0,975}\text{Eu}_{0,025}\text{O}_{2-\delta}$	-	-	4,9168	0,1295	-
$\text{Ce}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$	-	-	4,7880	0,2589	-
$\text{Ce}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$	-	-	4,5310	0,5172	-
$\text{Ce}_{0,85}\text{Eu}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$	-	-	4,2745	0,7749	-
$\text{Ce}_{0,8}\text{Eu}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$	-	-	4,0186	1,0321	-
$\text{Ce}_{0,75}\text{Eu}_{0,25}\text{O}_{2-\delta}$	-	-	3,7634	1,2887	-
$\text{Ce}_{0,8}\text{La}_{0,0}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$	La	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	4,4201	0,5676	0,5510
$\text{Ce}_{0,8}\text{Y}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$	Y	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	4,5877	0,5891	0,4598
$(\text{Ce}_{0,5}\text{Y}_{0,4}\text{Eu}_{0,1})_2\text{O}_{3+\delta}$	Y	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2,8564	0,5869	2,0156
$\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$	Gd	$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	4,152	0,474	0,4800
$\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$	Zr	$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	4,1253	0,5297	0,3388
$\text{Ce}_{0,8}\text{Li}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$	Li	$\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	4,3426	0,5576	0,0862

3.2.2.2 $\text{Ce}_{0,85}\text{Eu}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ -Hohlpartikel

Die Synthese der $\text{Ce}_{0,85}\text{Eu}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ -Hohlpartikel verlief in Anlehnung an die Synthesevorschrift von Bischoff *et al.*^[25,45] Es wurde 2,5 g Expancel (921 WE 40 d24, AkzoNobel) in 150 mL 5 M Natronlauge suspendiert und 60 min bei 70 °C gerührt. Im Anschluss wurden die Partikel über dem Büchnertrichter abfiltriert und mit VE-Wasser gewaschen, bis das Waschwasser neutral war. Die funktionalisierten Partikel wurden in 125 mL VE-Wasser suspendiert und die Suspension auf 50 °C erhitzt. Eine Lösung aus 0,369 g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,85 mmol) und 0,067 g $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,15 mmol) in 25 mL VE-Wasser wurde über einen Zeitraum von 30 min langsam zu den Templatpartikeln getropft. Danach wurde eine Lösung aus 6 g (100 mmol) Harnstoff in 25 mL deionisiertem Wasser ebenfalls langsam hinzugegeben. Die Temperatur der Suspension wurde anschließend auf 90 °C erhöht. Nachdem die Reaktionsmischung vier Stunden bei dieser Temperatur gerührt wurde, wurde sie in einen Scheidetrichter überführt. Die nach oben treibenden beschichteten Templatpartikel wurden von der Flüssigkeit

getrennt, dreimal mit VE-Wasser aufgeschlämmt und wiederholt abgetrennt. Die Partikel wurden dann in einen Büchnertrichter überführt und nacheinander mit deionisiertem Wasser, Ethanol und Diethylether gewaschen. Der Feststoff wurde bei 50 °C im Trockenschrank gelagert und bei 550 °C (Heizrate: 2 °C/min) vier Stunden kalziniert.

3.2.3 Charakterisierung

3.2.3.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

In Abbildung 46 sind die Röntgenpulverdiffraktogramme von $\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($0,015 \leq x \leq 0,25$) dargestellt. Alle Verbindungen kristallisierten in der Fluorit-Struktur. Es waren keine Nebenphasen identifizierbar. Eu^{3+} konnte bis zu einer Konzentration von 25 % in die CeO_2 -Struktur eingebaut werden. Die Reflexe verschoben sich mit steigendem Eu^{3+} -Gehalt zu kleineren 2θ -Werten.

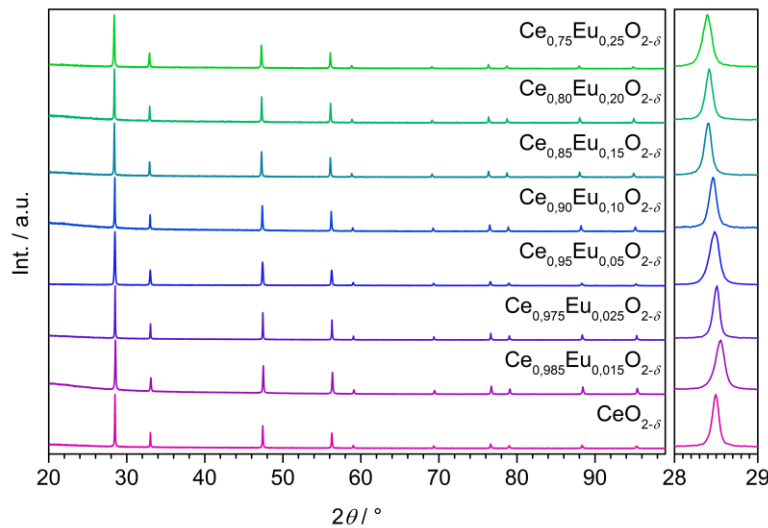


Abbildung 46: Diffraktogramme von $\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($0,015 \leq x \leq 0,25$, nominelle Zusammensetzung) mit vergrößerter Darstellung des (111)-Reflexes (rechts).

Ein PAWLEY-Fit, durchgeführt mit Diffraktionsdaten, die gegen einen internen LaB_6 -Standard korrigiert wurden, (Tabelle 24 und Abbildung 47) zeigte, dass der Gitterparameter a gemäß der VEGARD'schen Regel mit steigendem Eu^{3+} -Gehalt linear zunahm. Ursache ist der größere Ionenradius von Eu^{3+} ($r(\text{VIII}\text{Eu}^{3+}) = 0,107 \text{ nm}$) im Vergleich zu Ce^{4+} ($r(\text{VIII}\text{Ce}^{4+}) = 0,097 \text{ nm}$). Die anhand der Pulverdaten ermittelten Kristallitgrößen, die den Größen der kohärent streuenden Bereiche entsprechen, schwankten in einem Bereich zwischen 101 und 156 nm. Es war kein Zusammenhang zwischen der Kristallitgröße und der Eu^{3+} -Konzentration erkennbar.

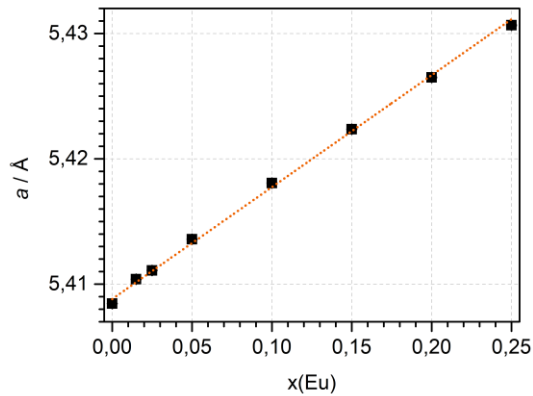


Abbildung 47: Gitterparameter a von $\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($0,015 \leq x \leq 0,25$, nominelle Zusammensetzung) in Abhängigkeit vom Eu-Gehalt.

Tabelle 24: Gitterparameter und Kristallitgrößen der Strukturen von $\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($0,015 \leq x \leq 0,25$, Eu^{3+} -Gehalt gemäß Einwaage) gemäß PAWLEY-Fit mit internem LaB_6 -Standard.

Zusammensetzung gemäß Einwaage	Eu^{3+} -Gehalt / %	$a / \text{Å}$	Kristallitgröße / nm
$\text{CeO}_{2-\delta}$	0	5,40845(2)	151(1)
$\text{Ce}_{0,985}\text{Eu}_{0,015}\text{O}_{2-\delta}$	1,5	5,41040(3)	101(1)
$\text{Ce}_{0,975}\text{Eu}_{0,025}\text{O}_{2-\delta}$	2,5	5,41110(3)	156(2)
$\text{Ce}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$	5	5,41358(4)	123(2)
$\text{Ce}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$	10	5,41807(3)	116(1)
$\text{Ce}_{0,85}\text{Eu}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$	15	5,42236(4)	132(1)
$\text{Ce}_{0,8}\text{Eu}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$	20	5,42650(3)	138(1)
$\text{Ce}_{0,75}\text{Eu}_{0,25}\text{O}_{2-\delta}$	25	5,43066(4)	111(1)

Abbildung 48 zeigt das Diffraktogramm der $\text{Ce}_{0,85}\text{Eu}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ -Hohlpartikel (nominelle Zusammensetzung). Diese Probe kristallisiert ebenfalls im Fluorit-Typ von CeO_2 . Das Diffraktogramm zeigt einen hohen Untergrund und recht breite Reflexe, wie es für Mikrohohlpartikel, die mittels templatbasierter Fällung erhalten wurden, üblich ist.^[25,45] Die Reflexe sind verglichen mit den Proben, die mittels Sol-Gel-Synthese erhalten wurden, wesentlich breiter, was auf kleinere Kristallite hindeutet.

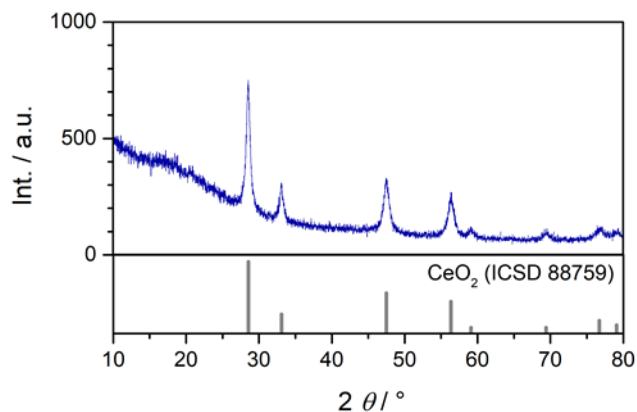


Abbildung 48: Diffraktogramme der $\text{Ce}_{0,85}\text{Eu}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ -Hohlpartikel (nominelle Zusammensetzung), darunter die Reflexlagen von CeO_2 .^[180]

In Abbildung 49 und Abbildung 50 sind die Röntgenpulverdiffraktogramme von $\text{Ce}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ bzw. $\text{Ce}_{0,8}\text{M}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ ($M = \text{Zr, Li, Y, La}$; nominelle Zusammensetzung) dargestellt. Alle Verbindungen kristallisieren im Fluorit-Typ. Es waren keine Nebenphasen zu identifizieren. Die Substitution bzw. Cosubstitution führte wie erwartet zur Verschiebung der Reflexe. Die Gitterparameter sind in Tabelle 27 aufgeführt.

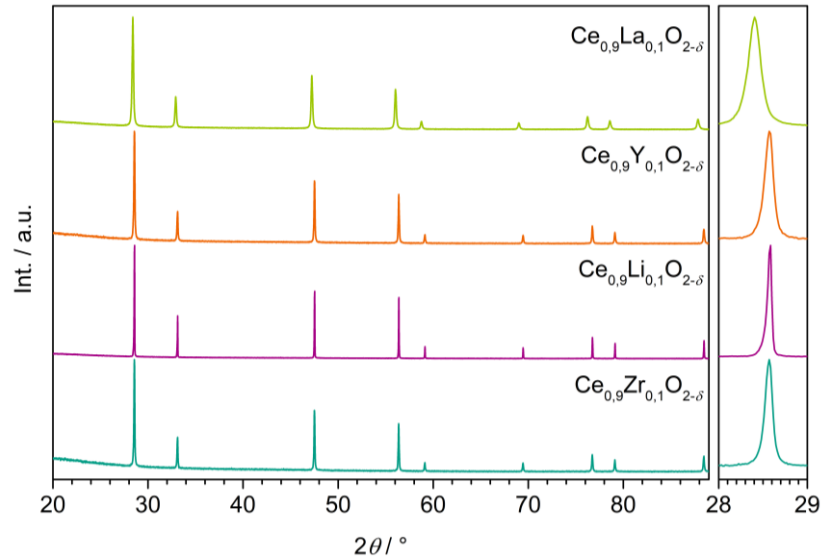


Abbildung 49: Diffraktogramme von $\text{Ce}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ ($M = \text{Zr, Li, Y, La}$; nominelle Zusammensetzung) mit vergrößerter Darstellung des (111)-Reflexes.

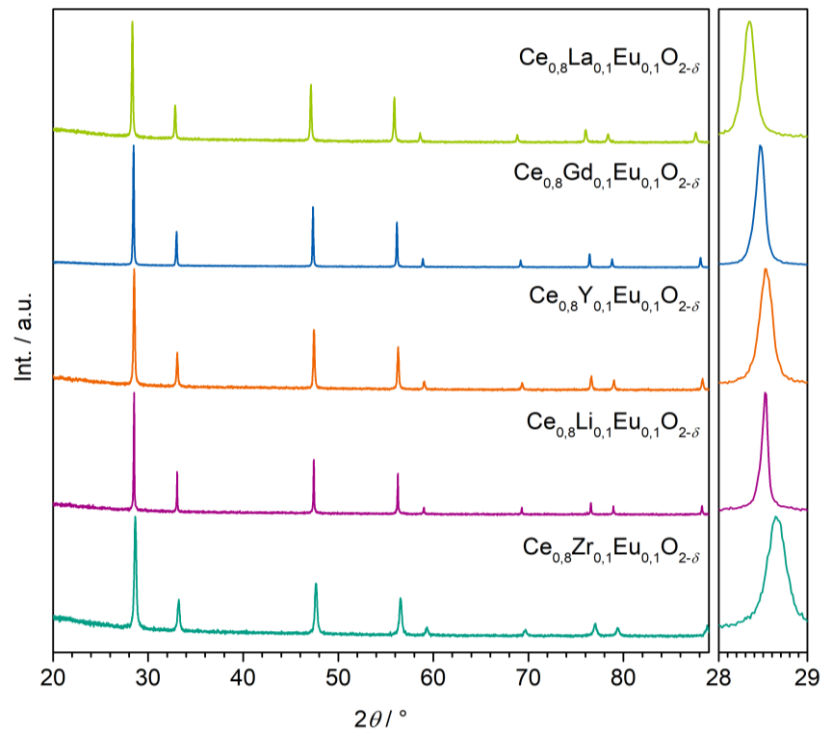


Abbildung 50: Diffraktogramme von $\text{Ce}_{0,8}\text{M}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ ($M = \text{Zr, Li, Y, Gd, La}$; nominelle Zusammensetzung) mit vergrößerter Darstellung des (111)-Reflexes.

$(\text{Ce}_{0,5}\text{Y}_{0,4}\text{Eu}_{0,1})_2\text{O}_{3+\delta}$ kristallisiert als einzige Verbindung nicht im Fluorit-Typ, sondern im kubischen Bixbyit-Typ von C- $\text{Ce}_2\text{O}_{3+\delta}$. Es wurde eine RIETVELD-Verfeinerung durchgeführt. Die angepassten Daten sind im Vergleich mit den Daten von $\text{Ce}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ in Abbildung 51 dargestellt und die Daten in Tabelle 25 und Tabelle 26 zusammengefasst. Die Besetzungsfaktoren wurden aufgrund großer Fehler nicht angepasst.

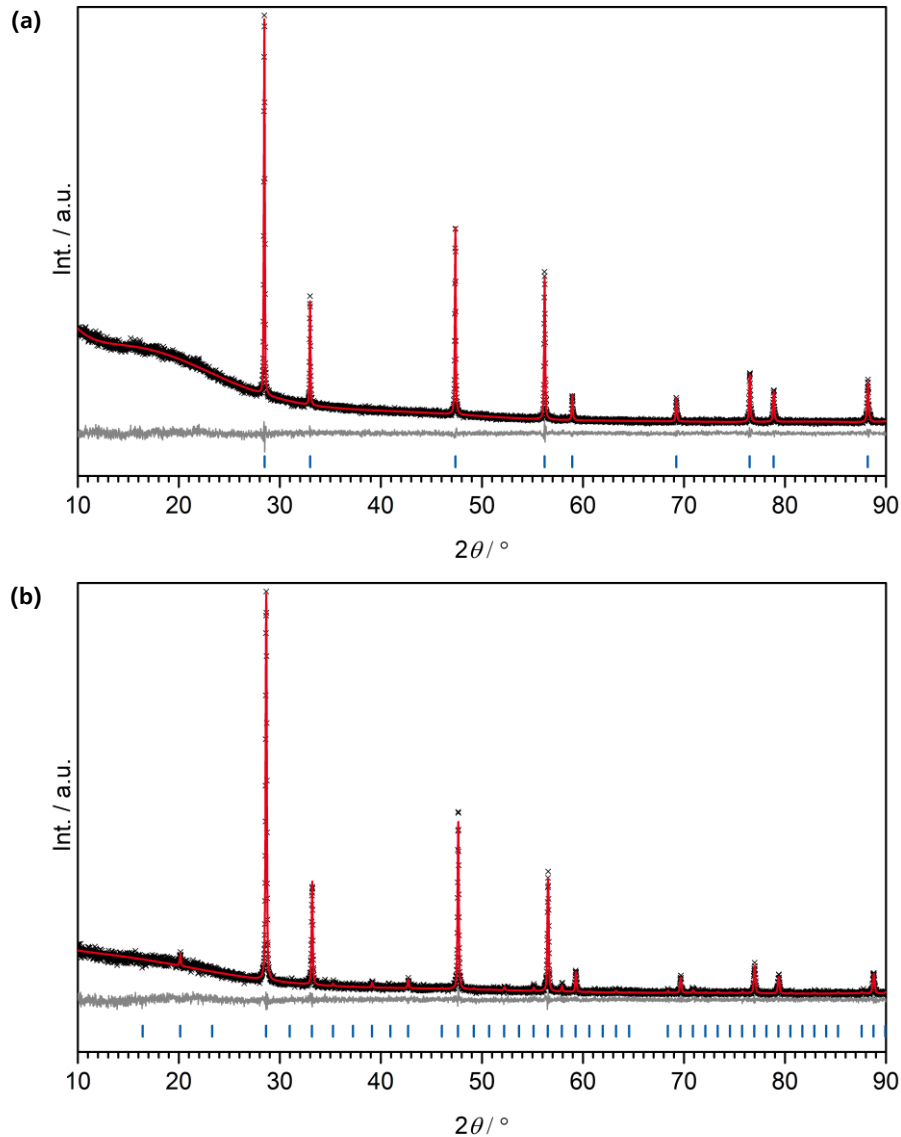


Abbildung 51: Diffraktogramme (schwarz: gemessen, rot: berechnet, grau: Differenz, die Markierungen zeigen die Lagen der Reflexe an) von (a) $\text{Ce}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ basierend auf dem Strukturmodell von CeO_2 (Fluorit-Typ, ICSD: 88759)^[180] und (b) $(\text{Ce}_{0,5}\text{Y}_{0,4}\text{Eu}_{0,1})_2\text{O}_{3+\delta}$ basierend auf dem Strukturmodell von C- $\text{Ce}_2\text{O}_{3+\delta}$ (Bixbyit-Typ, ICSD: 88753)^[180]

Tabelle 25: Ergebnisse der Verfeinerungen der Strukturen von $\text{Ce}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ und $(\text{Ce}_{0,5}\text{Y}_{0,4}\text{Eu}_{0,1})_2\text{O}_{3+\delta}$.

Summenformel	$\text{Ce}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$	$(\text{Ce}_{0,5}\text{Y}_{0,4}\text{Eu}_{0,1})_2\text{O}_{3+\delta}$
Formeleinheiten Z	1	16
Kristallsystem	kubisch	kubisch
Raumgruppe	$Fm\bar{3}m$	$Ia\bar{3}$
$a / \text{\AA}$	5,42293(7)	10,7908(3)
$V_{\text{EZ}} / \text{\AA}^3$	159,479(6)	1256,48(8)
ρ (berechnet) / g/cm^3	7,1989(3)	6,26(3)
Diffraktometer	STOE Stadi P	STOE Stadi P
$\lambda / \text{\AA}$	1,54060	1,54060
Temperatur / K	293(2)	293(2)
2θ -Bereich / $^\circ$	10 - 90	10 - 90
Ordnung der Untergrundfunktion	10	10
Zahl gemessener Reflexe	9	91
Zahl der Parameter	17	26
$R_{\text{exp}} / \%$	5,46	10,22
$R_{\text{wp}} / \%$	4,98	9,07
$R_{\text{p}} / \%$	3,73	36,80
GOF	0,91	0,89

Tabelle 26: Atomlagen, Auslenkungsparameter und Besetzungsfaktoren der Strukturen von $\text{Ce}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ und $(\text{Ce}_{0,5}\text{Y}_{0,4}\text{Eu}_{0,1})_2\text{O}_{3+\delta}$.

Verbindung	Atom	Wyckoff-Symbol	x / a	y / b	z / c	Besetzungsfaktor	B_{eq}
$\text{Ce}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$	Ce	$4a$	0	0	0	0,9(2)	0,37(4)
	Eu	$4a$	0	0	0	0,1(2)	0,37(4)
	O	$8c$	1/4	1/4	1/4	0,92(3)	0,1(3)
$(\text{Ce}_{0,5}\text{Y}_{0,4}\text{Eu}_{0,1})_2\text{O}_{3+\delta}$	Ce1	$8b$	1/4	1/4	1/4	0,5	1,5(4)
	Ce2	$24d$	0	1/4	-0,0144(4)	0,5	2,3(2)
	Y1	$8b$	1/4	1/4	1/4	0,4	1,5(4)
	Y2	$24d$	0	1/4	-0,0144(4)	0,4	2,3(2)
	Eu1	$8b$	1/4	1/4	1/4	0,1	1,5(4)
	Eu2	$24d$	0	1/4	-0,0144(4)	0,1	2,3(2)
	O1	$16c$	0,096(7)	0,096(7)	0,096(7)	0,40(7)	0,9(5)
	O2	$48e$	0,119(3)	0,363(4)	0,115(5)	1	0,9(5)

In Tabelle 27 sind die Gitterparameter und nach Lorentz verfeinerte Kristallitgrößen der (co-)substituierten Ceroxide zusammengefasst.

Tabelle 27: Gitterparameter und Kristallitgrößen der Strukturen von $\text{Ce}_{0,8}M_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ ($M = \text{Zr}, \text{Li}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{La}$) sowie $(\text{Ce}_{0,5}\text{Y}_{0,4}\text{Eu}_{0,1})_2\text{O}_{3+\delta}$.

Probe	Substitution	$r^{(\text{VIII} M)^{[193]}} / \text{nm}$	Raumgruppe	$a / \text{Å}$	Kristallitgröße / nm
$\text{Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$	Zr	0,85	$Fm\bar{3}m$	5,40862(4)	181(2)
$\text{Ce}_{0,9}\text{Li}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$	Li	0,92	$Fm\bar{3}m$	5,40855(9)	-
$\text{Ce}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$	Y	1,019	$Fm\bar{3}m$	5,40897(4)	166(1)
$\text{Ce}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$	La	1,16	$Fm\bar{3}m$	5,43919(4)	78(1)
$\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$	Zr, Eu	0,85	$Fm\bar{3}m$	5,3921(2)	45(1)
$\text{Ce}_{0,8}\text{Li}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$	Li, Eu	0,92	$Fm\bar{3}m$	5,4196(1)	1225(38)
$\text{Ce}_{0,8}\text{Y}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$	Y, Eu	1,019	$Fm\bar{3}m$	5,4159(1)	81(1)
$\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$	Gd, Eu	1,053	$Fm\bar{3}m$	5,4278(7)	136(1)
$\text{Ce}_{0,8}\text{La}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$	La, Eu	1,16	$Fm\bar{3}m$	5,4519(1)	87(1)
$(\text{Ce}_{0,5}\text{Y}_{0,4}\text{Eu}_{0,1})_2\text{O}_{3+\delta}$	Y, Eu	1,019	$Ia\bar{3}$	10,7908(3)	106(1)

Es war kein Trend der Kristallitgrößen in Abhängigkeit von M zu erkennen. Ausnahmen bildeten die mit Lithium (co-)substituierten Verbindungen. Die Kristallitgröße von $\text{Ce}_{0,9}\text{Li}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ war so groß, dass sie anhand der Reflexbreiten nicht bestimmt werden konnte. Die Kristallitgröße von $\text{Ce}_{0,8}\text{Li}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ war um ein Vielfaches größer als die Werte der anderen Proben. Der Ausgangsstoff Lithiumnitrat fungierte bei der Synthese als Flussmittel und sorgte für eine raschere Kristallisation und somit für größere Partikel. $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ wies die mit Abstand geringste Kristallitgröße auf. Es war außerdem eine Zunahme des Gitterparameters mit zunehmendem Ionenradius des Substituenten M zu beobachten. Eine Ausnahme bildet $\text{Ce}_{0,8}\text{Li}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$. Diese Probe zeigt einen größeren Gitterparameter, als anhand des Ionenradius von Li^+ zu vermuten gewesen wäre.

3.2.3.2 Rasterelektronenmikroskopie

In Abbildung 52 sind die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der europiumsubstituierten Ceroxide $\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($0,015 \leq x \leq 0,25$) dargestellt.

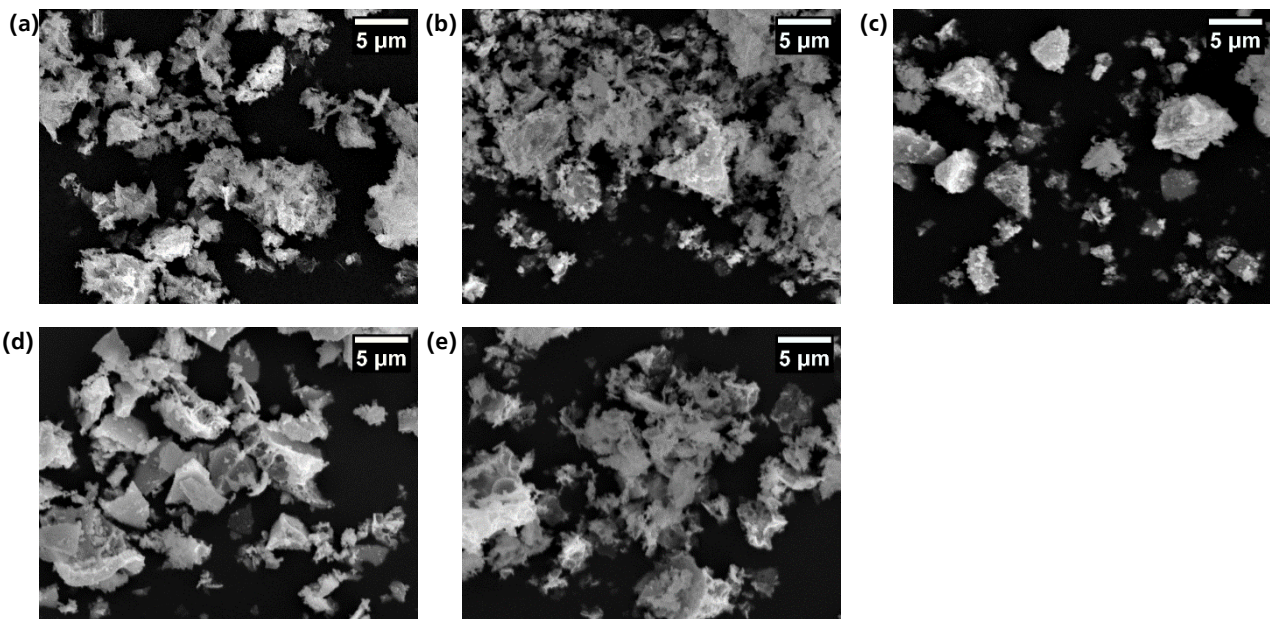


Abbildung 52: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von (a) $\text{Ce}_{0,985}\text{Eu}_{0,015}\text{O}_{2-\delta}$ (b) $\text{Ce}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$, (c) $\text{Ce}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$, (d) $\text{Ce}_{0,85}\text{Eu}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$, (e) $\text{Ce}_{0,8}\text{Eu}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ bei 3000-facher Vergrößerung.

Die Proben setzten sich aus Partikeln unterschiedlicher Größe zusammen, die teilweise stark zusammensinterten. Die Partikel, die kleiner als $1\ \mu\text{m}$ sind, konnten mit dem verwendeten Elektronenmikroskop nicht aufgelöst werden. Die beobachtete Morphologie war typisch für Proben, die mittels Sol-Gel-Synthesen hergestellt wurden. Es konnte kein Trend der Morphologie in Abhängigkeit von der Europiumkonzentration beobachtet werden.

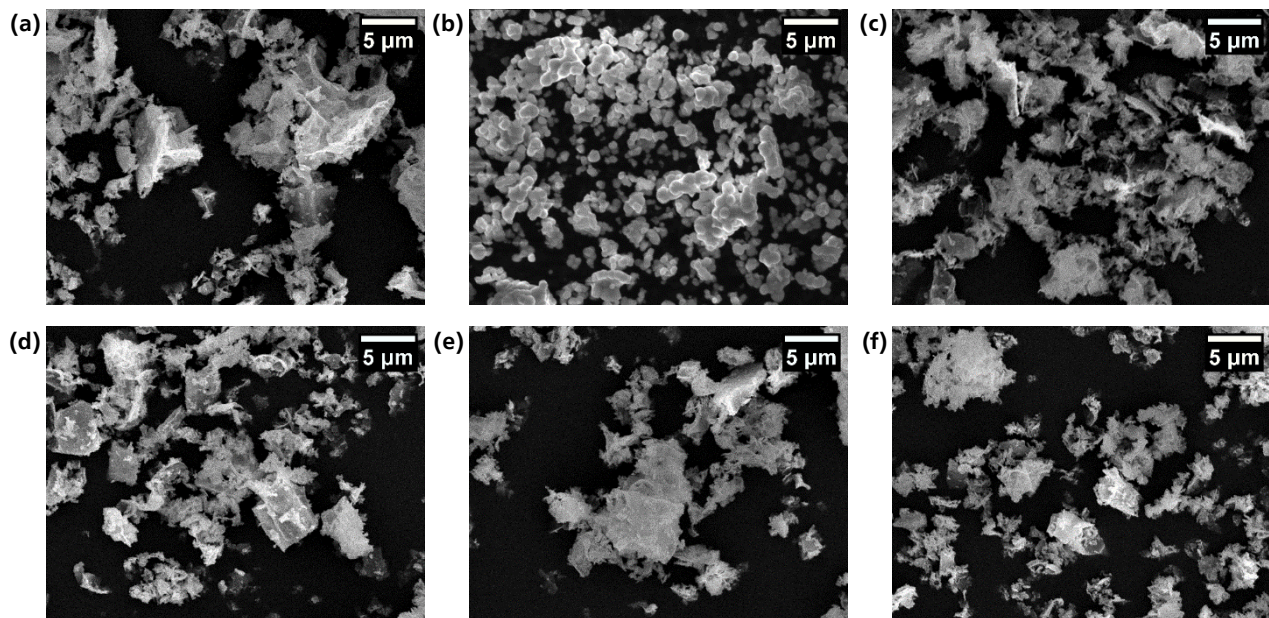


Abbildung 53: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von (a) $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ (b) $\text{Ce}_{0,8}\text{Li}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ (c) $\text{Ce}_{0,8}\text{Y}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ (d) $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$, (e) $\text{Ce}_{0,8}\text{La}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$, (f) $(\text{Ce}_{0,5}\text{Y}_{0,4}\text{Eu}_{0,1})_2\text{O}_{3+\delta}$ bei 3000-facher Vergrößerung.

In Abbildung 53 sind die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der cosubstituierten Europium-Ceroxide $\text{Ce}_{0,8}\text{M}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ ($M = \text{Zr}, \text{Li}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{La}$) sowie $(\text{Ce}_{0,5}\text{Y}_{0,4}\text{Eu}_{0,1})_2\text{O}_{3+\delta}$ dargestellt. Die cosubstituierten Proben zeigten ebenfalls die für eine So-Gel-Synthese typische Morphologie und setzten sich aus Partikeln mit einer breiten Größenverteilung zusammen. Eine Ausnahme bildete $\text{Ce}_{0,8}\text{Li}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$. Bei dieser Probe haben sich wesentlich größere Partikel mit einem Durchmesser von $(18 \pm 8) \mu\text{m}$ gebildet. Der Ausgangsstoff Lithiumnitrat fungierte bei der Synthese als Flussmittel und sorgte für eine raschere Kristallisation und somit für größere Partikel.

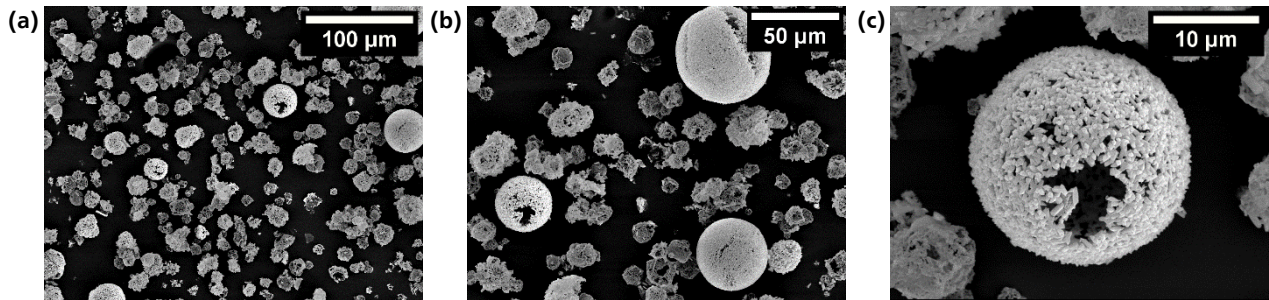


Abbildung 54: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der $\text{Ce}_{0,85}\text{Eu}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ -Hohlpartikel.

In Abbildung 54 sind die REM-Aufnahmen der $\text{Ce}_{0,85}\text{Eu}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ -Hohlpartikel dargestellt. Es sind Hohlpartikel entstanden, die sich aus kleineren Partikeln zusammensetzen, die eine Größe von ca. $0,9 \pm 0,5 \mu\text{m}$ aufwiesen. Die Größenverteilung der Hohlpartikel entsprach der des Templats.^[25]

3.2.3.3 Lumineszenzspektroskopie

In Abbildung 55 sind die Lumineszenzspektren von $\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{2-\delta}$ (mit $x = 0,015; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20$) bei 25 und 100 °C dargestellt. Die Daten der Oxide mit sehr geringen und hohen Eu^{3+} -Konzentrationen von $x = 0,0125$ und 0,05 bei 100 °C sind nicht gezeigt, da diese im dargestellten Experiment eine kaum detektierte Lumineszenz aufweisen. In den Lumineszenzspektren sind die typischen $f \rightarrow f$ -Übergänge von Eu^{3+} erkennbar. Die Eu^{3+} -Konzentration wirkt sich sowohl auf die absolute Lumineszenzintensität, als auch auf das Intensitätsverhältnis der $f \rightarrow f$ -Übergänge von Eu^{3+} aus.

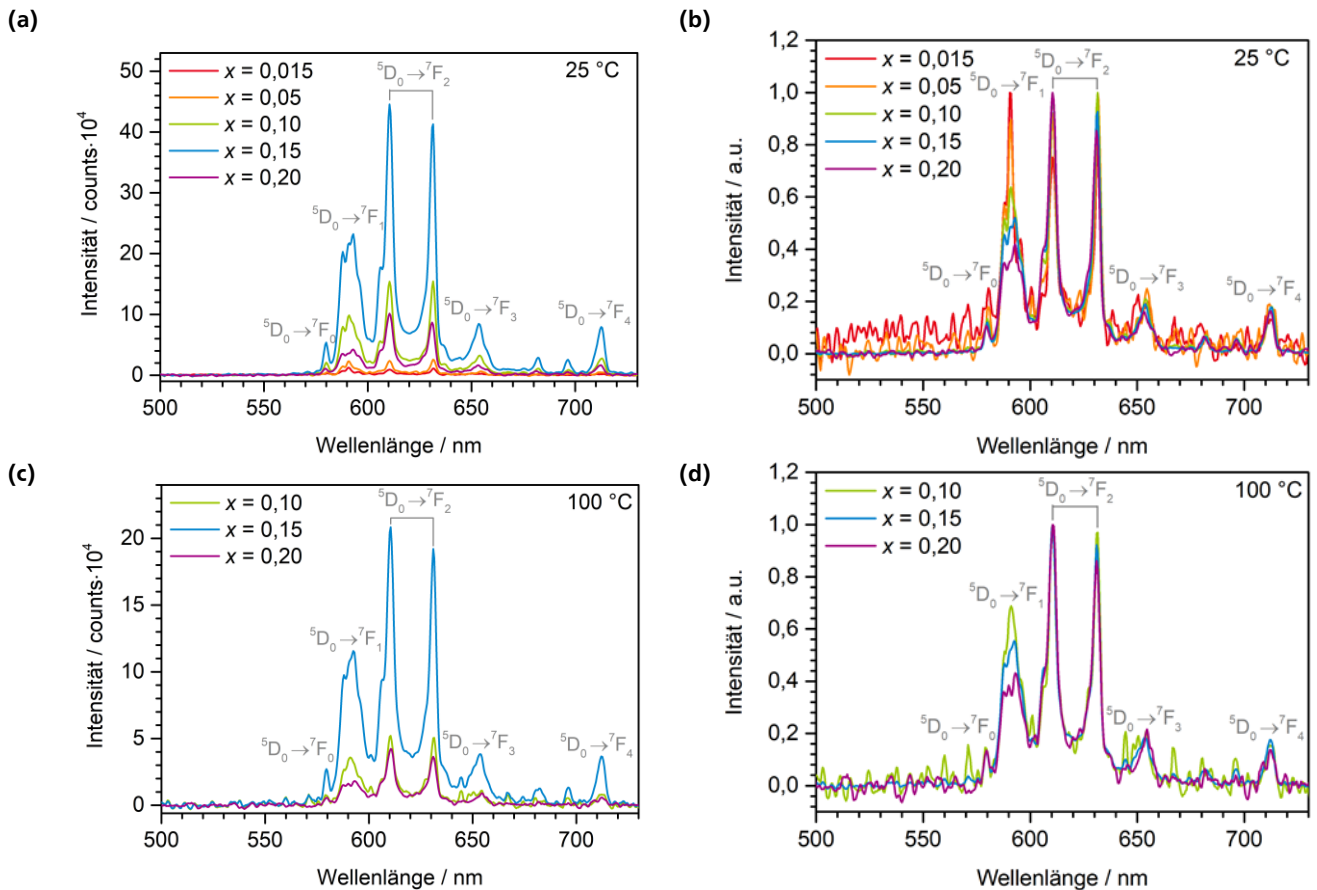


Abbildung 55: Lumineszenzspektren ($\lambda_{\text{ex}} = 355 \text{ nm}$, N_2 -Atmosphäre) von $\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{2-\delta}$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ mit (a) absoluten und (b) normierten Intensitäten sowie bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$ mit (c) absoluten und (d) normierten Intensitäten.

Bei der Anregungswellenlänge von 355 nm wird ein Elektron vom O^{2-} -Valenzband in das Ce^{4+} -Leitungsband angeregt. Es handelt sich um einen *charge transfer*-Übergang des CeO_2 -Wirtsgitters. Die absorbierte Energie wird auf den Aktivator Eu^{3+} übertragen und es kommt zur Emission im roten Spektralbereich ($> 570 \text{ nm}$).^[275,279] Es wird in den gezeigten normierten Spektren deutlich, dass sich insbesondere das Intensitätsverhältnis zwischen dem ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ - und dem ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ -Übergang, das auch als Asymmetrieverhältnis I_R/I_O bezeichnet wird, mit steigendem Eu^{3+} -Gehalt ändert. Ein erhöhter Anteil von trivalenten Fremdionen bedingt eine Veränderung der Umgebung der Eu^{3+} -Lumineszenzzentren. Dies führt dazu, dass mit steigendem Eu^{3+} -Gehalt stärkere Intensitätsunterschiede der jeweiligen Übergänge in den Spektren beobachtet werden können. Die Intensitäten und Asymmetrieverhältnisse sind in Tabelle 28 zusammengefasst und in Abbildung 56b grafisch dargestellt.

Tabelle 28: Lumineszenzintensitäten (integriert über einen Wellenlängenbereich von 570 bis 670 nm) und Asymmetrieverhältnisse I_R/I_O ($I({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2)/I({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1)$) von $\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{2-\delta}$ abhängig vom Eu^{3+} -Gehalt.

Summenformel gemäß Einwaage	Eu^{3+} -Gehalt / %	Intensität / counts ms^{-1}		I_R/I_O	
		$25 \text{ }^\circ\text{C}$	$100 \text{ }^\circ\text{C}$	$25 \text{ }^\circ\text{C}$	$100 \text{ }^\circ\text{C}$
$\text{Ce}_{0,985}\text{Eu}_{0,015}\text{O}_{2-\delta}$	1,5	3,9	-	1,39	-
$\text{Ce}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$	05	8,0	-	1,72	-
$\text{Ce}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$	10	46,2	16,7	1,92	1,82
$\text{Ce}_{0,85}\text{Eu}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$	15	129,1	65,3	2,13	2,08
$\text{Ce}_{0,8}\text{Eu}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$	20	27,9	12,1	2,63	2,56

Die Lumineszenzintensität nahm mit steigendem Eu^{3+} -Gehalt zunächst zu. Die intensivste Lumineszenz zeigte $\text{Ce}_{0,85}\text{Eu}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$. Dies ist im Einklang mit der Literatur.^[364] Bei einem Eu-Gehalt von 0,2 nahm die Intensität wieder ab, da es zu einem konzentrationsbedingten Lumineszenzquenching kommt. In einigen Veröffentlichungen wurde eine maximalen Lumineszenzintensität bei niedrigeren Eu^{3+} -Konzentrationen beobachtet.^[269,279,280] Diese Abweichungen können durch Unterschiede der Anregungswellenlänge oder der Synthesemethode und -temperatur hervorgerufen werden. Die Lumineszenz bei 100 °C erwies sich als etwa ein Drittel bis halb so intensiv wie bei Raumtemperatur (Abbildung 56).

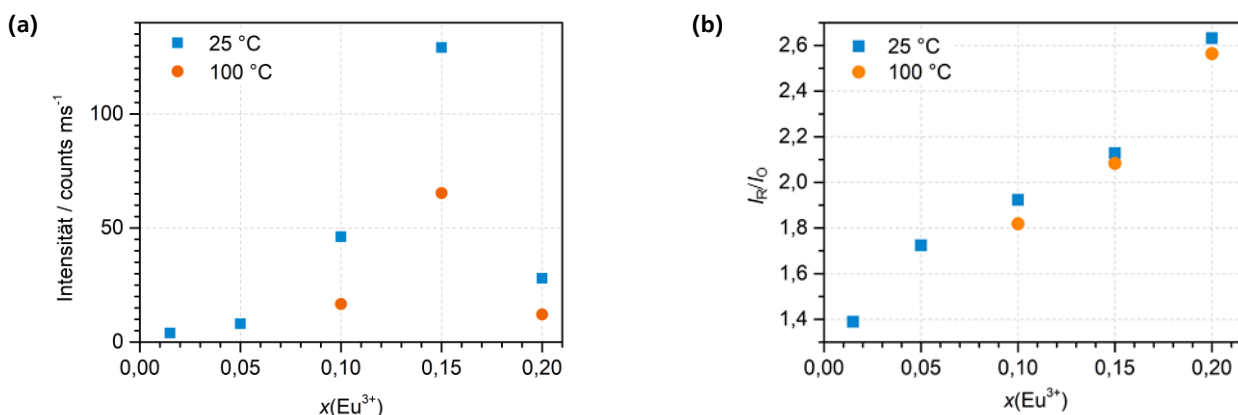


Abbildung 56: (a) Integrierte Lumineszenzintensitäten ($\lambda_{\text{ex}} = 355 \text{ nm}$, N_2 -Atmosphäre) und (b) Asymmetrieverhältnisse I_R/I_0 ($I_R/I_0 = (I_{5D_0 \rightarrow 7F_2}) / (I_{5D_0 \rightarrow 7F_1})$) von $\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{2-\delta}$ in Abhängigkeit vom Eu^{3+} -Gehalt jeweils bei 25 und 100 °C.

Der MD-Übergang $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (paritätserlaubt) bei 591 nm (Abbildung 55) war bei einer geringen Eu^{3+} -Konzentration besonders intensiv. Dies ist im Einklang mit der Literatur und zeigt, dass Eu^{3+} hauptsächlich Gitterplätze mit Inversionssymmetrie besetzt.^[275] Ist keine Inversionssymmetrie vorhanden, dominiert der ED-Übergang $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$.^[380] Die Werte von I_R/I_0 unterscheiden sich in Abhängigkeit von der Temperatur geringfügig. Bei 100 °C war die Asymmetrie etwas geringer als bei Raumtemperatur. Aufgrund der geringen Lumineszenzintensität bei erhöhter Temperatur kann es zu Abweichungen des ermittelten Asymmetrieverhältnisses kommen.

Die Erhöhung des Asymmetrieverhältnisses zeigte, dass sich die Umgebung des Aktivators mit steigender Aktivator-Konzentration ändert. Mit zunehmender Eu^{3+} -Konzentration steigt die Sauerstoffleerstellenkonzentration und die Symmetrie um Eu^{3+} nimmt ab.^[275,276] Darüber hinaus nimmt die Ce^{3+} -Konzentration mit steigender Eu^{3+} -Konzentration zu, wodurch noch mehr Sauerstoffleerstellen gebildet werden.^[273] Es kommt zu Verzerrungen und einem Aufbrechen der Inversionssymmetrie um Eu^{3+} .^[262]

In Abbildung 57 ist das Lumineszenzspektrum der $\text{Ce}_{0,85}\text{Eu}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ -Hohlpartikel im Vergleich zu den Vollpartikeln dargestellt. Die Lumineszenz der Hohlpartikel beträgt lediglich $< 1 \%$ im Vergleich zu den $\text{Ce}_{0,85}\text{Eu}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ -Vollpartikeln.

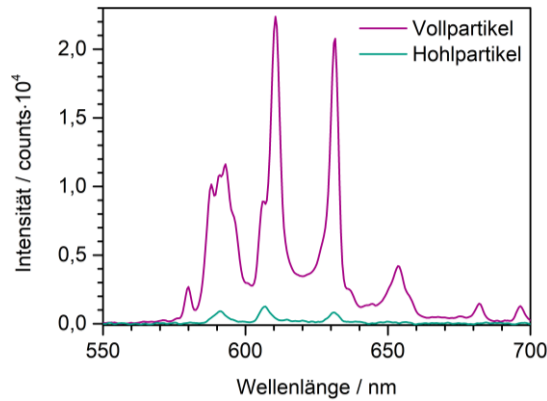


Abbildung 57: Lumineszenzspektren $\text{Ce}_{0,85}\text{Eu}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ -Hohlpartikel im Vergleich zu den $\text{Ce}_{0,85}\text{Eu}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ -Vollpartikeln ($\lambda_{\text{ex}} = 355 \text{ nm}$, N_2 -Atmosphäre, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).

In Abbildung 58 sind die normierten Lumineszenzspektren der cosubstituierten Ceroxide $\text{Ce}_{0,8}\text{M}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ ($M = \text{Zr, Li, Y, Gd, La}$) gezeigt. Alle Proben zeigten Lumineszenz. Die Cosubstitution wirkte sich auf die Aufspaltung und die relativen Verhältnisse der Banden aus. Dies bestätigte, dass die Cosubstitution die Umgebung der Eu^{3+} -Zentren stark beeinflusst.

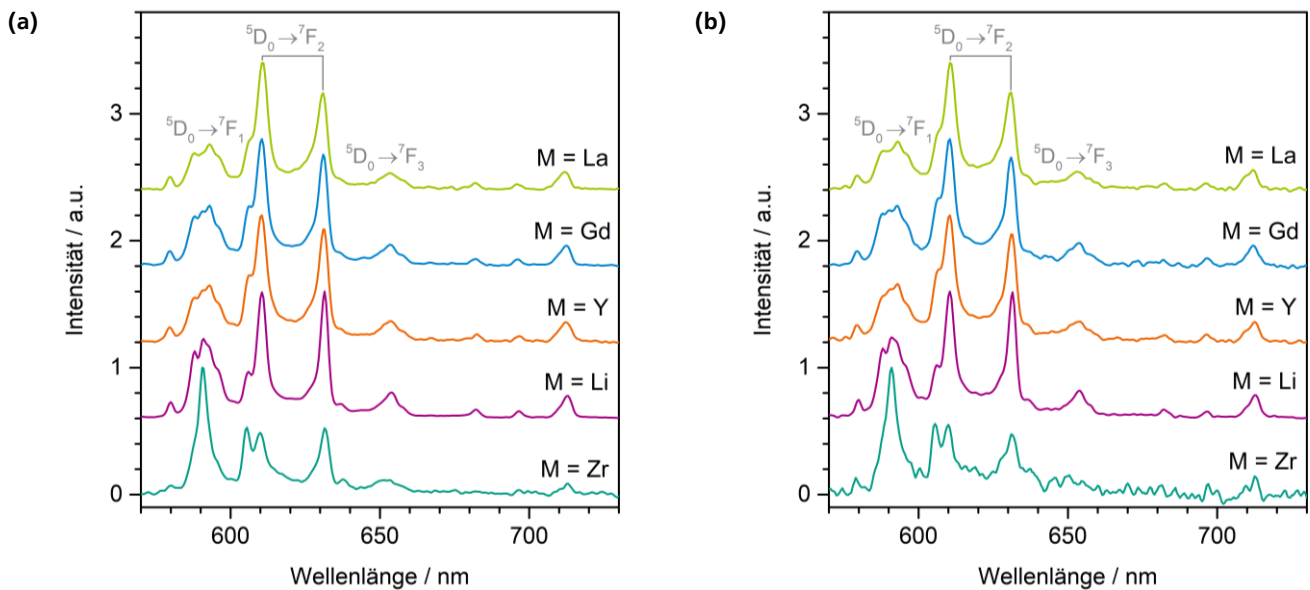


Abbildung 58: Lumineszenzspektren von $\text{Ce}_{0,8}\text{M}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ (normiert, $\lambda_{\text{ex}} = 355 \text{ nm}$, N_2 -Atmosphäre) bei (a) $25 \text{ }^\circ\text{C}$ und (b) $100 \text{ }^\circ\text{C}$.

Die ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ -Bande ist bei Eu^{3+} -Ionen, die mit Sauerstoffleerstellen assoziiert sind und deswegen eine nicht-symmetrische Umgebung aufweisen, besonders intensiv.^[381] Dieses Signal war bei den mit dreiwertigen Seltenerdmetallionen cosubstituierten Proben (Y^{3+} , Gd^{3+} , La^{3+}) stark ausgeprägt. Bei der mit Zr^{4+} cosubstituierten Verbindung war das ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ -Signal besonders intensiv. Dieses Signal ist dominant, wenn die Umgebung der Eu^{3+} -Ionen größtenteils inversionssymmetrisch ist und O_h -Symmetrie aufweist.^[262] Dies zeigte, dass der Einbau von Cosubstitution in $\text{CeO}_2:\text{Eu}$ mit einem Anteil von 10 % unter Beibehaltung des Strukturtyps einen sehr starken

Einfluss auf die Eu^{3+} -Lumineszenz ausübte. Durch die Wahl des Cosubstituenten konnten die Eu^{3+} -Banden gezielt moduliert werden.

In Abbildung 59 sind die normierten Lumineszenzspektren von $\text{Ce}_{0,8}\text{Y}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ und $(\text{Ce}_{0,5}\text{Y}_{0,4}\text{Eu}_{0,1})_2\text{O}_{3+\delta}$ im Vergleich zu $\text{Ce}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ dargestellt. Mit zunehmender Y^{3+} -Konzentration nahm die relative Intensität der $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ -Bande zu. Die Bandenstruktur von $(\text{Ce}_{0,5}\text{Y}_{0,4}\text{Eu}_{0,1})_2\text{O}_{3+\delta}$ wich von den anderen Verbindungen ab, da $(\text{Ce}_{0,5}\text{Y}_{0,4}\text{Eu}_{0,1})_2\text{O}_{3+\delta}$ im C-Typ der Lanthanoide (Raumgruppe $Ia\bar{3}$) kristallisierte. Hier war die Asymmetrie um die Eu^{3+} -Zentren besonders hoch, da im C-Typ die koordinierenden O^{2-} -Ionen um die Ln^{3+} -Ionen divakante Würfel bilden.

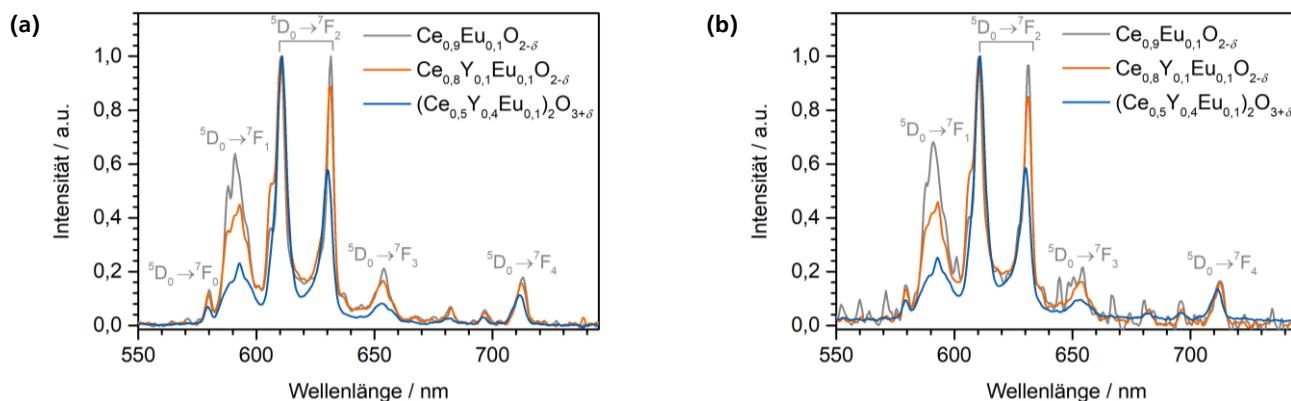


Abbildung 59: Lumineszenzspektren von $\text{Ce}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$, $\text{Ce}_{0,8}\text{Y}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ und $(\text{Ce}_{0,5}\text{Y}_{0,4}\text{Eu}_{0,1})_2\text{O}_{3+\delta}$ (normiert, $\lambda_{\text{ex}} = 355 \text{ nm}$, N_2 -Atmosphäre) bei (a) $25 \text{ }^\circ\text{C}$ und (b) $100 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tabelle 29: Lumineszenzintensitäten und Asymmetrieverhältnisse I_R/I_0 ($I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2)/I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)$) von $\text{Ce}_{0,8}\text{M}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ ($M = \text{Zr, Li, Y, Gd, La}$) und $(\text{Ce}_{0,5}\text{Y}_{0,4}\text{Eu}_{0,1})_2\text{O}_{3+\delta}$.

Verbindung	Intensität / counts ms^{-1}		I_R / I_0	
	25 °C	100 °C	25 °C	100 °C
$\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$	29,1	3,6	1,41	1,47
$\text{Ce}_{0,8}\text{Li}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$	285,2	20,5	1,89	1,92
$\text{Ce}_{0,8}\text{Y}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$	63,7	17,8	2,63	2,63
$(\text{Ce}_{0,5}\text{Y}_{0,4}\text{Eu}_{0,1})_2\text{O}_{3+\delta}$	153,0	44,1	4,00	4,17
$\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$	73,0	12,5	2,44	2,38
$\text{Ce}_{0,8}\text{La}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$	66,8	5,7	2,94	2,86

Die Asymmetrieverhältnisse und Lumineszenzintensitäten der Cer-Mischoxide sind in Tabelle 29 zusammengefasst. Die Leuchtstoffe zeigten eine starkes temperaturbedingtes Quenching der Lumineszenz (Abbildung 60). Die Intensität betrug bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$ lediglich ca. 30 % der Intensität bei Raumtemperatur. Alle cosubstituierten Leuchtstoffe, die mit aliovalenten Kationen cosubstituiert sind, zeigen im Vergleich zu $\text{Ce}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ bei Raumtemperatur eine höhere Intensität. $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ zeigte die geringste Lumineszenzintensität. In Abbildung 60b ist zu erkennen, dass durch die Cosubstitution mit Y^{3+} die Lumineszenz intensiver wurde. $(\text{Ce}_{0,5}\text{Y}_{0,4}\text{Eu}_{0,1})_2\text{O}_{3+\delta}$ zeigte eine besonders intensive Lumineszenz. In $(\text{Ce}_{0,5}\text{Y}_{0,4}\text{Eu}_{0,1})_2\text{O}_{3+\delta}$ wiesen die Eu^{3+} -Ionen strukturell bedingt eine besonders asymmetrische Umgebung auf.

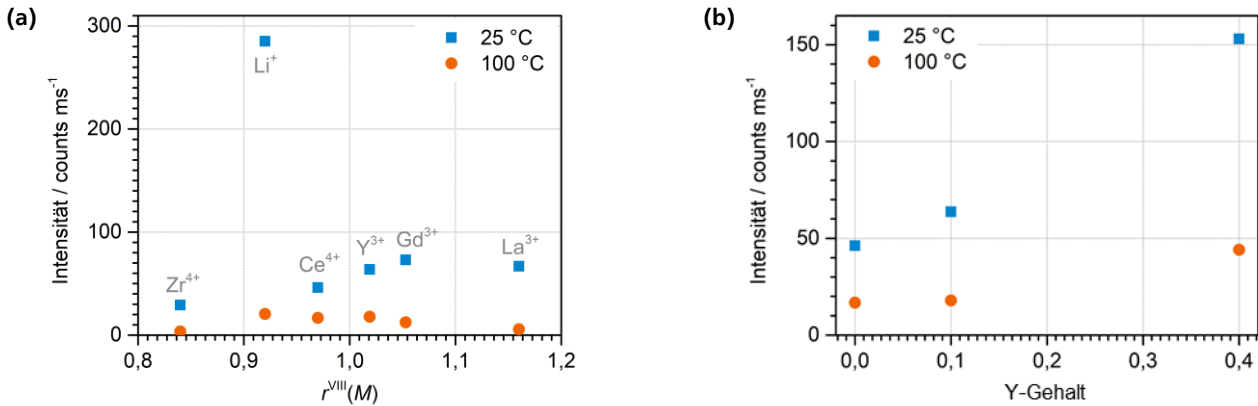


Abbildung 60: Lumineszenzintensitäten ($\lambda_{\text{ex}} = 355 \text{ nm}$, N_2 -Atmosphäre) von (a) $\text{Ce}_{0,8}\text{M}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ und $\text{Ce}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ in Abhängigkeit vom Ionenradius von M und von (b) $\text{Ce}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$, $\text{Ce}_{0,8}\text{Y}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ und $(\text{Ce}_{0,5}\text{Y}_{0,4}\text{Eu}_{0,1})_2\text{O}_{3+\delta}$ in Abhängigkeit vom Yttriumgehalt jeweils bei 25 und 100 °C.

In Abbildung 61 sind die Asymmetrieverhältnisse der $\text{Ce}_{0,8}\text{M}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ -Proben im Vergleich zu $\text{Ce}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ grafisch dargestellt. Bis auf kleine Abweichungen zeigten die Leuchtstoffe bei 25 °C und 100 °C gleiche $I_{\text{R}}/I_{\text{O}}$ Werte. Hervorzuheben ist, dass sich die Asymmetrieverhältnisse abhängig von M stark unterschieden. Die Cosubstitution mit Seltenerdmetallen sorgte für eine Erhöhung von $I_{\text{R}}/I_{\text{O}}$,^[98] während die Cosubstitution mit Zr^{4+} zu einer Verringerung führte. Mit zunehmendem Ionenradius von M stieg die Asymmetrie tendenziell. Eine Ausnahme stellte $\text{Ce}_{0,8}\text{Y}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ dar, das eine etwas höhere Asymmetrie zeigte.

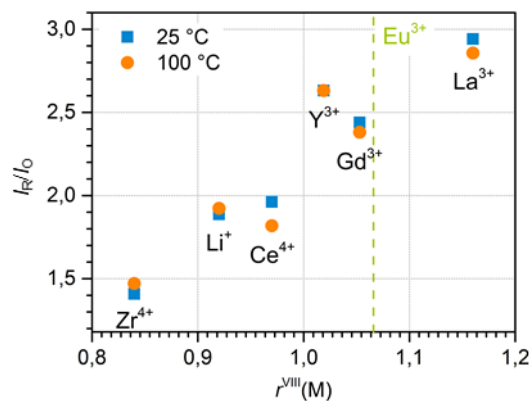


Abbildung 61: Asymmetrieverhältnisse $I_{\text{R}}/I_{\text{O}}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 355 \text{ nm}$, N_2 -Atmosphäre) von $\text{Ce}_{0,8}\text{M}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ ($M = \text{Zr}, \text{Li}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{La}$) und $\text{Ce}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ bei 25 und 100 °C in Abhängigkeit vom Ionenradius der Cosubstituenten M .

Die mit Abstand intensivste Lumineszenz zeigte $\text{Ce}_{0,8}\text{Li}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ (Abbildung 60a) da das Lithiumsalz bei der Synthese als Flussmittel fungierte, das für einen beschleunigten Kristallisationsprozess und somit für ein kristallineres Produkt sorgte.^[84] Durch die Veränderung der Kristallisationseigenschaften wurde außerdem die Oberflächenbeschaffenheit beeinflusst. In der Literatur wird beschrieben, dass die Anzahl von Oberflächen-OH-Defekten verringert wird und durch das Fehlen von möglichen Relaxationsprozessen ist der angeregte Zustand stabiler wird, was sich positiv auf die Lumineszenzintensität auswirkt.^[267] Aufgrund der hohen Anzahl an Leerstellen, die durch den Einbau von Li^+ -Ionen aufgrund des Ladungsausgleichs entstehen, wäre eine hohe Asymmetrie um Eu^{3+} zu erwarten.^[382] Die beobachteten Asymmetrieverhältnisse von $\text{Ce}_{0,8}\text{Li}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ und

$\text{Ce}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2,\delta}$ waren allerdings etwa gleich groß. Da sich die Sauerstoffleerstellen folglich nicht in der direkten Nachbarschaft der Eu^{3+} -Zentren befanden, wurde davon ausgegangen, dass diese nicht für die intensive Lumineszenz von $\text{Ce}_{0,8}\text{Li}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2,\delta}$ verantwortlich sind.

Die Cosubstitution mit dreiwertigen Seltenerdmetallionen sorgte für eine Erhöhung der Lumineszenzintensität um 37 % ($M = \text{Y}$) bis 58 % ($M = \text{Gd}$). Diese Intensitätserhöhung lässt sich vermutlich auf die Entstehung von Sauerstoffleerstellen zurückführen. Die Sauerstoffleerstellen in der direkten Nachbarschaft von Eu^{3+} sorgten für ein größeres Asymmetrieverhältnis I_R/I_O .^[98] Eine hohe Asymmetrie erhöht die Wahrscheinlichkeit eines $f \rightarrow f$ -Übergangs durch die Abschwächung der LAPORTE-Selektionsregel und führt zu einer Erhöhung der Quantenausbeute der Lumineszenz.^[262] Darüber hinaus vermitteln Sauerstoffleerstellen den Energietransfer vom Wirtsgitter auf den Aktivator.^[375] Die Lumineszenzintensitäten von $\text{Ce}_{0,8}\text{SE}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2,\delta}$ unterschieden sich nur geringfügig (Abbildung 60a), während I_R/I_O vom Ionenradius des Cosubstituenten abhängig war (Abbildung 61). Bei einer Cosubstitution mit großen Ionen wie La^{3+} war die Asymmetrie größer verglichen mit Gd^{3+} - und Y^{3+} -Ionen.^[98] Eine Cosubstitution mit großen Seltenerdmetallionen sorgt aufgrund der Abstoßung der Sauerstoffleerstellen für Leerstellen in der direkten Nachbarschaft des lumineszenten Eu^{3+} -Zentrums (Bildung von EuO_7 -Einheiten).^[98,262] Kleine Cosubstituenten, wie Y^{3+} und Gd^{3+} , ziehen hingegen Sauerstoffleerstellen an, sodass sich weniger Leerstellen in der direkten Nachbarschaft von Eu^{3+} befinden und sich häufiger EuO_8 -Einheiten bilden.^[262] Es kommt zu einer Ausordnung der Defekte, wodurch die Sauerstoffmobilität verringert wird.^[262,372] Die Cosubstitution sorgt außerdem aufgrund der Gitterspannungen für eine asymmetrische Umgebung um das Eu^{3+} -Zentrum, auch wenn dieses nicht mit einer Sauerstoffleerstelle assoziiert ist. Die Verringerung der durchschnittlichen Ladungsdichte aufgrund der Zunahme der Leerstellenkonzentration ist als weitere Ursache für die Intensitätserhöhung denkbar.^[379]

Eine Cosubstitution mit Zirconium sorgte für eine Verringerung der Lumineszenzintensität. Durch den Einbau von Zr^{4+} -Ionen sind keine zusätzlichen Sauerstoffleerstellen entstanden. Das geringe Asymmetrieverhältnis zeigte, dass die Symmetrie um die Eu^{3+} -Zentren durch die Cosubstitution mit Zr^{4+} -Ionen erhöht wurde.

3.2.3.4 Thermogravimetrische Analyse

Es wurden thermogravimetrische Untersuchungen $\text{CeO}_{2,\delta}$ und europiumdotierten Ceroxiden durchgeführt, um die Massenänderung während der Temperaturbehandlung in verschiedenen Atmosphären (oxidativ, inert, reduktiv) zu untersuchen (Abbildung 62a).

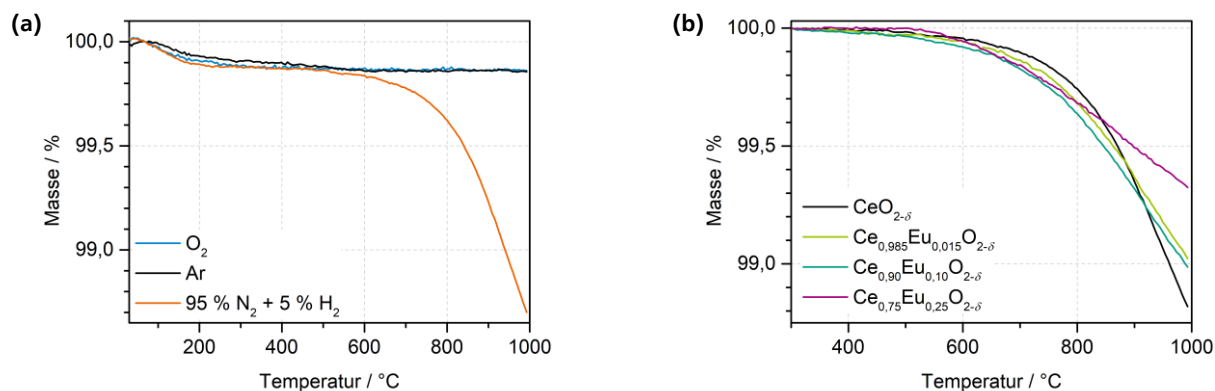


Abbildung 62: TG-Diagramme von (a) CeO_{2-δ} in verschiedenen Atmosphären und (b) Ce_{1-x}Eu_xO_{2-δ} mit x = 0; 0,015; 0,1 und 0,25 in 95 % N₂ und 5 % H₂.

Bei ca. 100 °C war für CeO_{2-δ} unabhängig von der Atmosphäre ein geringer Massenverlust zu beobachten. Wahrscheinlich verdampft Wasser, das an der Oberfläche adsorbiert war. In O₂ und Argon blieb die Masse danach konstant. In einer reduktiven Atmosphäre kam es ab 789 °C gemäß Gleichung 24 zu einem Massenverlust.



Durch die reduktive Atmosphäre in Gegenwart von Wasserstoff wurde ein Teil der Ce⁴⁺-Ionen zu Ce³⁺ reduziert. Dabei wurde Sauerstoff in Form von H₂O frei. Bei einem Vergleich der Massenverluste der europiumsubstituierten Ceroxide mit unterschiedlichen Eu³⁺-Konzentrationen (Abbildung 62b, Tabelle 30), fällt auf, dass sich die Verbindungen in reduktiver Atmosphäre unterschiedlich verhielten. CeO_{2-δ} zeigte den größten Massenverlust. Je höher der Eu³⁺-Gehalt, desto geringer war die Menge an Sauerstoff, die freigesetzt wurde. Ursache war die höhere Leerstellenkonzentration, die mit einem hohen Eu³⁺-Gehalt einhergeht. Mit steigendem Eu³⁺-Gehalt veränderte sich außerdem die Temperatur, ab der ein Massenverlust zu beobachten war. Je höher die Eu³⁺-Konzentration, desto früher begann die Reduktion.

Tabelle 30: Ergebnisse der Thermogravimetrischen Analyse von Ce_{1-x}Eu_xO_{2-δ} mit x = 0; 0,015; 0,1 und 0,25 mit der Temperatur des Beginns des Massenverlusts T_{start}, der Restmasse nach der TG, der experimentell bestimmten Leerstellenkonzentration δ_{exp} und der Menge an entstandenem H₂O.

Probe	T _{start} / °C	Masse bei 985 °C / %	δ _{exp} bei 985 °C	n(H ₂ O) / mmol
CeO _{2-δ}	789	98,85	0,1238	123,71
Ce _{0,985} Eu _{0,015} O _{2-δ}	786	98,94	0,1216	114,06
Ce _{0,9} Eu _{0,1} O _{2-δ}	720	99,00	0,1579	107,81
Ce _{0,75} Eu _{0,25} O _{2-δ}	621	99,34	0,1965	71,39

3.2.3.5 In situ-Diffraktometrie

In Abbildung 63 sind die Gitterparameter von CeO_{2-δ} in Abhängigkeit von der Temperatur in oxidativer, inerter und reduktiver Atmosphäre dargestellt.

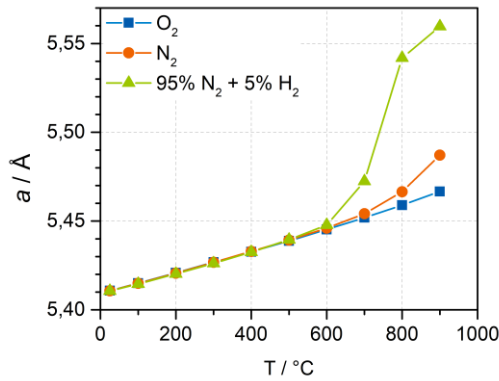


Abbildung 63: Gitterparameter von $\text{CeO}_{2-\delta}$ in Abhängigkeit von der Temperatur in unterschiedlichen Atmosphären.

In O_2 -Atmosphäre nahm der Gitterparameter aufgrund der thermischen Expansion linear zu. In inerter Atmosphäre kam es ab ca. $600\text{ }^\circ\text{C}$ zur Abweichung vom linearen Verhalten. In reduktiver Atmosphäre nahm das Elementarzellenvolumen ab $600\text{ }^\circ\text{C}$ stark zu. In einer sauerstofffreien Atmosphäre kam es bei hohen Temperaturen zur Reduktion von Ce^{4+} zu Ce^{3+} . Dabei wurde Sauerstoff frei und es sind Sauerstofflücken entstanden (Gleichung 25).^[8] In Gegenwart von Wasserstoff entstand H_2O (Gleichung 26).



In Abbildung 64a ist die Veränderung des Gitterparameters a in Abhängigkeit von der Temperatur für unterschiedliche Eu^{3+} -Konzentrationen aufgetragen. Mit zunehmendem Eu^{3+} -Gehalt begann die Bildung von Ce^{3+} bereits bei niedrigeren Temperaturen (bei ca. $500\text{ }^\circ\text{C}$ statt bei $700\text{ }^\circ\text{C}$ für CeO_2). Die Expansion war jedoch bei $900\text{ }^\circ\text{C}$ bei einem hohen Eu^{3+} -Gehalt geringer als bei reinem $\text{CeO}_{2-\delta}$ (Abbildung 64b). Dieses Ergebnis ist im Einklang mit den thermogravimetrischen Messungen unter reduktiver Atmosphäre

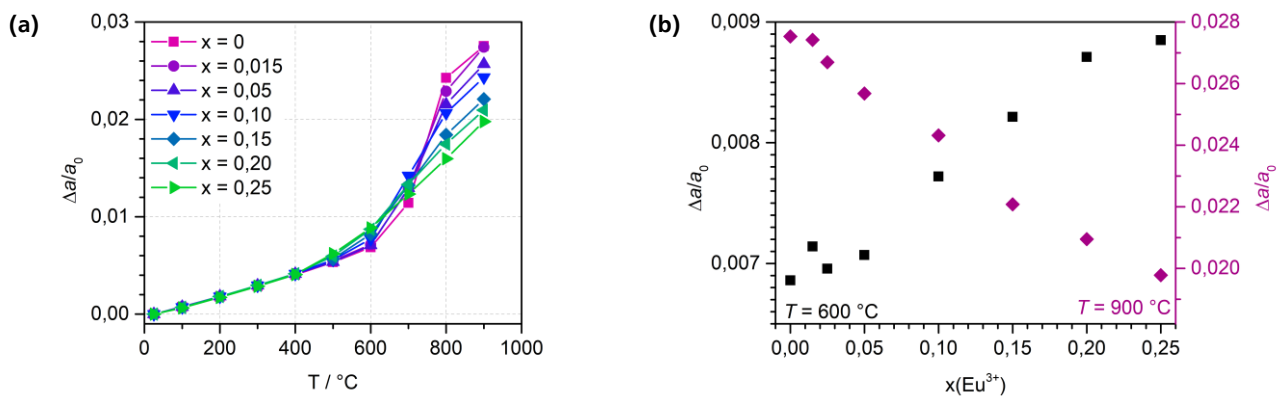


Abbildung 64: (a) Gitterparameter a von $\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,2$) in Abhängigkeit von der Temperatur in einer Atmosphäre von $95\% \text{ N}_2$ und $5\% \text{ H}_2$ und (b) bei $600\text{ }^\circ\text{C}$ und $900\text{ }^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit von der Eu^{3+} -Konzentration.

In Abbildung 65a ist die Veränderung von a in Abhängigkeit von der Temperatur für unterschiedliche Substituenten (SE^{3+}) im Vergleich zu $\text{Ce}(\text{IV})$ oxid aufgetragen. Bis auf kleine Abweichungen sind die Kurvenverläufe sehr ähnlich. Proben, die mit $10\% \text{ Zr}^{4+}$ bzw. Li^+ substituiert sind, (Abbildung 65b) zeigten ein ähnliches Verhalten wie $\text{CeO}_{2-\delta}$.

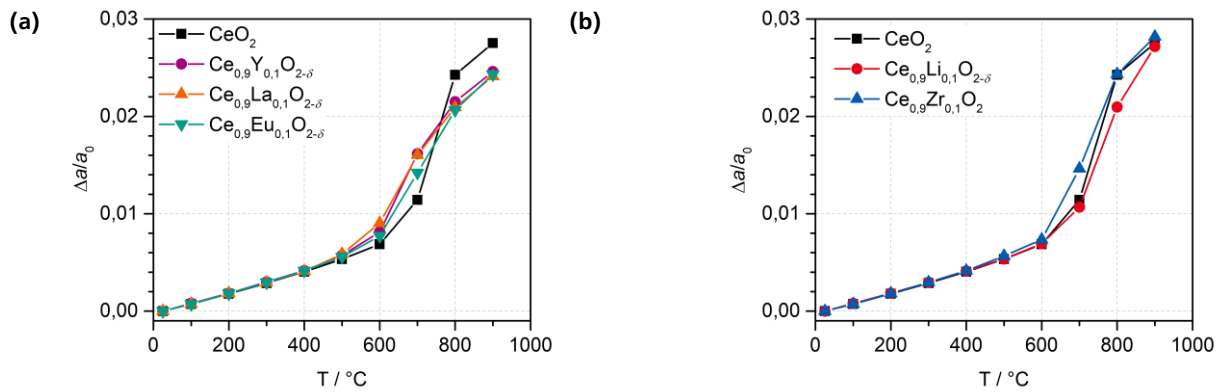


Abbildung 65: Gitterparameter von CeO_2 und $\text{Ce}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ mit (a) $M = \text{Y, La, Eu}$ bzw. (b) $M = \text{Zr, Li}$ in Abhängigkeit von der Temperatur in einer Atmosphäre von 95 % N_2 und 5 % H_2 .

In Abbildung 66 ist die Auswirkung des Wechsels der Atmosphäre (Zugabe von H_2) auf die Reflexposition bzw. den Gitterparameter a in Abhängigkeit von der Zeit gezeigt. Selbst bei hohen Temperaturen, wie beispielsweise $900\text{ }^\circ\text{C}$ fand die Reduktion nur langsam statt. 150 min nach Zuschalten von Wasserstoff hatte sich immer noch kein Gleichgewicht eingestellt, der Gitterparameter a stieg weiter an.

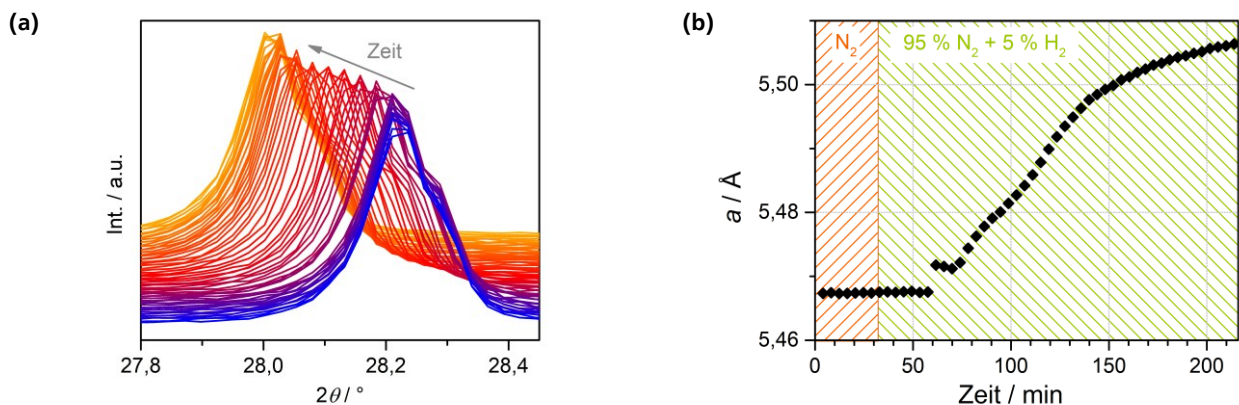


Abbildung 66: Röntgenpulverdiffraktometrische Messungen von CeO_2 in einer Atmosphäre von N_2 , bzw. 95 % N_2 und 5 % H_2 , (a) Verschiebung des (111)-Reflexes, (b) Gitterparameter a in Abhängigkeit von der Zeit.

3.2.4 *In situ*-Photolumineszenzspektroskopie

3.2.4.1 Allgemein

Um das Potenzial von Europium-dotierten Ceroxiden für den Einsatz als lumineszente Sauerstoffsensoren zu untersuchen, wurden die spektroskopischen Eigenschaften in verschiedenen Atmosphären untersucht. Die Proben wurden bei einer Wellenlänge von 355 nm angeregt und Lumineszenzspektren bei Raumtemperatur und $100\text{ }^\circ\text{C}$, sowie in Stickstoff, Sauerstoff und Mischungen aus beiden Gasen aufgenommen. Um die Reversibilität des Sauerstoffquenchings zu überprüfen, wurde die Probe abwechselnd einer Atmosphäre aus N_2 und O_2 ausgesetzt und währenddessen die Lumineszenz detektiert. Nach einem Wechsel der Atmosphäre wurde nach dem Umschalten stets 60 s gewartet, bis mit der Aufnahme des Spektrums begonnen wurde. Ein thermographischer

Leuchtstoff $(Y_{0,92}Eu_{0,08})_2O_3$, bei dem kein signifikanter Einfluss der Atmosphäre auf die Lumineszenz zu erwarten war,^[6,7] wurde als Referenz untersucht.

3.2.4.2 Referenzleuchtstoff $(Y_{0,92}Eu_{0,08})_2O_3$

Es wurden Emissionsspektren des Referenzleuchtstoffs $(Y_{0,92}Eu_{0,08})_2O_3$ in Stickstoff und Sauerstoff bei 25 und 100 °C aufgezeichnet (Abbildung 67).

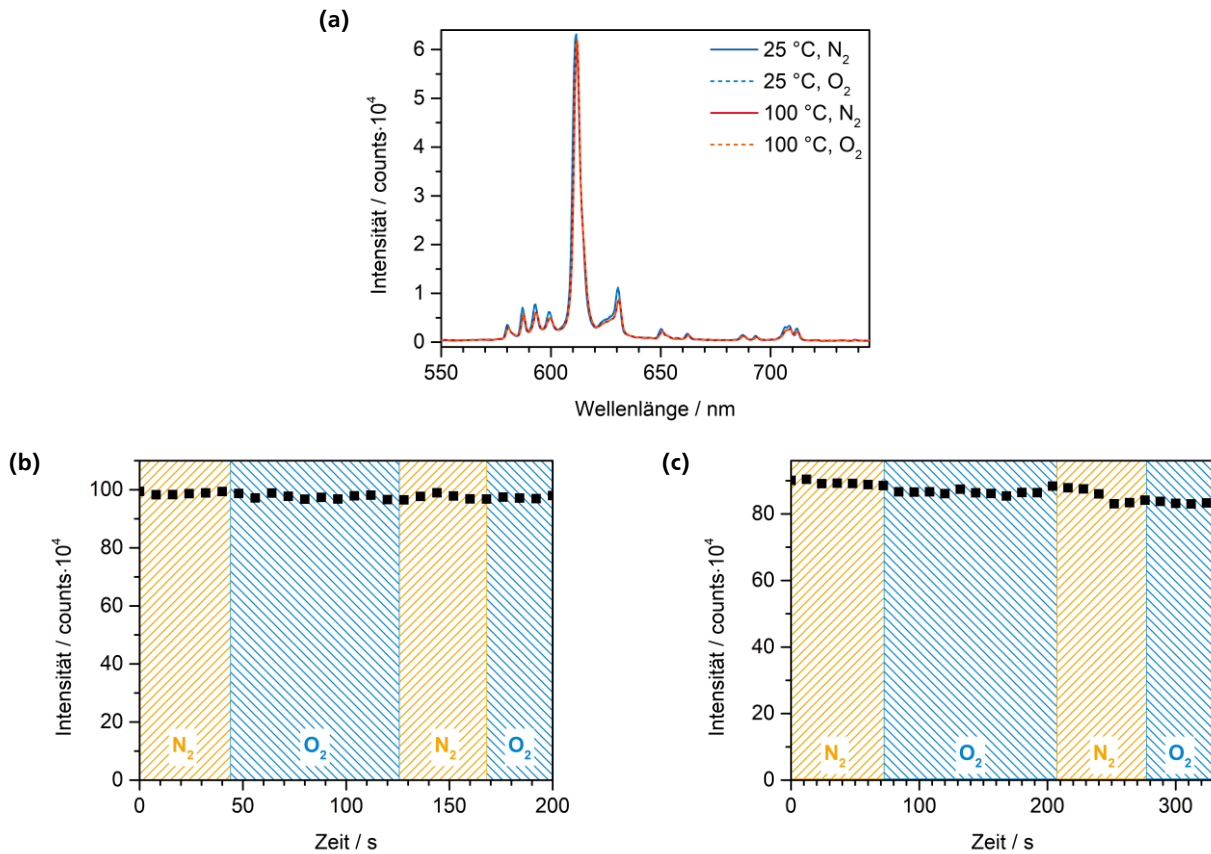


Abbildung 67: (a) Lumineszenzspektren ($\lambda_{\text{ex}} = 355 \text{ nm}$) von $(Y_{0,92}Eu_{0,08})_2O_3$ bei 25 °C und 100 °C, sowie in N_2 und in O_2 . (b und c) Integrierte Lumineszenzintensitäten ($\lambda_{\text{ex}} = 355 \text{ nm}$) bei einem Wechsel der Atmosphäre zwischen N_2 und O_2 bei (b) 25 °C und (c) 100 °C.

$(Y_{0,92}Eu_{0,08})_2O_3$ zeigte eine sehr intensive Lumineszenz.^[383] Sowohl der Atmosphärenwechsel als auch die Temperaturerhöhung auf 100 °C nahmen kaum Einfluss auf die Emissionseigenschaften, die somit als annähernd konstant betrachtet werden können. Ein geringer Einfluss der Atmosphäre auf die Lumineszenzintensität ist aufgrund der Entstehung von Sauerstofflückenstellen bei geringen O_2 -Partialdrücken zwar denkbar, schien aber kaum eine Rolle zu spielen. Es waren leichte Fluktuationen zu beobachten, die von Energieschwankungen des Lasers resultieren.

3.2.4.3 *In situ*-Lumineszenzspektroskopie an $\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{2-\delta}$

In Abbildung 68 sind die Lumineszenzspektren von $\text{Ce}_{0,985}\text{Eu}_{0,015}\text{O}_{2-\delta}$ und $\text{Ce}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$ aufgenommen in Stickstoff- und Sauerstoffatmosphäre und die integrierten Lumineszenzintensitäten bei einem Wechsel der Atmosphäre dargestellt. Die Lumineszenzintensität sank auf 28 % ($\text{Ce}_{0,985}\text{Eu}_{0,015}\text{O}_{2-\delta}$) bzw. 21 % ($\text{Ce}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$) der Ausgangsintensität $I(\text{N}_2)_{\text{Start}}$, wenn der Leuchtstoff Sauerstoff ausgesetzt wurde. Dabei blieben die relativen Intensitätsverhältnisse der einzelnen Signale gleich. Die Reaktion auf den Atmosphärenwechsel erfolgte innerhalb weniger Sekunden. Die Lumineszenzintensität konnte teilweise wiederhergestellt werden (42 % bzw. 31% der Ausgangsintensität), indem der Leuchtstoff Stickstoff ausgesetzt wurde. Die ursprüngliche Lumineszenzintensität wurde nicht erreicht.

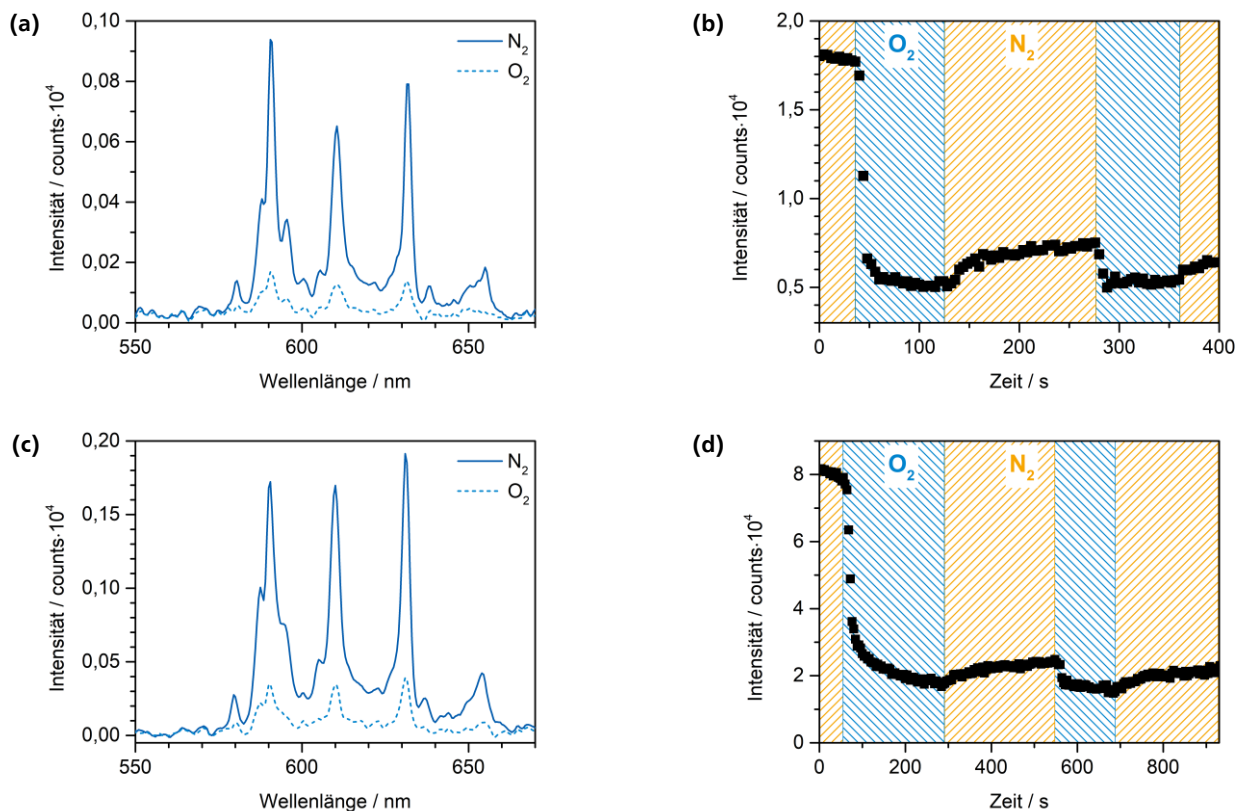


Abbildung 68: Lumineszenzspektren ($\lambda_{\text{ex}} = 355 \text{ nm}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$) von (a) $\text{Ce}_{0,985}\text{Eu}_{0,015}\text{O}_{2-\delta}$ und (c) $\text{Ce}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$ in N_2 und O_2 . Integrierte Lumineszenzintensitäten ($\lambda_{\text{ex}} = 355 \text{ nm}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$) von (b) $\text{Ce}_{0,985}\text{Eu}_{0,015}\text{O}_{2-\delta}$ und (d) $\text{Ce}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$ bei einem Wechsel der Atmosphäre zwischen N_2 und O_2 .

In Abbildung 69a sind die Lumineszenzspektren von $\text{Ce}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ dargestellt. Wurde der Leuchtstoff einer Sauerstoffatmosphäre ausgesetzt, nahm die Lumineszenzintensität stark ab, sodass sie 43 % der Ausgangsintensität betrug. Alle Signale waren davon gleichermaßen betroffen. Mit Stickstoff konnte die Lumineszenzintensität teilweise wiederhergestellt werden (57 % verglichen mit $I(\text{N}_2)_{\text{Start}}$, Abbildung 69b und c). Die Intensität stieg nur langsam und erreichte innerhalb von etwa 250 s keine Sättigung. Bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$ reagierte der Leuchtstoff rascher auf den Wechsel der Atmosphäre und die Intensität konnte mit Hilfe von Stickstoff effektiver wiederhergestellt werden (bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ auf 57 % und $100 \text{ }^\circ\text{C}$ auf 80 % verglichen mit $I(\text{N}_2)_{\text{Start}}$).

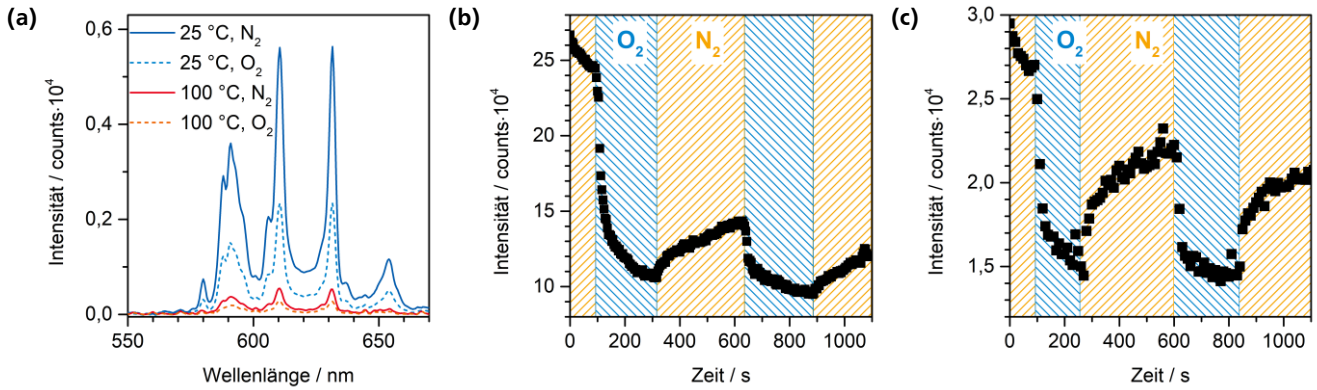


Abbildung 69: (a) Lumineszenzspektren ($\lambda_{\text{ex}} = 355 \text{ nm}$) von $\text{Ce}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ bei 25 und 100 °C sowie in N_2 und O_2 . Integrierte Lumineszenzintensitäten bei einem Wechsel der Atmosphäre zwischen N_2 und O_2 bei (b) 25 °C und (c) 100 °C.

In Abbildung 70 und Abbildung 71 sind die Daten von $\text{Ce}_{0,85}\text{Eu}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ und $\text{Ce}_{0,8}\text{Eu}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ gezeigt. Die Auswirkung der Atmosphäre auf die Lumineszenz war vergleichbar mit $\text{Ce}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$. Das Lumineszenzquenching durch Sauerstoff verlief recht langsam, sodass kein konstanter Wert erreicht wurde, bevor die Probe erneut Stickstoff ausgesetzt wurde. Bei $\text{Ce}_{0,85}\text{Eu}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ wurde die Intensität auf 77 % (bzw. 65 % bei 100 °C) und bei $\text{Ce}_{0,8}\text{Eu}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ auf 75 % (bzw. 82 % bei 100 °C) verringert.

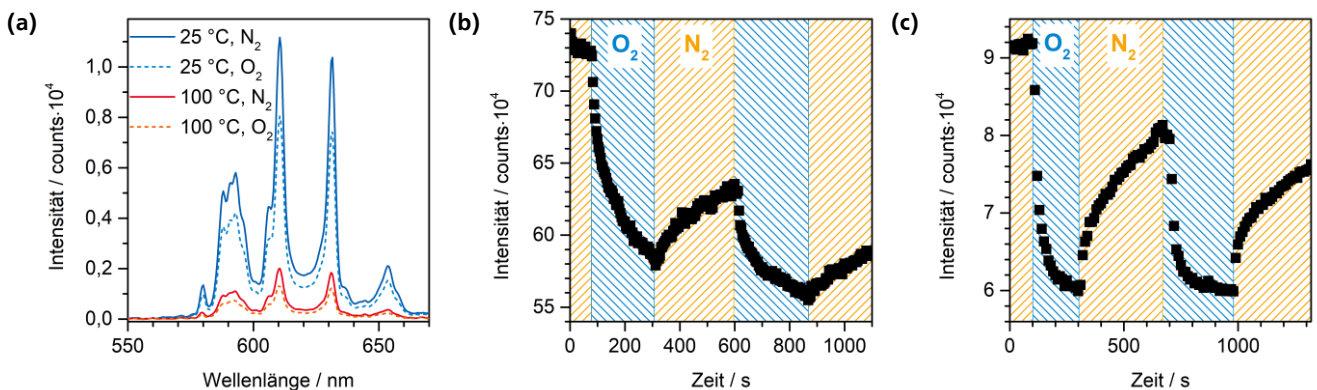


Abbildung 70: (a) Lumineszenzspektren ($\lambda_{\text{ex}} = 355 \text{ nm}$) von $\text{Ce}_{0,85}\text{Eu}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ bei 25 und 100 °C sowie in N_2 und O_2 . Integrierte Lumineszenzintensitäten bei einem Wechsel der Atmosphäre zwischen N_2 und O_2 bei (b) 25 °C und (c) 100 °C.

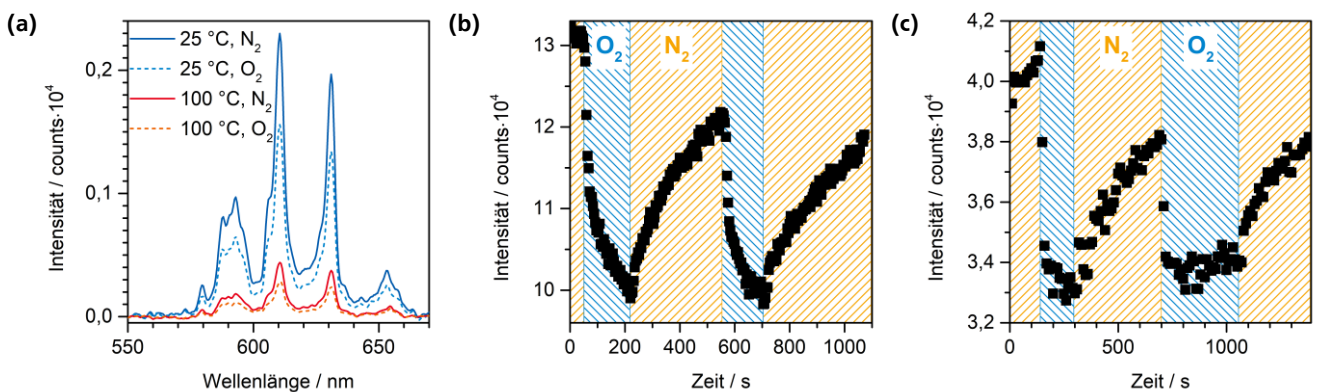


Abbildung 71: (a) Lumineszenzspektren ($\lambda_{\text{ex}} = 355 \text{ nm}$) von $\text{Ce}_{0,8}\text{Eu}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ bei 25 und 100 °C sowie in N_2 und O_2 . Integrierte Lumineszenzintensitäten bei einem Wechsel der Atmosphäre zwischen N_2 und O_2 bei (b) 25 °C und (c) 100 °C.

Bei allen Proben fiel die Lumineszenzintensität stark ab, sobald Sauerstoff zugeschaltet wird. Dieser starke Abfall war umso größer, je geringer die Eu^{3+} -Konzentration war. Bei einem Vergleich der Intensitäten in Sauerstoff $I(\text{O}_2)$ in Relation zur Startkonzentration in Stickstoff $I(\text{N}_2)_{\text{Start}}$ (Abbildung 72a) wurde deutlich, dass dieser Wert mit steigender Eu^{3+} -Konzentration tendenziell zunahm. Die effektive Regeneration durch die Stickstoffatmosphäre zeigte, dass in Sauerstoff hauptsächlich reversible Quenchingprozesse auftraten. Je niedriger $I(\text{O}_2)/I(\text{N}_2)_{\text{Reg}}$ (Intensität in Stickstoff nach der Regeneration), desto höher war die Sensitivität der Leuchtstoffe auf einen Wechsel der Atmosphäre. Bei 100 °C war die Sensitivität wesentlich höher als bei Raumtemperatur. Das Verhältnis zwischen $I(\text{N}_2)_{\text{Reg}}$ und $I(\text{N}_2)_{\text{Start}}$ zeigt, in wie weit die Lumineszenzintensität nach einem Quenching durch Sauerstoff mit Stickstoff wiederhergestellt werden konnte. Dieser Wert nahm ebenfalls mit steigender Eu^{3+} -Konzentration zu. Insbesondere bei hohen Eu^{3+} -Konzentrationen ($\geq 0,15$) konnte die Lumineszenzintensität mit Stickstoff zu über 85 % wiederhergestellt werden.

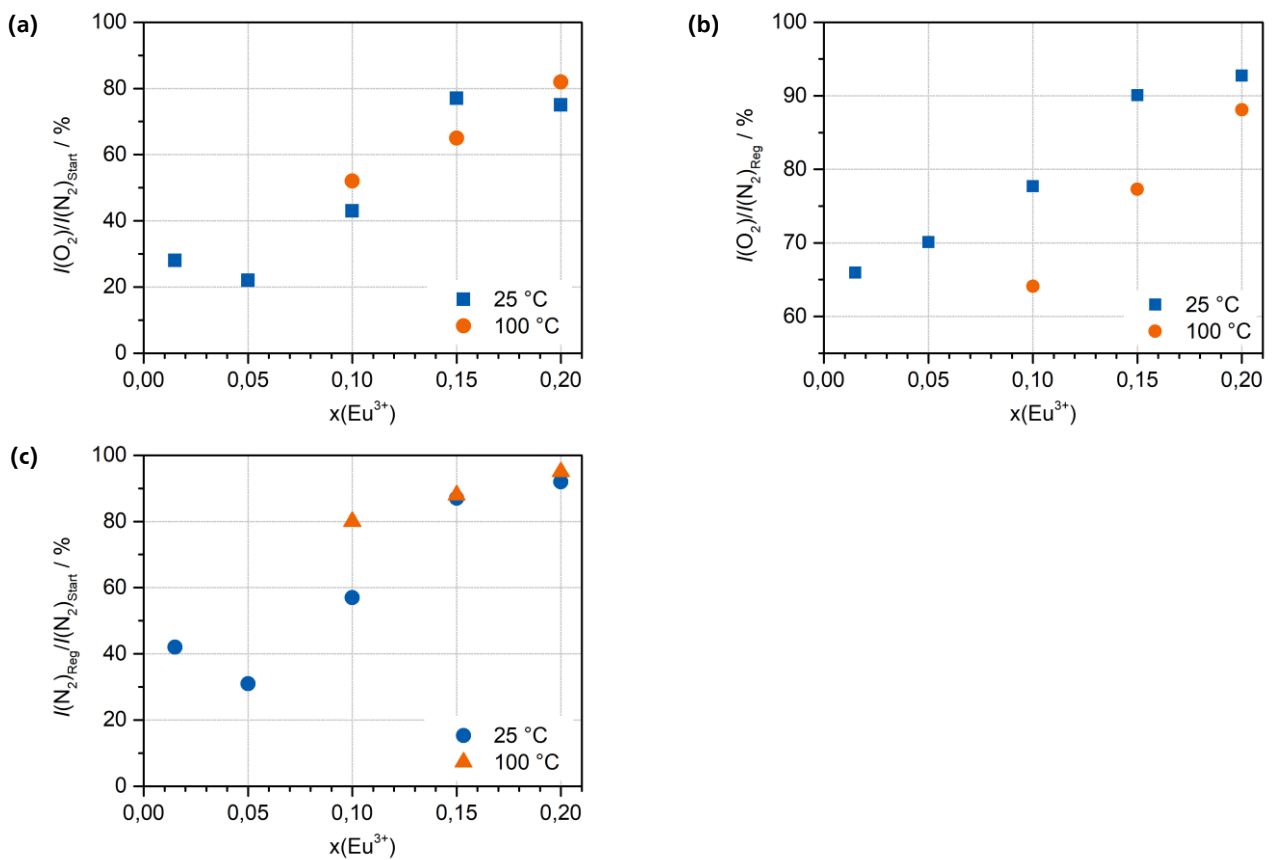


Abbildung 72: Verhältnisse der Lumineszenzintensitäten in verschiedenen Atmosphären in Abhängigkeit von der Eu^{3+} -Konzentration von $\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{2-\delta}$ bei 25 und 100 °C; Verhältnisse zwischen (a) der Intensität in Sauerstoff und Intensität in Stickstoff bei Beginn der Messung, (b) der Intensität in Sauerstoff und Stickstoff nach Regeneration und (c) der Intensität bei Beginn der Messung und Intensität nach Regeneration, beides in Stickstoff.

Das Umschalten der Atmosphäre wirkte sich rasch auf die Lumineszenzintensität aus. In Abbildung 73 ist die Verringerung bzw. Erhöhung der Lumineszenz beim Umschalten der Atmosphäre von Stickstoff auf Sauerstoff bzw. Sauerstoff auf Stickstoff am Beispiel von $\text{Ce}_{0,85}\text{Eu}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ dargestellt.

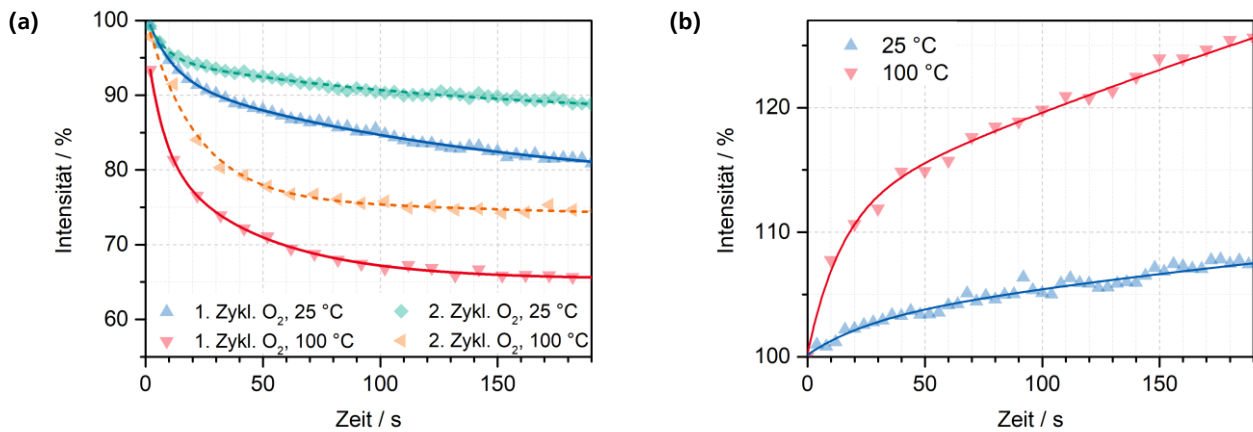


Abbildung 73: Lumineszenzintensitäten von $\text{Ce}_{0,85}\text{Eu}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ in Abhängigkeit von der Zeit beim Wechsel der Atmosphäre (a) von Stickstoff zu Sauerstoff (Vergleich des ersten und des zweiten Zyklus) und (b) von Sauerstoff zu Stickstoff jeweils bei 25 und 100 °C.

Wurde die Probe Sauerstoff ausgesetzt, nahm die Intensität innerhalb von Sekunden rasch ab. Danach sank die Intensität weiterhin, allerdings wesentlich langsamer. Beim Wechsel auf eine Stickstoff-Atmosphäre kam es zu einer Zunahme der Lumineszenz, die ebenfalls zunächst rasch und dann langsam erfolgte. Sowohl die Abnahme als auch die Zunahme der Intensität ließ sich mit einem biexponentiellen Modell (Gleichung 27) anpassen.^[270,384]

$$I = I_0 + A_1 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_2}} \quad (27)$$

Mit A_1 bzw. A_2 Amplitude von Komponente 1 bzw. 2
 τ_1 bzw. τ_2 Abnahme-/Zunahmekonstante von Komponente 1 bzw. 2
 I_0 Offset

Die Parameter für die in Abbildung 73 gezeigten Kurven sind in Tabelle 31 zusammengefasst. Es sind eindeutige Unterschiede in Abhängigkeit von der Temperatur zu erkennen. Bei 100 °C liefen die Prozesse rascher ab und ein stärkeres Quenching in O_2 bzw. eine stärkere Zunahme der Lumineszenz in N_2 wurde beobachtet. Wurde die Probe zum ersten Mal Sauerstoff ausgesetzt, war der Abfall der Intensität wesentlich stärker, als wenn die Probe zum zweiten Mal Sauerstoff ausgesetzt wurde. Die Abnahme der Lumineszenzintensität in O_2 verlief schneller als die Zunahme in N_2 . Darüber hinaus erwiesen sich sowohl die Abnahme- bzw. Zunahmekonstante als auch der Betrag der Amplitude der langsamen Komponente 2 bei der Zunahme als wesentlich größer.

Tabelle 31: Werte für die biexponentielle Anpassung der Lumineszenzintensität von $\text{Ce}_{0,85}\text{Eu}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ bei einem Wechsel der Atmosphäre von Stickstoff auf Sauerstoff gemäß Gleichung 28.

Atmosphäre	Parameter	25 °C (1. Zyklus)		100 °C (1. Zyklus)		25 °C (2. Zyklus)		100 °C (2. Zyklus)	
		Wert	Fehler	Wert	Fehler	Wert	Fehler	Wert	Fehler
$\text{N}_2 \rightarrow \text{O}_2$	y_0	77,03	0,55	65,38	0,21	86,73	0,41	62,81	130,04
	A_1	8,52	0,41	15,34	1,26	5,74	0,47	24,41	1,217
	A_2	15,45	0,30	17,16	1,36	8,10	0,25	13,28	128,88
	τ_1 / s	10,7	1,1	7,1	1,3	7,7	1,3	21,4	1,9
	τ_2 / s	142,8	12,6	44,7	4,2	140,6	18,2	1370,9	15357,2
$\text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2$	y_0	118,5	12,57	166,97	14,33				
	A_1	-2,61	1,00	-11,65	0,92				
	A_2	-15,73	11,59	-55,03	13,68				
	τ_1 / s	26,6	13,7	14,5	2,4				
	τ_2 / s	530,1	610,4	665,7	235,9				

In Abbildung 74 ist die Intensität von $\text{Ce}_{0,85}\text{Eu}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ in Abhängigkeit vom Sauerstoffanteil der Atmosphäre aufgetragen. Der Sauerstoffanteil wurde schrittweise erhöht, verringert und anschließend wieder erhöht. Bei einer Erhöhung des Sauerstoffanteils nahm die Lumineszenz zunächst stark, dann schwächer ab. Es bestand kein linearer Zusammenhang zwischen der Intensität und dem Sauerstoffanteil. Bei geringem Sauerstoffanteil waren die Auswirkungen von Konzentrationsunterschieden auf die Lumineszenzintensität stärker als bei hohen Anteilen. Bei 25 °C konnte keine Regeneration der Intensität in Stickstoffatmosphäre beobachtet werden. Stattdessen blieb die Intensität gleich. Über den gesamten Zeitraum war eine Abnahme der Intensität zu beobachten, die vermutlich aufgrund von Degradationsprozessen auftrat. Bei 100 °C war eine Regeneration durch die Verringerung des Sauerstoffanteils zu beobachten. Ab einem Sauerstoffanteil von $\leq 20\%$ nahm die Intensität leicht zu, erreichte jedoch nicht das Ausgangsniveau.

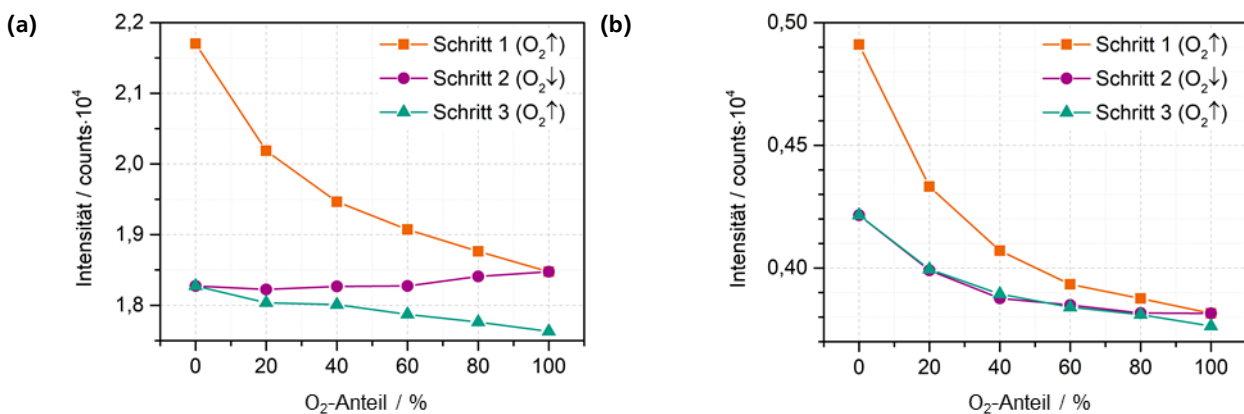


Abbildung 74: Integrierte Lumineszenzintensitäten von $\text{Ce}_{0,85}\text{Eu}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ in Abhängigkeit vom Sauerstoffanteil in der Atmosphäre bei (a) 25 °C und (b) 100 °C. Bei Schritt 1 wurde der Sauerstoffanteil von 0 % auf 100 % in 20 %-Schritten erhöht, bei Schritt 2 wieder auf 0 % verringert und anschließend bei Schritt 3 wieder auf 100 % erhöht.

Um zu untersuchen, inwieweit sich die Änderung der Atmosphäre auf die relativen Intensitäten der Banden auswirkt, wurden die Asymmetrieverhältnisse ermittelt (Abbildung 75). Es bestand keine Abhängigkeit der

Intensitätsverhältnisse von der Atmosphäre. Kleine Abweichungen waren bei Messungen zu beobachten, die eine geringe Intensität und somit einen großen Fehler aufweisen.

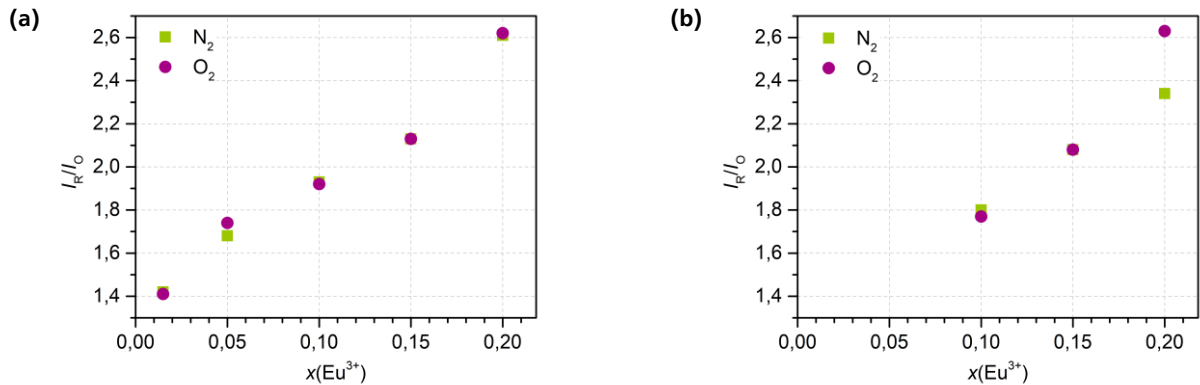


Abbildung 75: Asymmetrieverhältnisse I_R/I_0 ($I(^5D_0-^7F_2)/I(^5D_0-^7F_1)$) von $Ce_{1-x}Eu_xO_{2-\delta}$ in Abhängigkeit vom Eu-Gehalt in N_2 und O_2 bei 25 °C (a) und 100 °C (b).

Abbildung 76 zeigt die Lumineszenzspektren der $Ce_{0,85}Eu_{0,15}O_{2-\delta}$ -Hohlpartikel und die Lumineszenzintensitäten in Stickstoff und Sauerstoff. Im Gegensatz zu den anderen Eu^{3+} -substituierten Ceroxiden zeigten die Hohlpartikel eine Erhöhung der Lumineszenzintensität in Sauerstoffatmosphäre. Die Intensitätserhöhung in Sauerstoff verlief schneller als die Verringerung der Intensität in Stickstoff.

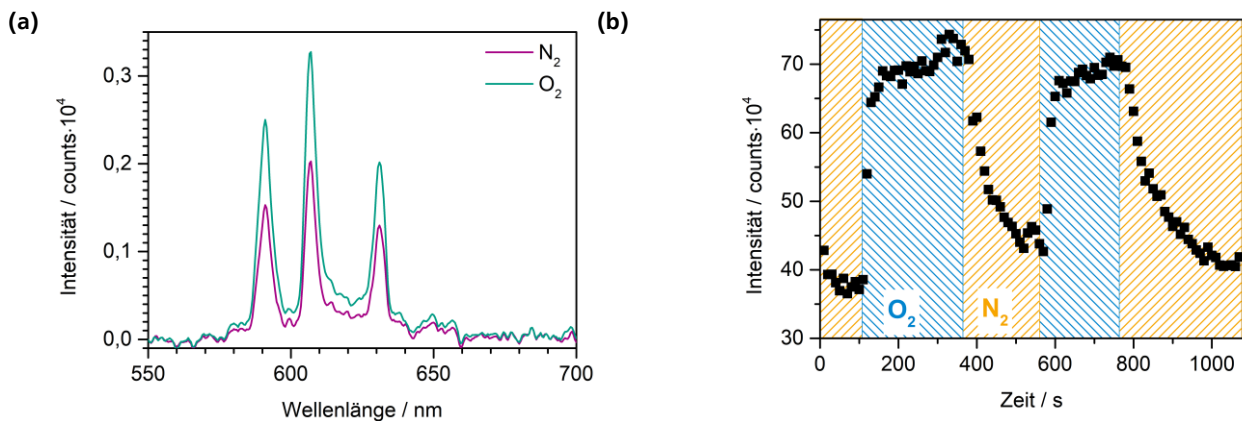


Abbildung 76: (a) Lumineszenzspektren ($\lambda_{ex} = 355$ nm, $T = 25$ °C) der $Ce_{0,85}Eu_{0,15}O_{2-\delta}$ -Hohlpartikel in N_2 - und O_2 -Atmosphäre. (b) Integrierte Lumineszenzintensitäten der $Ce_{0,85}Eu_{0,15}O_{2-\delta}$ -Hohlpartikel ($\lambda_{ex} = 355$ nm, $T = 25$ °C) bei einem Wechsel der Atmosphäre zwischen N_2 und O_2 .

3.2.4.4 *In situ*-Lumineszenzspektroskopie an $Ce_{0,8}M_{0,1}Eu_{0,1}O_{2-\delta}$ ($M = Zr, Li, Gd, La$)

In Abbildung 77 sind die Lumineszenzspektren von $Ce_{0,8}Zr_{0,1}Eu_{0,1}O_{2-\delta}$ bei 25 °C und 100 °C in Stickstoff und in Sauerstoff gezeigt. Die Atmosphäre wirkte sich nicht auf die Lumineszenzintensität aus.

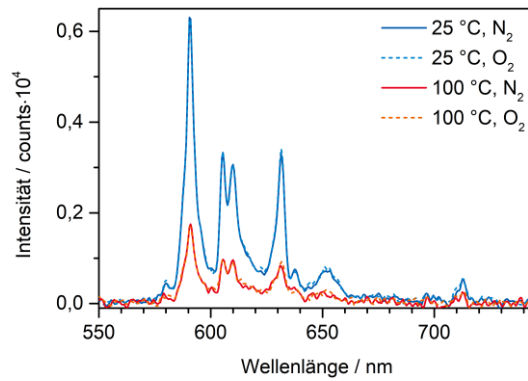


Abbildung 77: Lumineszenzspektren von $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.1}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 355 \text{ nm}$) bei 25 °C und 100 °C, sowie in N₂- und in O₂-Atmosphäre.

Abbildung 78a zeigt die Lumineszenzspektren von $\text{Ce}_{0.8}\text{Li}_{0.1}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$. Bei Raumtemperatur bewirkte ein Wechsel zwischen Stickstoff und Sauerstoff keine Veränderung der Lumineszenz. Bei 100 °C war die Lumineszenzintensität in einer Sauerstoffatmosphäre etwas geringer als in Stickstoff. Lumineszenzmessungen bei einem Wechsel zwischen Stickstoff und Sauerstoff (Abbildung 78b) zeigten, dass das Lumineszenzquenching teilweise reversibel war.

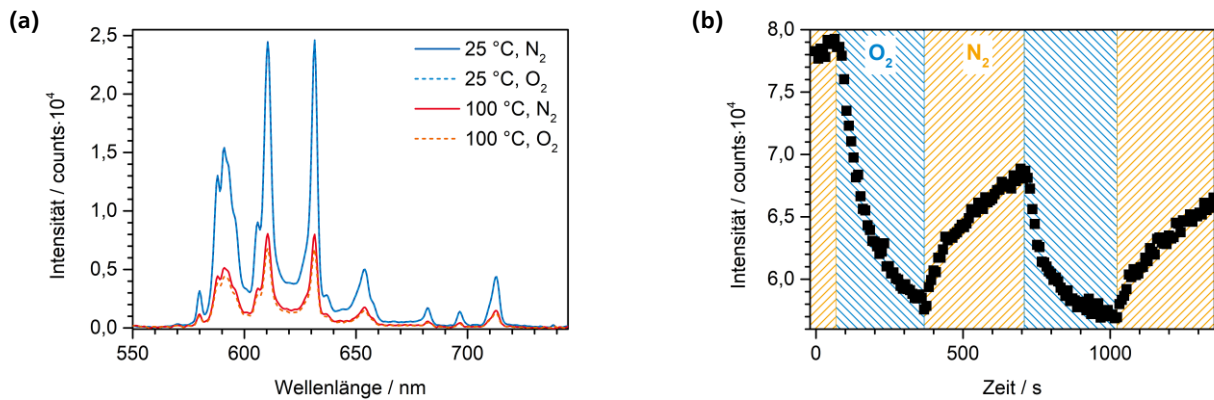


Abbildung 78: (a) Lumineszenzspektren von $\text{Ce}_{0.8}\text{Li}_{0.1}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 355 \text{ nm}$) bei 25 °C und 100 °C, sowie in N₂- und in O₂-Atmosphäre. (b) Integrierte Lumineszenzintensitäten ($\lambda_{\text{ex}} = 355 \text{ nm}$, $T = 100 \text{ °C}$) bei einem Wechsel der Atmosphäre zwischen N₂ und O₂.

In Abbildung 79a sind die Lumineszenzspektren von $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ in Stickstoff und in Sauerstoff gezeigt. Bei 25 °C und 100 °C bewirkte die sauerstoffhaltige Atmosphäre eine Verringerung der Lumineszenzintensität.

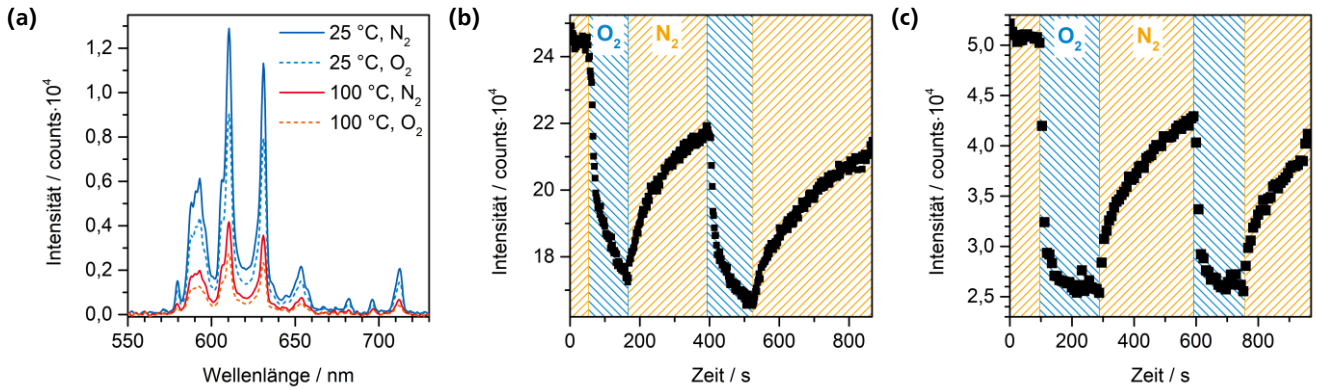


Abbildung 79: (a) Lumineszenzspektren von $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 355 \text{ nm}$) bei 25 °C und 100 °C, sowie in N_2 - und in O_2 -Atmosphäre. Integrierte Lumineszenzintensitäten bei einem Wechsel der Atmosphäre zwischen N_2 und O_2 bei (b) 25 °C und (c) 100 °C.

Das Lumineszenzquenching durch O_2 war reversibel, wie in Abbildung 79b zu erkennen ist. Ein Umschalten der Atmosphäre auf Sauerstoff bewirkte ein rasches Quenching der Lumineszenz, insbesondere bei 100 °C. Wurde die Probe anschließend einer Stickstoffatmosphäre ausgesetzt, konnte die Lumineszenzintensität teilweise wiederhergestellt werden. In Abbildung 80 sind die Intensitäten in Abhängigkeit vom Sauerstoffanteil der Atmosphäre gezeigt. Bei 25 °C wurde keine Regeneration der Lumineszenz in Stickstoff beobachtet. Bei 100 °C wurde die Lumineszenz in Atmosphären mit geringen Sauerstoffanteilen teilweise wiederhergestellt.

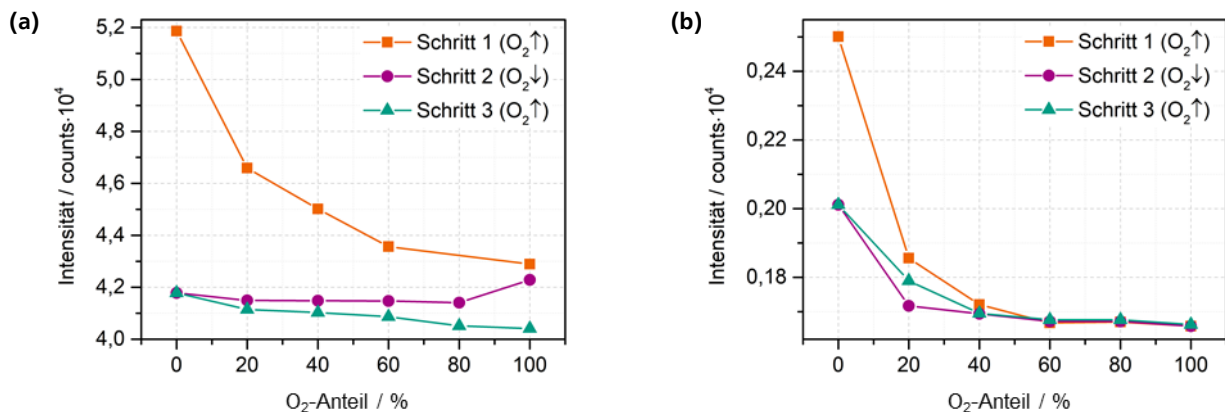


Abbildung 80: Integrierte Lumineszenzintensitäten von $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ in Abhängigkeit vom Sauerstoffanteil in der Atmosphäre bei (a) 25 °C und (b) 100 °C. Bei Schritt 1 wurde der Sauerstoffanteil von 0 % auf 100 % in 20%-Schritten erhöht, bei Schritt 2 wieder auf 0 % verringert und anschließend bei Schritt 3 wieder auf 100 % erhöht.

Die Lumineszenzspektren von $\text{Ce}_{0,8}\text{La}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ (Abbildung 81) zeigen, dass die Lumineszenzintensitäten durch die Atmosphäre beeinflusst wurden. Das Sauerstoffquenching war reversibel und die Lumineszenzintensität konnte bei 100 °C sogar vollständig wiederhergestellt werden.

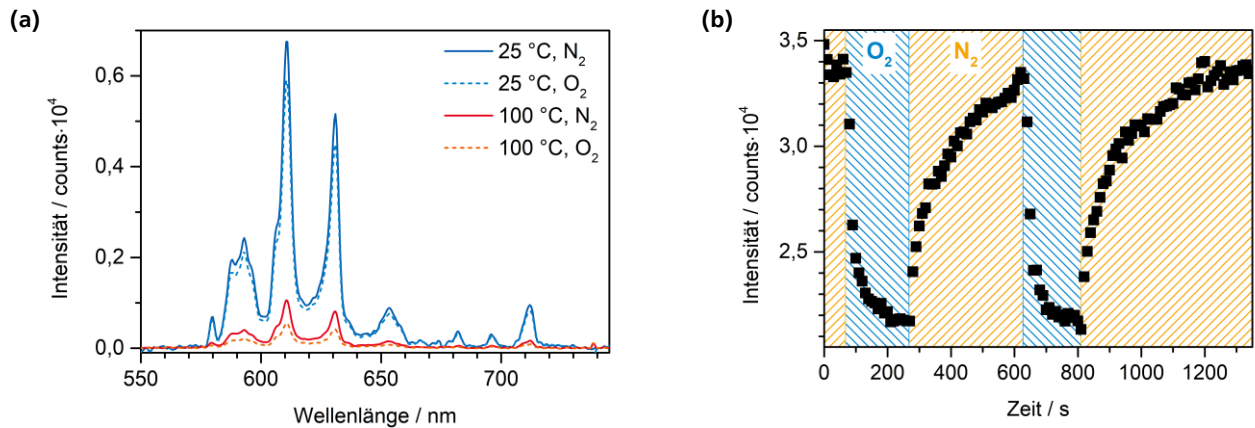


Abbildung 81: (a) Lumineszenzspektren von $\text{Ce}_{0,8}\text{La}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 355 \text{ nm}$) bei 25 °C und 100 °C, sowie in N_2 - und in O_2 -Atmosphäre. (b) Integrierte Lumineszenzintensitäten ($\lambda_{\text{ex}} = 355 \text{ nm}$, $T = 100 \text{ °C}$) bei einem Wechsel der Atmosphäre zwischen N_2 und O_2 .

3.2.4.5 *In situ*-Lumineszenzspektroskopie an $\text{Ce}_{0,8}\text{Y}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ und $(\text{Ce}_{0,5}\text{Y}_{0,4}\text{Eu}_{0,1})_2\text{O}_{3+\delta}$

In Abbildung 82 sind die Lumineszenzspektren von $\text{Ce}_{0,8}\text{Y}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ und $(\text{Ce}_{0,5}\text{Y}_{0,4}\text{Eu}_{0,1})_2\text{O}_{3+\delta}$ jeweils in Stickstoff und Sauerstoff bei 25 und 100 °C dargestellt. Die Lumineszenzintensität von $\text{Ce}_{0,8}\text{Y}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ sank, wenn die Probe einer Sauerstoffumgebung ausgesetzt wurde. Die Lumineszenz von $(\text{Ce}_{0,5}\text{Y}_{0,4}\text{Eu}_{0,1})_2\text{O}_{3+\delta}$ wurde nicht durch die Atmosphäre beeinflusst.

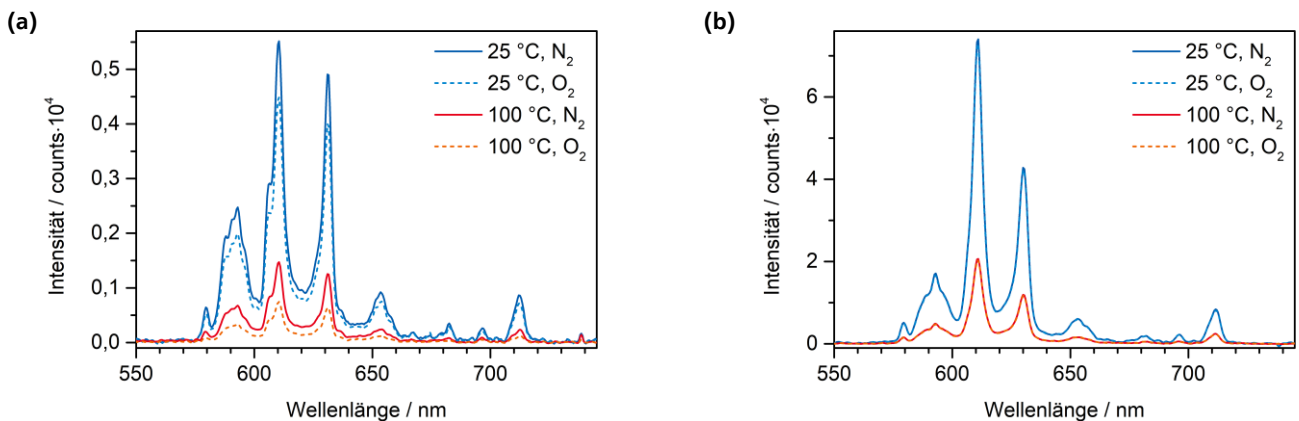


Abbildung 82: Lumineszenzspektren ($\lambda_{\text{ex}} = 355 \text{ nm}$) von (a) $\text{Ce}_{0,8}\text{Y}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ und (b) $(\text{Ce}_{0,5}\text{Y}_{0,4}\text{Eu}_{0,1})_2\text{O}_{3+\delta}$ bei 25 °C und 100 °C, sowie in N_2 - und O_2 -Atmosphäre.

Die Lumineszenzintensität von $\text{Ce}_{0,8}\text{Y}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ konnte durch Stickstoff größtenteils wiederhergestellt werden (Abbildung 83).

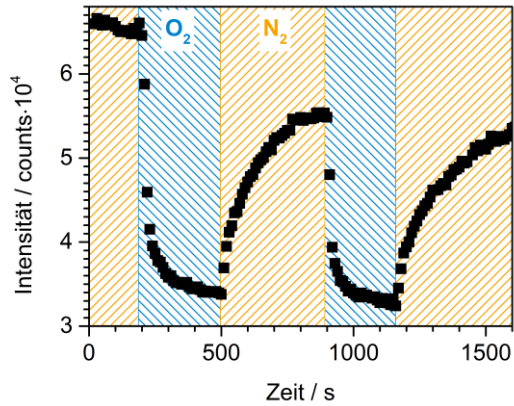


Abbildung 83: Integrierte Lumineszenzintensitäten ($\lambda_{\text{ex}} = 355 \text{ nm}$, $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$) von $\text{Ce}_{0,8}\text{Y}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ bei einem Wechsel der Atmosphäre zwischen N_2 und O_2 .

In Abbildung 84 sind die in Sauerstoff bzw. Stickstoff gemessenen Lumineszenzintensitäten der Y-cosubstituierten Cer-Europium-Oxide gegen den Y-Gehalt aufgetragen. $\text{Ce}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ und $\text{Ce}_{0,8}\text{Y}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ lagen im Fluorit-Strukturtyp vor, während $(\text{Ce}_{0,5}\text{Y}_{0,4}\text{Eu}_{0,1})_2\text{O}_{3+\delta}$ im Bixbyit-Typ vorlag.

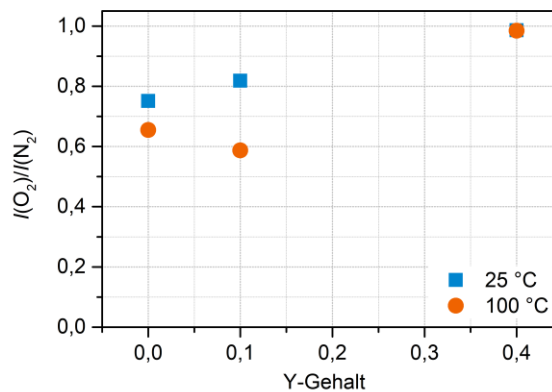


Abbildung 84: Verhältnisse der Lumineszenzintensitäten ($\lambda_{\text{ex}} = 355 \text{ nm}$) in N_2 - und O_2 -Atmosphäre von $\text{Ce}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$, $\text{Ce}_{0,8}\text{Y}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ und $(\text{Ce}_{0,5}\text{Y}_{0,4}\text{Eu}_{0,1})_2\text{O}_{3+\delta}$ in Abhängigkeit vom Yttriumgehalt bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ und $100 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.2.5 Diskussion und Schlussfolgerungen

Um den Mechanismus, der für das Quenching der Lumineszenz durch Sauerstoff verantwortlich ist, besser verstehen zu können, ist die Betrachtung der Bandstruktur von Eu^{3+} -dotiertem Ceroxid hilfreich. In Abbildung 85a ist das Energieniveauschema von $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}$ in einer oxidativen Atmosphäre skizziert. In oxidativer Atmosphäre ist die Konzentration an Sauerstoffleerstellen und Ce^{3+} sehr gering.

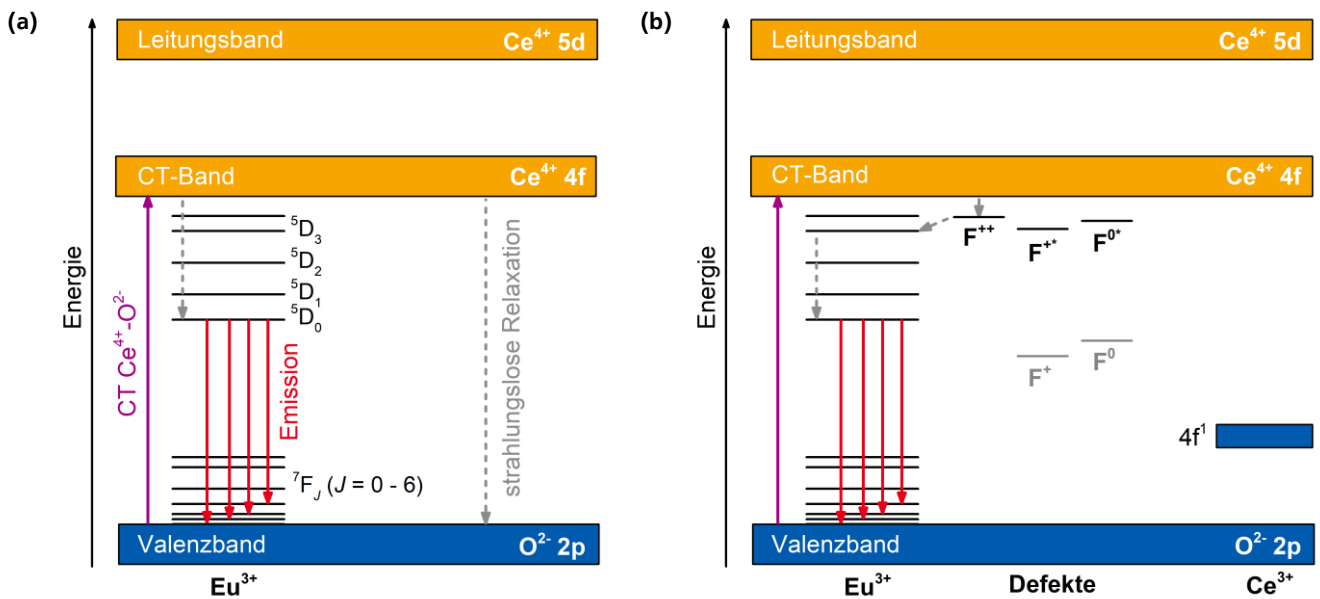


Abbildung 85: (a) Energieniveauschema von Eu^{3+} -substituiertem CeO_2 in Sauerstoff^[271]; (b) mögliches Energieniveauschema von Eu^{3+} -substituiertem CeO_2 in N_2 -Atmosphäre mit Sauerstoffleerstellen und Ce^{3+} -Ionen (blau: besetzte Zustände, orange: unbesetzte Zustände).

Voraussetzung für eine intensive Eu^{3+} -Lumineszenz ist einerseits eine effiziente Absorption durch die Anregung des CT-Zustands und andererseits ein effizienter Energietransfer auf Eu^{3+} .^[364] Die Effizienz des Energietransfers wird maßgeblich von der Oberflächen- und Defektstruktur des Leuchtstoffs beeinflusst.^[364] In einer sauerstoffarmen Atmosphäre kann es zur Entstehung von Ce^{3+} und Sauerstoffleerstellen an der Oberfläche kommen. Infolgedessen entstehen neue Energieniveaus, deren Existenz sich auf die Lumineszenzeigenschaften auswirkt.^[358] Auch die Absorption wird durch die Existenz der Defekte beeinflusst. Ladungsumverteilungen aufgrund von Redox-Prozessen an der Oberfläche können sich auf den Ce^{4+} - O^{2-} -CT-Übergang auswirken.^[17] Da die CT-Absorption Voraussetzung für die Eu^{3+} -Emission ist, wird diese dadurch ebenfalls beeinflusst.^[364] Sauerstoffleerstellen können durch die Bildung von Fallenzuständen die Relaxationsprozesse, die nach der CT-Anregung auftreten, maßgeblich beeinflussen.^[182] Ein möglicher Relaxationspfad, der die Erhöhung der Lumineszenz in inerter Atmosphäre erklären kann, ist in Abbildung 85b dargestellt. Es ist denkbar, dass aufgrund der einfachen Reduzierbarkeit von Ce^{4+} bereits bei Raumtemperatur eine signifikante Anzahl an Sauerstoffleerstellen an der Partikeloberfläche entsteht. Sauerstoffleerstellen bilden Fallenzustände für die angeregten Elektronen^[85,385] und können sorgen dafür, dass die Emission im Vergleich zur Relaxation bevorzugt stattfindet. Es ist denkbar, dass ein Elektron aus dem CT-Band auf den F^{++} -Zustand übertragen und anschließend auf Eu^{3+} transferiert, wodurch es zur Emission kommt. Wenn dieser Prozess effizienter stattfindet als strahlungslose Relaxationsprozesse, wird die Lumineszenzintensität positiv beeinflusst. Die Beteiligung von F^+ - und F^0 -Zuständen ist ebenfalls möglich.^[368,386]

Weder bei $\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{2-\delta}$ (Abbildung 75) noch bei den cosubstituierten Verbindungen (Tabelle 32) wurden die Intensitätsverhältnisse der Banden, bzw. das I_R/I_O -Verhältnis durch die Atmosphäre beeinflusst. Gemäß der JUDD-OFELT-Theorie würden sich die relativen Intensitäten der 4f-4f-Übergänge durch die Entstehung von Sauerstoffleerstellen oder der Einbau von größeren Ce^{3+} -Ionen im Gitter ändern.^[83] Lediglich die absolute Lumineszenzintensität wurde durch eine sauerstoffreiche Atmosphäre verringert. Infolgedessen kann

ausgeschlossen werden, dass durch Atmosphärenwechsel es zu einer Veränderung der Symmetrie um die Eu^{3+} -Zentren kommt.

Tabelle 32: Asymmetrieverhältnisse I_R/I_O ($I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2)/I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)$) der cosubstituierten Ceroxide bei 25 und 100 °C in N_2 und O_2 .

Summenformel	M	I_R/I_O bei 25 °C		I_R/I_O bei 100 °C	
		N_2	O_2	N_2	O_2
$\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$	Zr^{4+}	1,41	1,42	1,46	1,46
$\text{Ce}_{0,8}\text{Li}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$	Li^+	1,89	1,89	1,94	1,90
$\text{Ce}_{0,8}\text{Y}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$	Y^{3+}	2,65	2,68	2,61	2,64
$(\text{Ce}_{0,5}\text{Y}_{0,4}\text{Eu}_{0,1})_2\text{O}_{3+\delta}$	Y^{3+}	4,05	4,06	4,09	4,12
$\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$	Gd^{3+}	2,41	2,37	2,39	2,00
$\text{Ce}_{0,8}\text{La}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$	La^{3+}	2,95	2,96	2,88	2,86

Dies legt nahe, dass sich im Falle der cosubstituierten Ceroxide unterschiedliche O_2 -Gehalte in der Atmosphäre nicht auf das Volumenmaterial, sondern lediglich die Oberflächeneigenschaften auswirken. Die Tatsache, dass Quenchingprozesse innerhalb weniger Sekunden nach einem Wechsel der Atmosphäre stattfanden, zeigte außerdem, dass es sich um rasche Prozesse handeln muss, zu denen die Entstehung/Verringerung von Oberflächendefekten zählt. *In situ*-diffraktometrische Messungen haben gezeigt, dass es in reduzierender Atmosphäre ab 500 °C zu einer Expansion der Elementarzelle kam. Diese Expansion war auf die Bildung von Ce^{3+} zurückzuführen, die zwangsläufig mit der Entstehung von Sauerstoffleerstellen einhergeht. Selbst unter Beimischung von Wasserstoff und bei einer Temperatur von ca. 900 °C dauerte es einige Minuten bis Stunden, bis ein Gleichgewicht erreicht war. Da die Lumineszenzspektren gezeigt haben, dass sich das I_R/I_O -Verhältnis bei einer wechselnden Atmosphäre nicht verändert, sind Sauerstoffleerstellen im Volumenmaterial oder andere strukturelle Defekte vermutlich nicht für das Quenching durch Sauerstoff verantwortlich.^[15] Folglich lässt sich der Einfluss von Sauerstoff auf die Lumineszenz auf Oberflächendefekte zurückführen. Die Atmosphäre wirkt sich wahrscheinlich nicht auf die Ce^{3+} -Konzentration im Inneren der Partikel aus. Die die Ergebnisse der *in situ*-Diffraktometrie haben gezeigt, dass dafür höhere Temperaturen und/oder eine reduktive Atmosphäre benötigt werden.

Insbesondere geringe Sauerstoffkonzentrationen sorgten für ein starkes Lumineszenzquenching, während sich hohe O_2 -Konzentrationen weniger stark auf die Lumineszenzintensität auswirkten. Dieses nichtlineare Verhalten ist typisch für Quenchingeffekte an der Oberfläche und liefert nicht-lineare STERN-VOLMER-Graphen.^[23,387] Die Steigung der STERN-VOLMER-Graphen von $\text{Ce}_{0,85}\text{Eu}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ und $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ (Abbildung 86) nahm mit steigender Sauerstoffkonzentration ab.

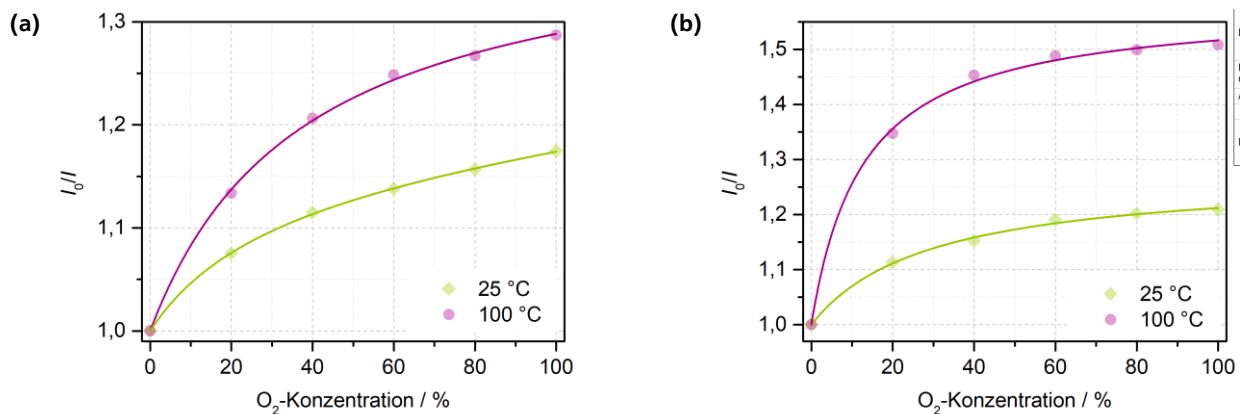


Abbildung 86: STERN-VOLMER-Graphen von (a) $\text{Ce}_{0,85}\text{Eu}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ und (b) $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ mit Anpassung gemäß Gleichung 12 bei 20 °C und 100 °C.

Dieser Verlauf ist typisch für Systeme, die über mehr als einen Prozess gequenchet werden können. Er lässt sich über ein Quenchingmodell mit zwei Komponenten beschreiben, die mit unterschiedlichen Raten gequenchet werden (Gleichung (12)).^[157–159] In Tabelle 33 sind die Parameter der STERN-VOLMER-Graphen zusammengefasst. Hohe R^2 -Werte von fast 1 zeigen, dass die Daten mit dem STERN-VOLMER-Modell mit zwei Komponenten aus Gleichung 12 angepasst werden konnten.

Tabelle 33: Werte für die Anpassung der STERN-VOLMER-Graphen von $\text{Ce}_{0,85}\text{Eu}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ und $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ gemäß Gleichung 12. K_{SV}^1 von $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ wurde auf 0 fixiert, da die Anpassung sehr kleine negative Werte lieferte.

Verbindung	$T / ^\circ\text{C}$	K_{SV}^1	K_{SV}^2	f_1	f_2	R^2
$\text{Ce}_{0,85}\text{Eu}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$	25	0,00472(63)	0,218(40)	0,420(25)	0,580(25)	0,9996
	100	0,0020(11)	0,30(13)	0,380(40)	0,620(38)	0,9966
$\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$	25	0	0,0438(48)	0,7852(66)	0,2148(66)	0,99643
	100	0	0,124(13)	0,6321(51)	0,3679(51)	0,99775

Je höher die STERN-VOLMER-Konstante, desto höher ist die Effizienz des Quenchings.^[388] Die Werte für K_{SV}^1 waren mit $< 0,0048$ sehr klein und zeigten, dass die erste Komponente nicht für ein starkes Sauerstoffquenching sorgt. Eu^{3+} -Zentren im Inneren der Partikel haben kaum Quenching durch Sauerstoff erfahren und waren deswegen vermutlich für die geringen Werte von K_{SV}^2 verantwortlich. Wahrscheinlich haben Eu^{3+} -Zentren an der Partikeloberfläche effektives Quenching erfahren, das durch K_{SV}^2 beschrieben wird. K_{SV}^1 hatte insbesondere bei $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ einen hohen Beitrag (hohe Werte für f_1). Bei $\text{Ce}_{0,85}\text{Eu}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ waren der Beitrag und die Werte von K_{SV}^2 höher. Bei beiden Proben ist die Quenching-Effizienz bei 100 °C höher als bei 25 °C.

In Abbildung 87 ist $I(\text{O}_2)/I(\text{N}_2)$ von $\text{Ce}_{0,8}\text{M}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ in Abhängigkeit vom Ionenradius von M grafisch dargestellt. Die Sensitivität der Lumineszenzintensität gegenüber dem Sauerstoffanteil der Atmosphäre wurde stark durch die Cosubstitution beeinflusst. $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ war die einzige Probe, die mit einem vierwertigen Kation substituiert wurde. Die Verbindung zeigte keinen Einfluss der Atmosphäre auf die Lumineszenz, obwohl der Einbau von Zr^{4+} laut Literatur für eine Erhöhung der Reduzierbarkeit und der Sauerstoffspeicherfähigkeit sorgen sollte.^[389,390] Die Analyse des Asymmetrieverhältnisses hat gezeigt, dass die Eu^{3+} -Umgebung bei einer Zr^{4+} -Cosubstitution besonders symmetrisch ist. Zirkonium hat eine achtfache Koordination im Fluorit-Gitter. Deswegen sorgt ein Einbau von Zr^{4+}

generell für eine Verringerung der Sauerstoffleerstellen.^[370] Davon sind insbesondere oberflächennahe Defekte betroffen. Darüber hinaus könnte die Kombination von dem kleinen Ionenradius von Zr^{4+} und dem großen Ionenradius von Eu^{3+} im Vergleich zu Ce^{4+} dafür sorgen, dass Gitterverzerrungen im Vergleich zu einfach substituierten Festkörpern geringer ausfallen. Alle anderen Proben zeigten bei 100 °C eine erhöhte Sensitivität im Vergleich zu Raumtemperatur. Die geringste Sensitivität zeigte $Ce_{0,8}Li_{0,1}Eu_{0,1}O_{2-\delta}$. Bei der Synthese dieses Leuchtstoffs fungierte das Lithiumsalz als Flussmittel. Die REM-Aufnahmen zeigten, dass die Probe sehr große Kristallite und somit eine geringere Oberfläche aufwies. Da die Oberfläche ausschlaggebend für die Sauerstoffsensitivität ist, weist $Ce_{0,8}Li_{0,1}Eu_{0,1}O_{2-\delta}$ folglich eine geringe Sensitivität auf. Die Sensitivitäten der mit Seltenerdmetallionen cosubstituierten Verbindungen unterschieden sich geringfügig von der Sensitivität der einfach substituierten Probe.

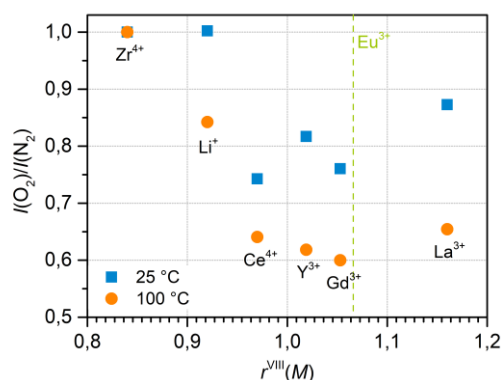


Abbildung 87: Verhältnisse der Lumineszenzintensitäten in N_2 - und O_2 -Atmosphäre von $Ce_{0,9}Eu_{0,1}O_{2-\delta}$ und $Ce_{0,8}M_{0,1}Eu_{0,1}O_{2-\delta}$ ($M = Zr, Li, Y, Gd, La$) bei 25 °C und 100 °C in Abhängigkeit vom Ionenradien $r^{VIII}(M)$ der Substituenten M .^[193] Der Ionenradius von Eu^{3+} ist mit einer grünen Linie gekennzeichnet.

Eine Ausnahme stellten $Ce_{0,85}Eu_{0,15}O_{2-\delta}$ -Mikrohohlpartikel dar. Diese waren die einzige untersuchte Probe, die eine Erhöhung der Lumineszenzintensität durch Sauerstoff zeigte. Die Hohlpartikel wurden im Gegensatz zu den Vollpartikeln, die durch eine Sol-Gel-Synthese hergestellt wurden, mittels Fällung hergestellt. Die unterschiedliche Synthesemethode sowie die Behandlung bei einer wesentlich geringeren Temperatur ist vermutlich Ursache für den gegensätzlichen Effekt in einer sauerstoffreichen Atmosphäre.^[391] Die genaue Ursache für den intensitätserhöhenden Effekt einer Sauerstoffatmosphäre ist unklar. In der Literatur wird beschrieben, dass eine Verringerung der Oberflächendefekte und der Ce^{3+} -Konzentration durch Sauerstoff für eine erhöhte Lumineszenzintensität sorgen kann.^[273,364] Auf der Partikeloberfläche kann der Wechsel von Ce^{4+} zu Ce^{3+} rasch und reversibel ablaufen.^[355,356] Im Vergleich zu den Proben, die mittels Sol-Gel-Synthese erhalten wurden, scheinen andere oberflächenassoziierte Effekte für die Sauerstoffsensitivität verantwortlich zu sein. So könnte die Entstehung von Ce^{3+} -Ionen an der Oberfläche der Hohlpartikel unter sauerstofffreier Atmosphäre das Lumineszenzquenching bedingen. Diese Annahme wird bestärkt durch die Ergebnisse von KANEKO *et al.*, die eine Verringerung der Lumineszenzintensität bei $CeO_2:Sm^{3+}$ -Leuchtstoffen in einer reduktiven Atmosphäre beobachtet haben, was durch die Bildung von Ce^{3+} -Ionen an der Partikeloberfläche begründet wurde.^[16]

3.2.6 Zusammenfassung

Es wurde die Sauerstoffabhängigkeit der Lumineszenz von Europium-dotierten Cer- und Cer-Mischoxiden untersucht. Proben der Zusammensetzung $Ce_{1-x}Eu_xO_{2-\delta}$ mit unterschiedlichen Europiumkonzentrationen, sowie $Ce_{0,9}Y_{0,1}O_{2-\delta}$, $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{2-\delta}$, $Ce_{0,9}La_{0,1}O_{2-\delta}$, und cosubstituierte Proben der Zusammensetzung $Ce_{0,8}M_{0,1}Eu_{0,1}O_{2-\delta}$ ($M = Zr, Li, Y, Gd, La$) und $(Ce_{0,5}Y_{0,4}Eu_{0,1})_2O_{3+\delta}$ wurden synthetisiert. Die Verbindungen wurden durch eine Sol-Gel-Synthese mit Zitronensäure und eine Temperaturbehandlung bei 1000 °C erhalten. Alle Proben kristallisierten im Fluorit-Typ und lagen phasenrein vor. Eine Ausnahme bildete $(Ce_{0,5}Y_{0,4}Eu_{0,1})_2O_{3+\delta}$, das im C-Typ der Lanthanoxidide kristallisiert. Die REM-Aufnahmen zeigten, dass der Einbau von Fremdionen für eine Veränderung von Partikelgröße und Morphologie sorgte.

$CeO_{2-\delta}$, $Ce_{1-x}Eu_xO_{2-\delta}$ mit $(0,015 \leq x \leq 0,25)$ sowie $Ce_{0,9}M_{0,1}O_{2-\delta}$ ($M = Zr, Li, Y, Gd, La$) wurden mittels *in situ*-Diffraktometrie bei Temperaturen bis 900 °C in oxidativer, inerte und reduktiver Atmosphäre untersucht. In reduzierender Atmosphäre war ab ca. 500 °C eine starke Vergrößerung des Elementarzellenvolumens zu beobachten, was auf die Entstehung von Ce^{3+} zurückgeführt wurde. Der Einbau von Zr^{4+} und Li^+ beeinflusste die temperaturabhängigen strukturellen Veränderungen in reduzierender Atmosphäre im Vergleich zu reinem $CeO_{2-\delta}$ kaum. Die Substitution mit dreiwertigen Kationen zeigte einen stärkeren Einfluss. Durch die Substitution mit Eu^{3+} bann die Expansion der Elementarzelle in reduktiver Atmosphäre bereits bei einer geringeren Temperatur. Je höher die Eu^{3+} -Konzentration, desto stärker expandierte die Elementarzelle bereits bei niedrigeren Temperaturen von ca. 600 °C. Die Expansion bei 900 °C war dafür geringer. Ursache ist die Entstehung von Ce^{3+} , die aufgrund der erhöhten Sauerstoffleitfähigkeit bereits bei niedrigeren Temperaturen erfolgte. Die Substitution mit anderen dreiwertigen Seltenerdmetallionen, wie Y^{3+} , Gd^{3+} und La^{3+} wirkte sich ähnlich auf die strukturellen Veränderungen unter reduktiver Atmosphäre aus.

Alle untersuchten europiumhaltigen Proben ($Ce_{1-x}Eu_xO_{2-\delta}$, $Ce_{0,8}M_{0,1}Eu_{0,1}O_{2-\delta}$ ($M = Zr, Li, Y, Gd, La$) und $(Ce_{0,5}Y_{0,4}Eu_{0,1})_2O_{3+\delta}$) zeigten Lumineszenz. Unter den einfach substituierten $Ce_{1-x}Eu_xO_{2-\delta}$ -Proben zeigte $Ce_{0,85}Eu_{0,15}O_{2-\delta}$ die intensivste Lumineszenz. Das Asymmetrieverhältnis I_R/I_O stieg mit zunehmendem Eu^{3+} -Gehalt. Da der Einbau von Eu^{3+} die Bildung von Sauerstoffleerstellen mit sich führte, nahm die Symmetrie um die Eu^{3+} -Zentren ab. Darüber hinaus ließ sich das Asymmetrieverhältnis I_R/I_O durch die Cosubstitution mit M stark beeinflussen. Bei $Ce_{0,8}M_{0,1}Eu_{0,1}O_{2-\delta}$ nahm I_R/I_O mit steigendem Ionenradius von M zu. Die niedrigen Asymmetrieverhältnisse zeigten, dass sich die Eu^{3+} -Zentren in $Ce_{0,8}Zr_{0,1}Eu_{0,1}O_{2-\delta}$ in einer besonders symmetrischen Umgebung befinden.

Die Lumineszenz der europiumdotierten Ceroxide erwies sich als abhängig von der Atmosphäre. Die Intensität wurde durch Sauerstoff auf etwa 60 % der Ausgangsintensität in Stickstoff verringert. Nach Einschalten des Sauerstoff-Stroms nahm die Lumineszenz innerhalb weniger Sekunden ab. Die relative Intensität der Banden und das I_R/I_O -Verhältnis änderten sich bei einem Wechsel zwischen Stickstoff und Sauerstoff nicht. Das zeigte, dass ein Wechsel der Atmosphäre nicht zu einer Änderung der Umgebung der strukturellen Eu^{3+} -Zentren führte. Die schnelle Reaktion auf eine veränderte Atmosphäre deutete darauf hin, dass vermutlich Effekte an der Oberfläche für das Lumineszenzquenchen verantwortlich waren. Diese Fallenzustände wirken sich stark auf die Relaxationsprozesse aus.^[182,363] Die Existenz der Fallenzustände kann dazu führen, dass die Eu^{3+} -Emission gegenüber strahlungslosen Relaxationsprozessen bevorzugt wird.^[23,387] Durch Stickstoff konnte die Intensität

wiederhergestellt werden. Die Ausgangsintensität wurde allerdings nicht erreicht. Dies zeigte, dass auch irreversible Degradationsprozesse stattgefunden haben.

Allgemein nahmen mit steigender Temperatur die Lumineszenzintensitäten ab und die Sauerstoffsensitivitäten zu. Je geringer die Europiumkonzentration, desto höher war die Sauerstoffsensitivität. Insbesondere bei den Proben mit einer hohen Eu^{3+} -Konzentration konnte die Lumineszenz in Stickstoff effizient regeneriert werden. $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ war die einzige untersuchte Verbindung, bei der sich die Sauerstoffkonzentration nicht auf die Lumineszenzintensität auswirkt. Die Probe $\text{Ce}_{0,8}\text{Li}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ setzte sich aus sehr großen Partikeln zusammen und zeigte eine besonders intensive Lumineszenz, aber eine geringe Sauerstoffsensitivität. $\text{Ce}_{0,8}\text{SE}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ ($\text{SE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{La}$) zeigten eine ähnliche hohe Lumineszenzintensitäten und Sauerstoffsensitivitäten wie $\text{Ce}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$.

Darüber hinaus wurden $\text{Ce}_{0,85}\text{Eu}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ -Mikrohohlpartikel hergestellt, da diese Morphologie für das Einbringen von Leuchtstoffen in die Gasphase besonders gut geeignet ist. Diese zeigten insgesamt eine schwache Lumineszenz. Im Gegensatz zu allen anderen untersuchten Proben kam es zu einer Erhöhung der Lumineszenzintensität in Anwesenheit von Sauerstoff. Eine mögliche Erklärung ist die Verringerung der Ce^{3+} -Konzentration an der Oberfläche durch die oxidative Atmosphäre.

3.3 Terbium-dotierte Phosphate als Sensormaterialien

3.3.1 Stand der Literatur

Nanoskalige Cer-Terbium-Phosphate gehören zu den wenigen anorganischen Verbindungen, die aufgrund ihrer redoxsensitiven Lumineszenz in der Literatur als potentielle lumineszente Sauerstoffsensoren beschrieben werden.^[23,392] Die Lumineszenz von $(\text{Ce,Tb})\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -Leuchtstoffen kann deaktiviert bzw. aktiviert werden, indem die Verbindung Oxidationsmitteln bzw. Reduktionsmitteln^[20,392–394] oder einer oxidativen bzw. reduktiven Atmosphäre ausgesetzt wird.^[23] Die Lumineszenz wird durch Oxidation gequenchet und kann durch Reduktion (beispielsweise in 5 % H_2 oder mit einem Reduktionsmittel) wiederhergestellt werden.^[23,291]

Ursache für die Verringerung der Lumineszenzintensitäten durch Sauerstoff ist die Oxidation von Ce^{3+} zu Ce^{4+} . Dadurch wird ein neuer Relaxationspfad geschaffen, denn es kann zu einem *intervalence charge transfer* (IVCT) zwischen dem trivalenten und dem tetravalenten Cer-Ion kommen. Dieser Prozess konkurriert mit dem Energietransfer zwischen Ce^{3+} und Tb^{3+} , der zur Lumineszenz führt (Abbildung 88).^[306,392] Dadurch wird die Wahrscheinlichkeit der Anregung der Tb^{3+} -Ionen verringert und damit die Tb^{3+} -Emission gequenchet.^[395] Wenn die O_2 -Konzentration zunimmt, steigt die Ce^{4+} -Konzentration und die Tb^{3+} -Lumineszenz nimmt ab. Darüber hinaus kann es bei großen Mengen Ce^{4+} zu einer verringerten Absorption kommen, da der IVCT zwischen Ce^{3+} und Ce^{4+} aufgrund des spektralen Überlapps die Anregung behindert.^[396–398]

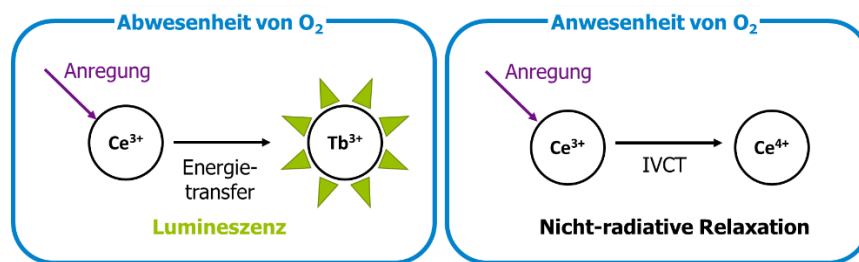


Abbildung 88: Schema des Lumineszenzquenchings von Cer-Terbium-Phosphaten in Anwesenheit von Sauerstoff.

Die Oberflächenbeschaffenheit bzw. das Oberflächen-Volumen-Verhältnis wirkt sich stark auf die Sauerstoffsensitivität aus. Nanopartikel zeigen eine besonders hohe Sauerstoffsensitivität.^[23] Mikrohohlpartikel wären für die Anwendung in der Gasanalyse von besonderem Interesse, da sie sich aufgrund der geringen Dichte und des guten Folgevermögens gut in die Gasphase einbringen lassen.^[24,25] In der Literatur finden sich keine Informationen darüber, wie sich hohe Temperaturen auf Lumineszenzintensität und Sauerstoffsensitivität auswirken. Darüber hinaus ist nicht bekannt, ob sich die Lumineszenzintensität nach dem Quenching in Sauerstoff durch Inertgas wiederherstellen lässt. Die Verbindung $\text{Ce}_{0,4}\text{La}_{0,4}\text{Tb}_{0,2}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ zeigt im Vergleich zum Cer-Terbium-Phosphat $\text{Ce}_{0,9}\text{Tb}_{0,1}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ eine besonders intensive Lumineszenz^[21–23] und wurde in der Literatur bislang nicht in Hinblick auf das Potenzial als Sauerstoffsensoren untersucht.

3.3.2 Synthesen

3.3.2.1 Mikroskalige Partikel

Die Synthesen von mikroskaligen Partikeln von $\text{CePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}_{0,9}\text{Tb}_{0,1}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ce}_{0,4}\text{La}_{0,4}\text{Tb}_{0,2}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ wurden in Anlehnung an die Literaturvorschrift durchgeführt.^[23] 5 mmol $\text{SE}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{SE} = \text{Ce}, \text{La}, \text{Tb}$; Tabelle 34) wurden in 500 mL VE-Wasser gelöst und 5 mL konzentrierte HCl hinzugefügt. Anschließend wurden 1,1988 g NaH_2PO_4 (10 mmol) in 500 mL Wasser gelöst und die Lösungen zusammengegeben. Zunächst wurden 1,5 h bei Raumtemperatur und dann 48 h bei 70 °C gerührt. Die entstandene Suspension wurde 5 min bei 3000 rpm zentrifugiert, die überstehende Lösung verworfen und der Niederschlag insgesamt dreimal mit VE-Wasser gewaschen und zentrifugiert. Der Feststoff wurde im Trockenschrank getrocknet und 6 h bei 300 °C im Rohrofen in Formiergas (95 % N_2 + 5 % H_2) behandelt.

Tabelle 34: Einwaagen der Lanthanoid-Nitrate für die Synthese von mikroskaligen Lanthanoid-Phosphaten.

Probe	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		$\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
	m / g	n / mmol	m / g	n / mmol	m / g	n / mmol
mikro- $\text{CePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	2,171	5,0	-	-	-	-
mikro- $\text{Ce}_{0,9}\text{Tb}_{0,1}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	1,737	4,0	-	-	0,227	0,5
mikro- $\text{Ce}_{0,4}\text{La}_{0,4}\text{Tb}_{0,2}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	0,866	2,0	0,868	2,0	0,453	1,0

3.3.2.2 Nanoskalige Partikel

Nanoskalige Partikel von $\text{Ce}_{0,9}\text{Tb}_{0,1}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ce}_{0,4}\text{La}_{0,4}\text{Tb}_{0,2}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ wurden in Anlehnung an die Literaturvorschrift synthetisiert.^[399] 2 mmol $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Tabelle 35) wurden in 60 mL VE-Wasser gelöst und auf 80 °C erhitzt. Dann wurden 1,35 mL 85 %-ige H_3PO_4 (3 mmol) mit VE-Wasser auf 20 mL verdünnt und rasch zu den gelösten Lanthanoidionen gegeben. Danach wurden 5 min bei 3000 rpm zentrifugiert, die überstehende Lösung verworfen und der Niederschlag insgesamt dreimal mit VE-Wasser gewaschen und zentrifugiert. Der Feststoff wurde im Trockenschrank getrocknet und 6 h bei 300 °C im Rohrofen in Formiergas (95 % N_2 + 5 % H_2) behandelt.

Tabelle 35: Einwaagen der Lanthanoid-Nitrate für die Synthese von Lanthanoid-Phosphat-Nanopartikeln.

Probe	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		$\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
	m / g	n / mmol	m / g	n / mmol	m / g	n / mmol
nano- $\text{Ce}_{0,9}\text{Tb}_{0,1}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	0,695	1,6	-	-	0,091	0,2
nano- $\text{Ce}_{0,4}\text{La}_{0,4}\text{Tb}_{0,2}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	0,347	0,8	0,346	0,8	0,181	0,4

3.3.2.3 Mikrohohlpartikel

Für die Synthese von $\text{Ce}_{0,4}\text{La}_{0,4}\text{Tb}_{0,2}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -Mikrohohlpartikeln wurde eine Vorschrift von Bischoff *et al.*^[25] für die templatbasierte Synthese von oxidischen Mikrohohlpartikeln auf Phosphate übertragen. Die Vorgehensweise zur Herstellung von Phosphat-Hohlpartikeln ist schematisch in Abbildung 89 dargestellt.

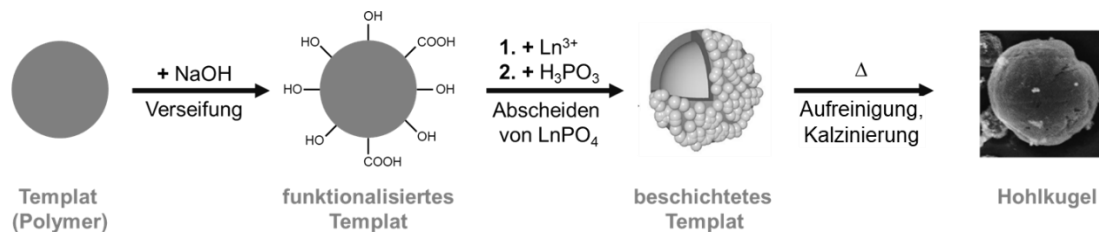


Abbildung 89: Templatbasierte Synthese von Phosphat-Mikrohohlpartikeln.

2,5 g *Expancel* (921 WE 40 d24, Fa. *AkzoNobel*) wurden funktionalisiert, indem die Polymer-Hohlpartikel in 150 mL 5 M Natronlauge suspendiert und 60 min bei 70 °C gerührt wurden. Die Partikel wurden über dem Büchnertrichter abfiltriert und so lange gewaschen, bis das Waschwasser neutral war.

Die funktionalisierten Templatpartikel wurden in 125 mL VE-Wasser suspendiert und auf 60 °C erhitzt. Insgesamt 1 mmol $\text{SE}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Tabelle 36) wurden in 25 mL VE-Wasser gelöst und diese Lösung tropfenweise zu der Suspension der Templatpartikel gegeben. Dann wurden 10 mL einer 1 M H_3PO_4 -Lösung tropfenweise zugegeben. Das Gemisch wurde bei 80 °C 20 h gerührt und anschließend in einen Scheidetrichter überführt. Die auftreibenden beschichteten Templatpartikel wurden von der Flüssigkeit abgetrennt und zur Aufreinigung dreimal mit VE-Wasser im Scheidetrichter gewaschen. Die beschichteten Templatpartikel wurden dann über dem Büchnertrichter filtriert und der Feststoff mit je 150 mL Wasser, Ethanol und Ether gewaschen. Die Partikel wurden im Trockenschrank bei 50 °C getrocknet und dann 4 h bei 550 °C kalziniert (Heizrate: 2 °C/min).

Tabelle 36: Einwaagen der Lanthanoid-Nitrate für die Synthese von Lanthanoid-Phosphat-Mikrohohlpartikeln.

Probe	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		$\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
	m / g	n / mmol	m / g	n / mmol	m / g	n / mmol
HP-Ce _{0,9} Tb _{0,10} PO ₄ · nH ₂ O	0,347	0,8	-	-	0,045	0,1
HP-Ce _{0,4} La _{0,4} Tb _{0,2} PO ₄ · nH ₂ O	0,174	0,4	0,173	0,4	0,091	0,2

3.3.3 Charakterisierung

3.3.3.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die mikroskaligen und nanoskaligen Partikel sowie die Hohlpartikel (HP) wurden röntgenpulverdiffraktometrisch untersucht. Die Diffraktogramme sind in Abbildung 90 dargestellt.

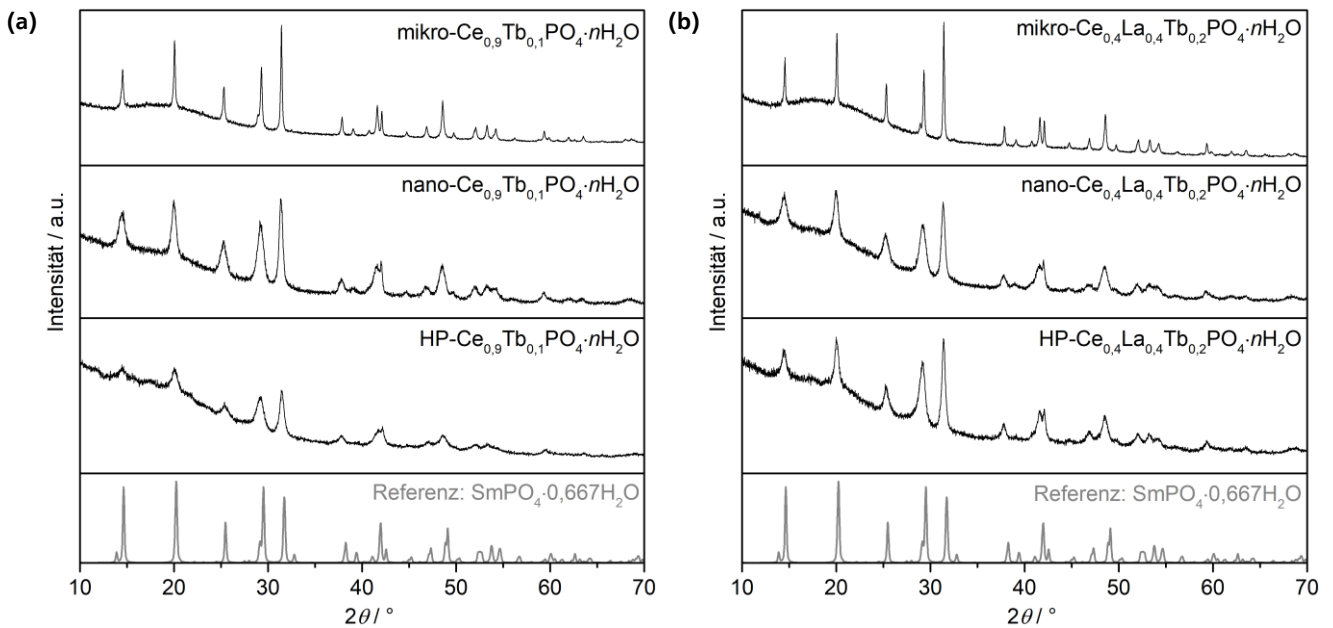


Abbildung 90: Diffraktogramme der (a) $\text{Ce}_{0.9}\text{Tb}_{0.1}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - und (b) $\text{Ce}_{0.4}\text{La}_{0.4}\text{Tb}_{0.2}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -Proben mit unterschiedlichen Morphologien (mikroskalig, nanoskalig und Hohlpartikel) mit dem Referenzdiffraktogramm von $\text{SmPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$.^[291]

Die Diffraktogramme zeigten, dass alle Proben wie $\text{SmPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$ im Rhabdophan-Typ (Kapitel 2.4.3) mit der Raumgruppe $C2$ kristallisierten.^[291] Es waren keine Nebenphasen zu identifizieren. Wie zu erwarten war, waren die Reflexe der nanoskaligen Partikel aufgrund der geringen Kristallitgröße verbreitert. Das Diffraktogramm der $\text{Ce}_{0.9}\text{Tb}_{0.1}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -Hohlpartikel zeigte einen hohen amorphen Anteil und breitere Reflexe als die nanoskalige Probe. Aufgrund der nadelförmigen Morphologie der Kristallite traten starke Textureffekte auf.

3.3.3.2 Elektronenmikroskopie

In Abbildung 91 sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen ausgewählter mikroskaliger Proben dargestellt. Für beide Zusammensetzungen lagen nadelförmige Kristallite vor. Die mikroskaligen $\text{Ce}_{0.9}\text{Tb}_{0.1}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -Partikel hatten eine Länge von ca. $2,5 \mu\text{m}$ und einen Durchmesser von ca. $0,2 \mu\text{m}$. Die $\text{Ce}_{0.4}\text{La}_{0.4}\text{Tb}_{0.2}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -Partikel waren ebenfalls ca. $2,5 \mu\text{m}$ lang und hatten einen etwas größeren Durchmesser von $0,3 \mu\text{m}$.

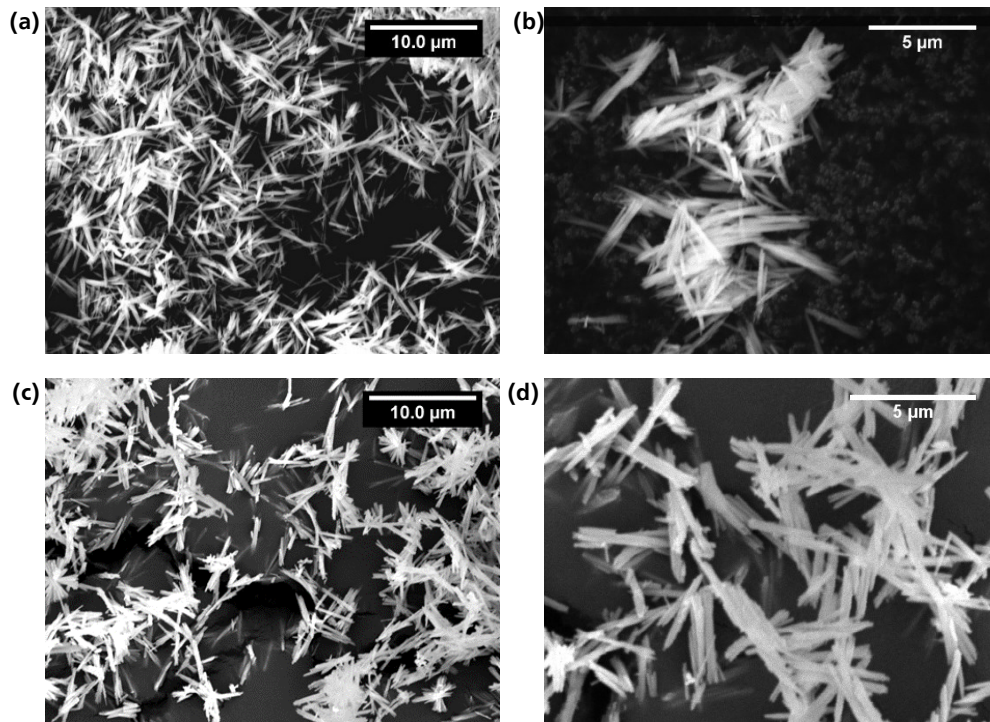


Abbildung 91: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen mikroskaliger Partikel von (a, b) $\text{Ce}_{0,9}\text{Tb}_{0,1}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - und (c, d) $\text{Ce}_{0,4}\text{La}_{0,4}\text{Tb}_{0,2}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ mit unterschiedlichen Vergrößerungen.

In Abbildung 92 sind transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von nanoskaligen Proben gezeigt. Die nanoskaligen $\text{Ce}_{0,9}\text{Tb}_{0,1}\text{PO}_4$ -Partikel hatten eine Länge von ca. 300 nm und einen Durchmesser von ca. 40 nm. Die $\text{Ce}_{0,4}\text{La}_{0,4}\text{Tb}_{0,2}\text{PO}_4$ -Partikel waren 450 nm lang und hatten einen Durchmesser von 60 nm. Sowohl für die mikroskaligen als auch für die nanoskaligen Proben bildeten die Verbindungen mit Lanthan etwas größere Partikel. Demnach beeinflusste die Anwesenheit von La^{3+} dem Kristallisationsprozess.

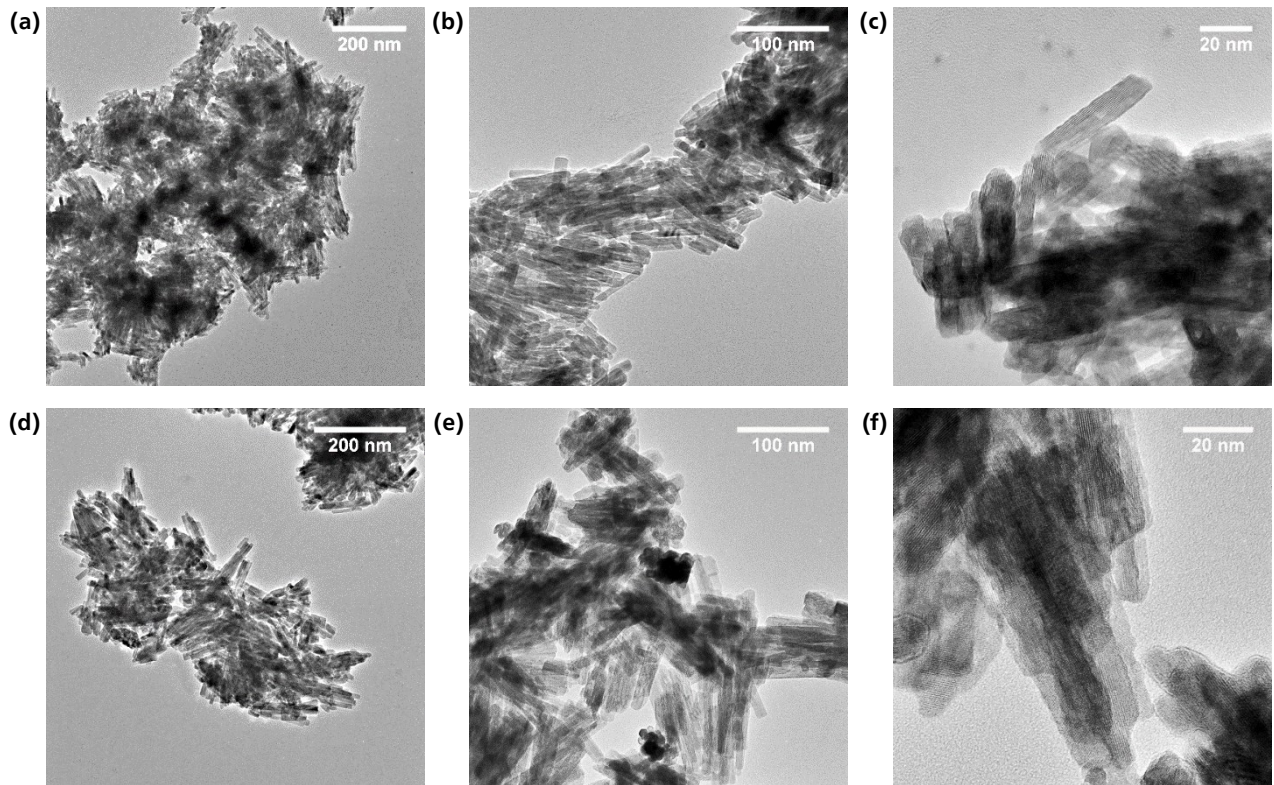


Abbildung 92: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen nanoskaliger Partikel von (a - c) $\text{Ce}_{0,9}\text{Tb}_{0,1}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ und (d - f) $\text{Ce}_{0,4}\text{La}_{0,4}\text{Tb}_{0,2}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ mit unterschiedlichen Vergrößerungen.

In Abbildung 93 und Abbildung 94 sind die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der $\text{Ce}_{0,9}\text{Tb}_{0,1}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - und $\text{Ce}_{0,4}\text{La}_{0,4}\text{Tb}_{0,2}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -Hohlpartikel gezeigt. Es waren Hohlpartikel mit annähernd sphärischer Form entstanden, die sich aus feinen Nadeln zusammensetzten.

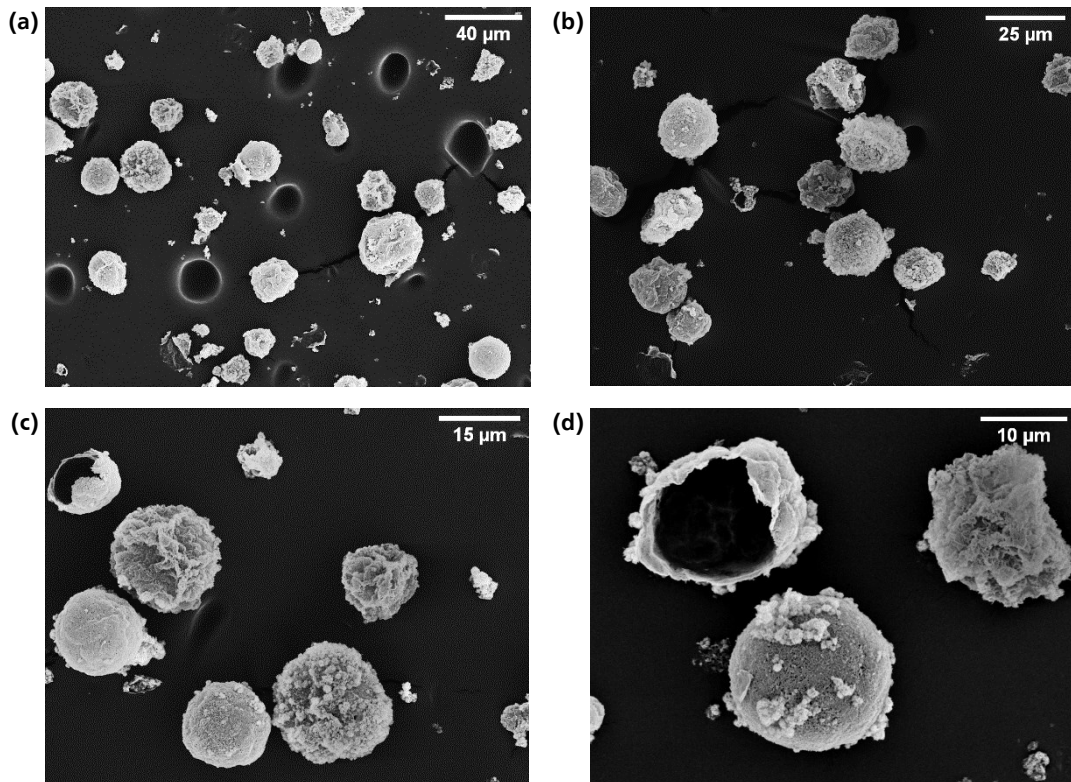


Abbildung 93: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen mit Gold besputterter $\text{Ce}_{0,9}\text{Tb}_{0,1}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -Mikrohohlpartikel mit unterschiedlichen Vergrößerungen.

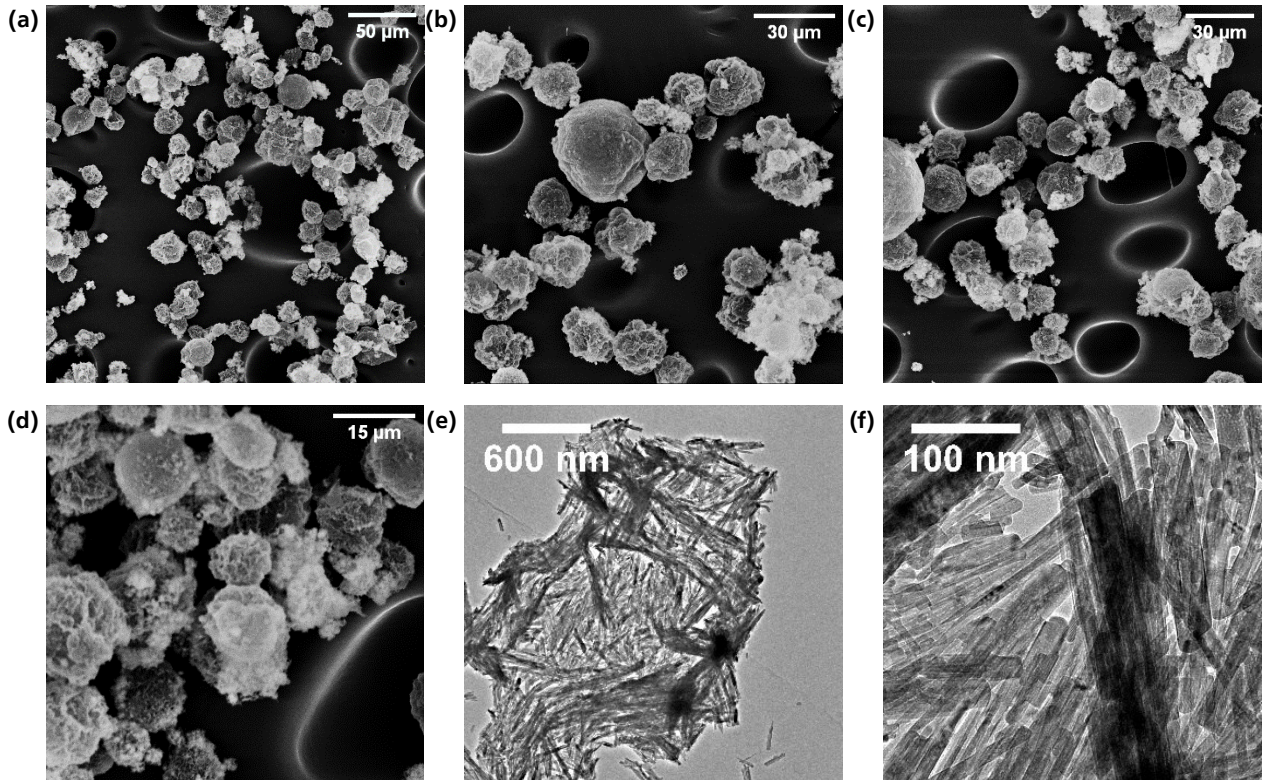


Abbildung 94: (a - d) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von $\text{Ce}_{0,4}\text{La}_{0,4}\text{Tb}_{0,2}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -Mikrohohlparkeln und (e, f) transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von Bruchstücken von $\text{Ce}_{0,4}\text{La}_{0,4}\text{Tb}_{0,2}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -Mikrohohlpartikel mit unterschiedlichen Vergrößerungen.

3.3.3.3 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Zur Bestimmung der Lanthanoidanteile der Phosphate wurde energiedispersive Röntgenspektroskopie angewendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 37 aufgeführt.

Tabelle 37: Ergebnisse der energiedispersiven Röntgenspektroskopie zur Bestimmung der Lanthanoidverhältnisse der Lanthanoid-Phosphate. Es wurden jeweils fünf Spektren in verschiedenen Bereichen aufgenommen, der Mittelwert berechnet und die Standardabweichung σ bestimmt.

Probe	Ce (L-Kante)			La (L-Kante)			Tb (L-Kante)		
	Gehalt / at.-%	Fehler / at.-%	σ	Gehalt / at.-%	Fehler / at.-%	σ	Gehalt / at.-%	Fehler / at.-%	σ
mikro-Ce _{0,9} Tb _{0,1} PO ₄ ·nH ₂ O	90,6	4,0	0,8	-	-	-	9,4	2,1	0,8
nano-Ce _{0,9} Tb _{0,1} PO ₄ ·nH ₂ O	91,5	2,8	0,4	-	-	-	8,5	1,7	0,4
mikro-Ce _{0,4} La _{0,4} Tb _{0,2} PO ₄ ·nH ₂ O	43,1	2,6	0,4	38,1	2,5	0,4	18,7	2,1	0,7
nano-Ce _{0,4} La _{0,4} Tb _{0,2} PO ₄ ·nH ₂ O	42,3	2,7	0,4	39	2,7	0,4	18,7	2,3	0,2

Die EDX-Analyse liefert für die Cer-Terbium-Phosphate die Summenformel Ce_{0,91(4)}Tb_{0,09(3)}PO₄·nH₂O für die mikroskalige Probe und Ce_{0,91(3)}Tb_{0,09(2)}PO₄·nH₂O für die nanoskalige Probe. Für die lanthanhaltigen Verbindungen wurden die Summenformeln Ce_{0,43(3)}La_{0,38(3)}Tb_{0,19(3)}PO₄·nH₂O für die mikroskalige und Ce_{0,42(3)}La_{0,39(3)}Tb_{0,19(3)}PO₄·nH₂O für die nanoskalige Probe ermittelt. Die Zusammensetzung gemäß EDX entsprach der theoretischen Zusammensetzung bis auf minimale Abweichungen, die im Rahmen der Fehler lagen. Die geringen Standardabweichungen zeigen, dass die Elementverteilungen der Proben homogen waren. Die mikroskaligen Proben zeigen etwas höhere Standardabweichungen.

3.3.3.4 Hochtemperatur-Diffraktometrie und Thermoanalyse

Da im Rahmen dieser Arbeit die Eigenschaften der Lanthanoid-Phosphate bei erhöhter Temperatur relevant waren, wurden diffraktometrische Messungen bei erhöhter Temperatur sowie thermoanalytische Messungen durchgeführt. Von besonderem Interesse war die Dehydratation und die damit einhergehenden strukturellen Veränderungen. Eine Hochtemperatur-Diffraktometrie-Messung wurde zwischen 25 und 250 °C für mikroskaliges CePO₄·nH₂O durchgeführt (Abbildung 95). Um die Reversibilität der Dehydratation zu analysieren, wurde sowohl der Aufheiz-, als auch der Abkühlvorgang aufgezeichnet. Die Hochtemperaturmessungen wurden sowohl in N₂ als auch an Luft durchgeführt, was zu keinen Veränderungen in den Diffraktogrammen führte. Bei Erhöhung der Temperatur von 100 auf 200 °C veränderte sich das Reflexmuster, denn CePO₄·nH₂O dehydratisierte zu CePO₄. Beide Verbindungen haben Literaturangaben Kristallstrukturen im monoklinen Kristallsystem (Raumgruppe C2), sind aber nicht isotyp. ^[400] Die wasserfreie Form lässt sich mit eine Elementarzelle beschrieben, deren Volumen ein Viertel der Wasserhaltigen entspricht (Z = 6 vs. Z = 24). Zugleich beobachtet man (Abbildung 95b), normiert auf eine Formeleinheit, zwischen 100 und 200 °C eine deutliche temperaturbedingte Zunahme des Volumens. Beim erwies die Dehydratation als reversibel, denn ab ca. 150 °C wurde das Diffraktogramm des Hydrats detektiert. Diese Ergebnisse sind im Einklang mit der Literatur. ^[291] In Abbildung 96 sind die Diffraktogramme des Hydrats und des Anhydrats mit den Referenzstrukturen SmPO₄·nH₂O bzw. SmPO₄ dargestellt.

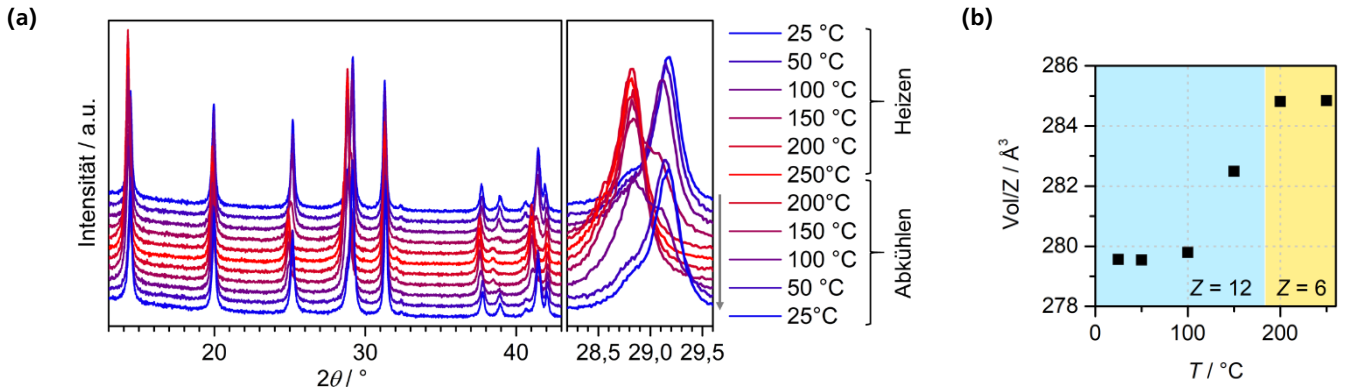


Abbildung 95: (a) Diffraktogramme und (b) Elementarzellenvolumina pro Formeleinheit von mikroskaligem $\text{CePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ aufgenommen in Luft.

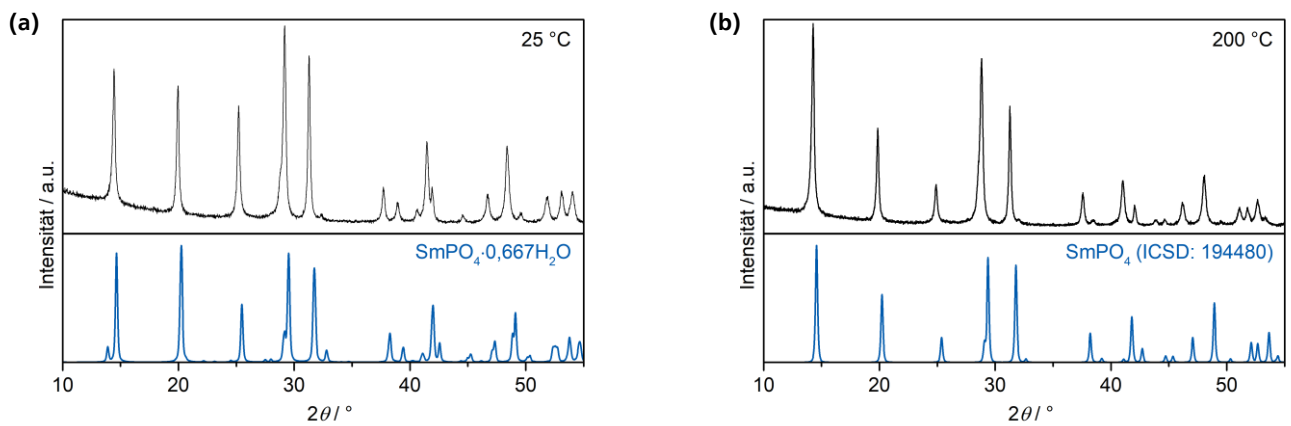


Abbildung 96: Diffraktogramme von (a) $\text{CePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ bei 25 °C und (b) CePO_4 bei 200 °C mit den berechneten Reflexmustern von $\text{SmPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Raumgruppe $C2$, $Z = 24$) bzw. SmPO_4 (Raumgruppe $C2$, $Z = 6$).^[291]

In Abbildung 97 sind die DSC/TG-Messungen der mikro- und nanoskaligen Proben von $\text{CePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}_{0,9}\text{Tb}_{0,1}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ce}_{0,4}\text{La}_{0,4}\text{Tb}_{0,2}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ dargestellt. Der ermittelte Wassergehalt der Proben ist in Tabelle 38 aufgeführt.

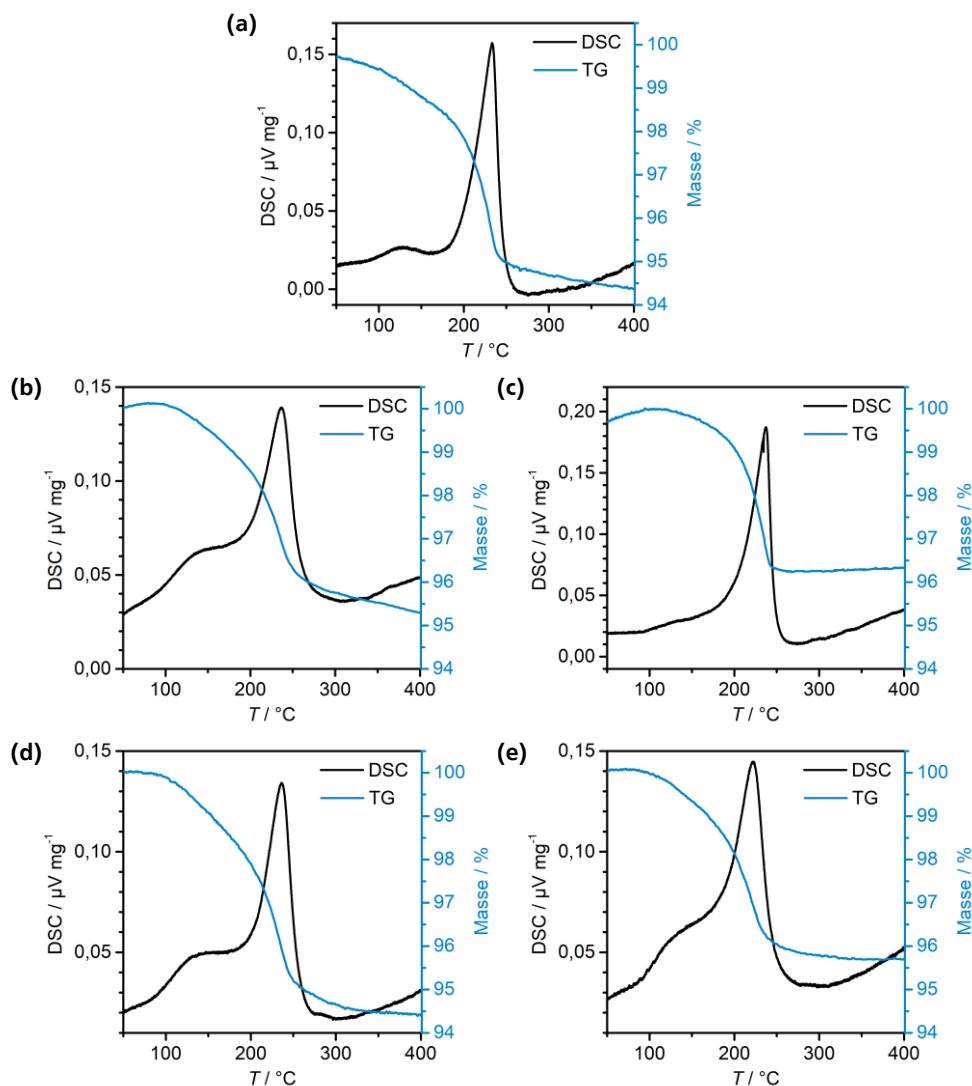


Abbildung 97: DSC/TG-Diagramme von (a) mikro-CePO₄·nH₂O, (b) mikro-Ce_{0,9}Tb_{0,1}PO₄·nH₂O und (c) mikro-Ce_{0,4}La_{0,4}Tb_{0,2}PO₄·nH₂O, (d) nano-Ce_{0,9}Tb_{0,1}PO₄·nH₂O und (e) nano-Ce_{0,4}La_{0,4}Tb_{0,2}PO₄·nH₂O, aufgenommen Argon (Heizrate: 5 °C/min). Bei Maxima handelt es sich um endotherme Effekte.

Tabelle 38: Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse der Lanthanoid-Phosphate.

Verbindung	Massenverlust / %	n(H ₂ O) / mol
mikro-CePO ₄ ·nH ₂ O	5,63	0,779
mikro-Ce _{0,9} Tb _{0,1} PO ₄ ·nH ₂ O	4,18	0,573
mikro-Ce _{0,4} La _{0,4} Tb _{0,2} PO ₄ ·nH ₂ O	3,69	0,506
nano-Ce _{0,9} Tb _{0,1} PO ₄ ·nH ₂ O	5,67	0,791
nano-Ce _{0,4} La _{0,4} Tb _{0,2} PO ₄ ·nH ₂ O	4,33	0,599

Alle Proben zeigten einen Massenverlust und ein endothermes Signal zwischen 100 und 250 °C. den nanoskaligen Proben begann die Dehydratation bei 107 °C (nano-Ce_{0,9}Tb_{0,1}PO₄·nH₂O) bzw. 102 °C (nano-Ce_{0,4}La_{0,4}Tb_{0,2}PO₄·nH₂O). Es traten zwei sich überlagernde Signale auf, da die Dehydratation in zwei Schritten ablief.^[291] Bei den mikroskaligen Proben erwies sich die Trennung der beiden Signale als schwierig und der

Startpunkt der Dehydratation konnte nicht eindeutig ermittelt werden. Der mittels TG bestimmte Wassergehalt der Proben unterschied sich leicht, befand jedoch in einem ähnlichen Bereich wie der Literaturwert von $\text{CePO}_4 \cdot 0,667\text{H}_2\text{O}$ ($n(\text{H}_2\text{O}) = 0,667 \text{ mol}$).^[291] Der beobachtete Massenverlust war teilweise höher. Möglicherweise enthielten die Proben geringe Mengen adsorbierten Wassers

3.3.3.5 Lumineszenzspektroskopie

Um die Lumineszenzeigenschaften der Proben zu untersuchen, wurden Emissionsspektren in N_2 bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen (Abbildung 98). Es wurde eine Anregungswellenlänge von 266 nm und eine Energie von 0,15 mJ gewählt.

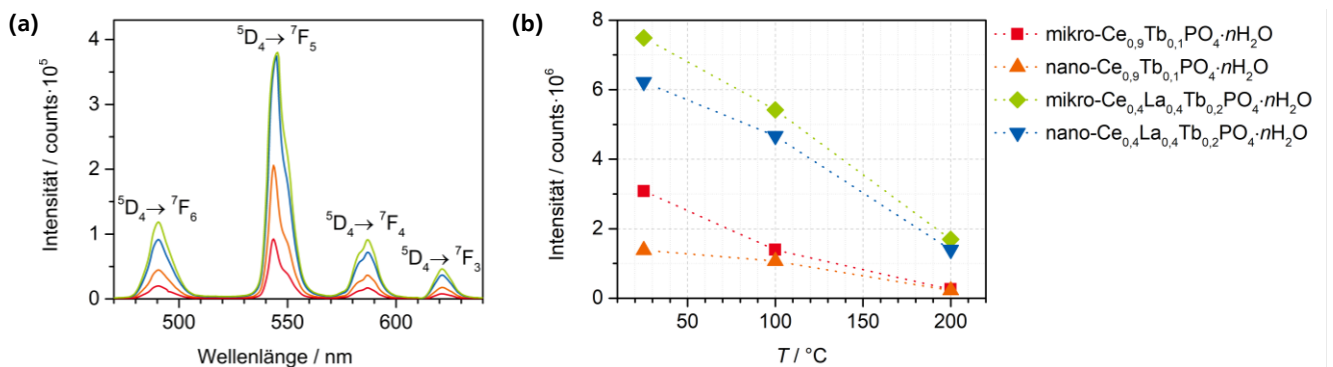


Abbildung 98: (a) Lumineszenzspektren der mikro- und nanoskaligen Lanthanoid-Phosphate ($\lambda_{\text{ex}} = 266 \text{ nm}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, N_2). (b) Integrierte Lumineszenzintensitäten in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die Lumineszenzspektren der mikro- und nanoskaligen Lanthanoid-Phosphate sind in Abbildung 98a gezeigt. Alle Proben zeigten vier Banden, die aus $^5\text{D}_4 \rightarrow ^4\text{F}_J$ -Übergängen ($J = 3, 4, 5, 6$) resultierten und sich aufgrund des STARK-Effekts des Kristallfelds in weiter aufspalteten. Das intensivste Signal lieferte der magnetische Dipolübergang $^5\text{D}_4 \rightarrow ^4\text{F}_5$. $\text{Ce}_{0,4}\text{La}_{0,4}\text{Tb}_{0,2}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ zeigte eine mehr als doppelt so intensive Lumineszenz wie $\text{Ce}_{0,9}\text{Tb}_{0,1}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Außerdem war die Intensität der mikroskaligen Proben verglichen mit den nanoskaligen Proben stärker, da durch eine vergrößerte Oberfläche vermehrt strahlungslose Relaxationsprozesse auftreten. Nanoskaliges $\text{Ce}_{0,9}\text{Tb}_{0,1}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ zeigte lediglich eine weniger als halb so intensive Lumineszenz wie die mikroskalige Probe, während der Unterschied bei den lanthanhaltigen Proben wesentlich geringer war.

Abbildung 98b zeigt die Veränderung der Lumineszenzintensität mit steigender Temperatur. Alle Leuchtstoffe zeigten ein starkes temperaturbedingtes Quenching. Bei $\text{Ce}_{0,9}\text{Tb}_{0,1}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ betrug die Lumineszenzintensität bei $200 \text{ }^\circ\text{C}$ lediglich ca. 10 % verglichen mit dem Wert bei Raumtemperatur. Bei $\text{Ce}_{0,4}\text{La}_{0,4}\text{Tb}_{0,2}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ fiel das temperaturbedingte Quenching geringer aus. Hier waren bei $200 \text{ }^\circ\text{C}$ noch über 20 % der Lumineszenz bei Raumtemperatur messbar. In der Literatur wird die Tb^{3+} -Lumineszenz jedoch als temperaturstabil beschrieben.^[401] Vermutlich sorgte eine höhere Cerkonzentration zu stärkerem Quenching, da es durch den Energietransfer zwischen den Ce^{3+} -Ionen zur strahlungslosen Relaxation kommen kann. Es ist denkbar, dass dieser Relaxationspfad durch die Temperaturerhöhung begünstigt wird.

Das Verhältnis zwischen dem $^5\text{D}_4 \rightarrow ^4\text{F}_5$ - und dem $^5\text{D}_4 \rightarrow ^4\text{F}_6$ -Übergang wird auch als Grün/Blau-Intensitätsverhältnis I_G/I_B bezeichnet. Je größer dieses Verhältnis, desto höher ist die Asymmetrie um den Aktivator und desto stärker

ist der kovalente Beitrag der Bindung des Tb^{3+} - und des Sauerstoff-Ions.^[90] Die Lage der Intensitätsmaxima sowie die I_G/I_B -Verhältnisse sind in Tabelle 39 aufgeführt.

Tabelle 39: Lumineszenz-Maxima und I_G/I_B -Verhältnisse für mikroskalige und nanoskalige Lanthanoid-Phosphate ($T = 25\text{ °C}$, N_2).

Verbindung	Maximum ${}^5D_4 \rightarrow {}^4F_5$ / nm	I_G/I_B
mikro- $Ce_{0,9}Tb_{0,1}PO_4 \cdot nH_2O$	543,50	3,14
nano- $Ce_{0,9}Tb_{0,1}PO_4 \cdot nH_2O$	543,50	3,19
mikro- $Ce_{0,4}La_{0,4}Tb_{0,2}PO_4 \cdot nH_2O$	545,23	2,78
nano- $Ce_{0,4}La_{0,4}Tb_{0,2}PO_4 \cdot nH_2O$	544,70	3,07

Die Maxima der Lanthan-cosubstituierten Verbindungen waren leicht rotverschoben und die I_G/I_B -Verhältnisse waren verglichen mit $Ce_{0,9}Tb_{0,1}PO_4 \cdot nH_2O$ geringer. Eine Rotverschiebung kann eine Folge des höheren Tb-Gehalts^[81] oder der generell leicht unterschiedlichen kristallinen Umgebung des Aktivators durch die La^{3+} -Substitution sein, die sich auf die Kristallfeldaufspaltung auswirkt.^[79] $Ce_{0,9}Tb_{0,1}PO_4 \cdot nH_2O$ wies das höhere Asymmetrieverhältnis auf, wobei sich nano- und mikroskalige Proben kaum unterschieden. Die Cosubstitution mit La^{3+} sorgte für eine Verringerung der Asymmetrie. Das Asymmetrieverhältnis war bei der mikroskaligen Probe wesentlich geringer verglichen mit der nanoskaligen Probe. In Abbildung 99b sind die I_G/I_B -Verhältnisse der Lanthanoid-Phosphate in Abhängigkeit von der Temperatur grafisch aufgetragen. Mit zunehmender Temperatur nahm die Asymmetrie um die Tb^{3+} -Zentren zu. Die Asymmetrie von $Ce_{0,9}Tb_{0,1}PO_4 \cdot nH_2O$ war im Durchschnitt größer als die Asymmetrie von $Ce_{0,4}La_{0,4}Tb_{0,2}PO_4 \cdot nH_2O$, insbesondere bei 200 °C. Dies kann darauf hindeuten, dass die Tb^{3+} -Ionen in der La^{3+} -haltigen Probe bevorzugt Positionen besetzen, die nicht mit dem Kristallwasser wechselwirken.

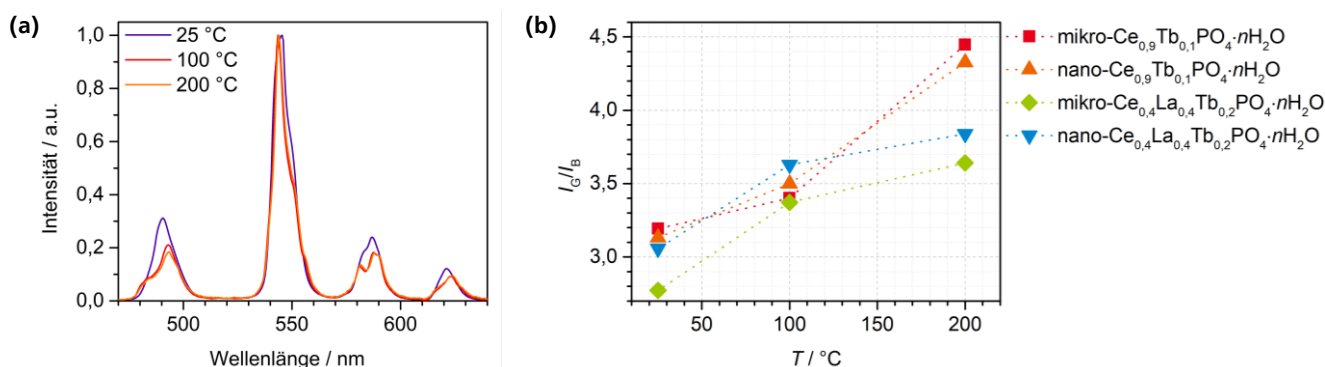


Abbildung 99: (a) Normierte Lumineszenzspektren von mikro- $Ce_{0,4}La_{0,4}Tb_{0,2}PO_4 \cdot nH_2O$ bei unterschiedlichen Temperaturen. (b) I_G/I_B -Verhältnisse (Verhältnis der integrierten Intensitäten von 475 bis 510 nm und 530 bis 565 nm) für Lanthanoid-Phosphate.

In Abbildung 99a sind beispielhaft die normierten Lumineszenzspektren von mikro- $Ce_{0,4}La_{0,4}Tb_{0,2}PO_4 \cdot nH_2O$ bei verschiedenen Temperaturen gezeigt. Bei allen Leuchtstoffen wirkt sich die Temperaturerhöhung sehr ähnlich auf die Banden in den Lumineszenzspektren aus. Wie im vorherigen Kapitel anhand der thermoanalytischen Messung gezeigt, beginnt die Dehydratisierung bei ca. 100 °C. Es kommt zu einer Änderung der relativen Intensitäten zwischen 25 und 100 °C und zu einer stärkeren Aufspaltung der ${}^5D_4 \rightarrow {}^4F_4$ - und der ${}^5D_4 \rightarrow {}^4F_6$ -Banden. Ursache

hierfür waren vermutlich strukturelle Änderungen als Folge der Dehydratisierung. Die Koordinationsumgebungen der Lanthanoide verändern sich stark, da beim Hydrat Wasser an drei der sechs Positionen der dreiwertigen Lanthanoidionen koordiniert (Kapitel 2.4.3, Abbildung 22).

Die Lumineszenzspektren der Hohlpartikel von $\text{Ce}_{0,4}\text{La}_{0,4}\text{Tb}_{0,2}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ce}_{0,9}\text{Tb}_{0,1}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ sind in Abbildung 100 gezeigt. Aufgrund von leichten Änderungen der Geometrie des Messaufbaus waren die Intensitäten nicht direkt mit den Ergebnissen der mikro- und nanoskaligen Partikel vergleichbar. Bei 100 °C wurde kaum Lumineszenz detektiert. In Tabelle 40 sind die Lagen der Intensitätsmaxima sowie die I_G/I_B -Verhältnisse aufgeführt.

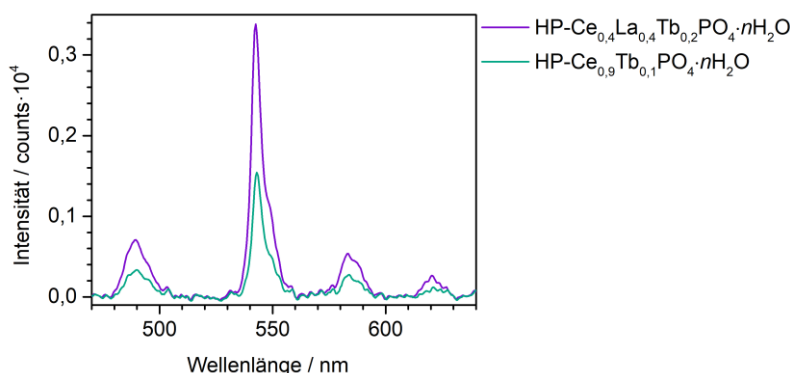


Abbildung 100: Lumineszenzspektren ($\lambda_{\text{ex}} = 266 \text{ nm}$) der $\text{Ce}_{0,4}\text{La}_{0,4}\text{Tb}_{0,2}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - und $\text{Ce}_{0,9}\text{Tb}_{0,1}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - Mikrohohlpartikel ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, N_2).

Tabelle 40: Lumineszenz-Maxima und I_G/I_B -Verhältnisse für Mikrohohlpartikel von $\text{Ce}_{0,4}\text{La}_{0,4}\text{Tb}_{0,2}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ce}_{0,9}\text{Tb}_{0,1}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, N_2).

Probe	Maximum ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^4\text{F}_5 / \text{nm}$	I_G / I_B
HP- $\text{Ce}_{0,4}\text{La}_{0,4}\text{Tb}_{0,2}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	543,0	2,98
HP- $\text{Ce}_{0,9}\text{Tb}_{0,1}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	543,0	2,89

3.3.4 *In situ*-Photolumineszenzspektroskopie

3.3.4.1 Allgemein

Um das Potenzial von Terbium-dotierten Lanthanoid-Phosphaten mit unterschiedlichen Partikelgrößen bzw. Morphologien für den Einsatz als Sauerstoffsensoren zu untersuchen, wurde die Emission mit Anregung bei 266 nm bei unterschiedlichen Temperaturen und Atmosphären aufgenommen. Die Verbindungen $\text{Ce}_{0,4}\text{La}_{0,4}\text{Tb}_{0,2}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ce}_{0,9}\text{Tb}_{0,1}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ wurden jeweils als mikroskalige und nanoskalige Partikel sowie Hohlpartikel analysiert. Der Sauerstoffeinfluss auf die Lumineszenz wurde untersucht, indem Lumineszenzspektren in Stickstoff und Sauerstoff sowie bei unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen aufgenommen wurden. Um die Reversibilität des Sauerstoffquenchings von ausgewählten Proben zu überprüfen, wurde anschließend der Sauerstoffanteil wieder erhöht und die Lumineszenzintensitäten verglichen. Darüber hinaus wurde die Probe abwechselnd einer Atmosphäre aus N_2 und O_2 ausgesetzt und währenddessen die Lumineszenz detektiert. Bei einem Wechsel der

Atmosphäre wurde nach dem Umschalten stets 60 s gewartet, bis mit der Aufnahme des Spektrums begonnen wurde.

3.3.4.2 $\text{Ce}_{0,9}\text{Tb}_{0,1}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

In Abbildung 101 sind die Emissionsspektren der mikroskaligen und nanoskaligen $\text{Ce}_{0,9}\text{Tb}_{0,1}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -Proben gezeigt, aufgenommen in Atmosphären mit verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen bei 25 und 200 °C.

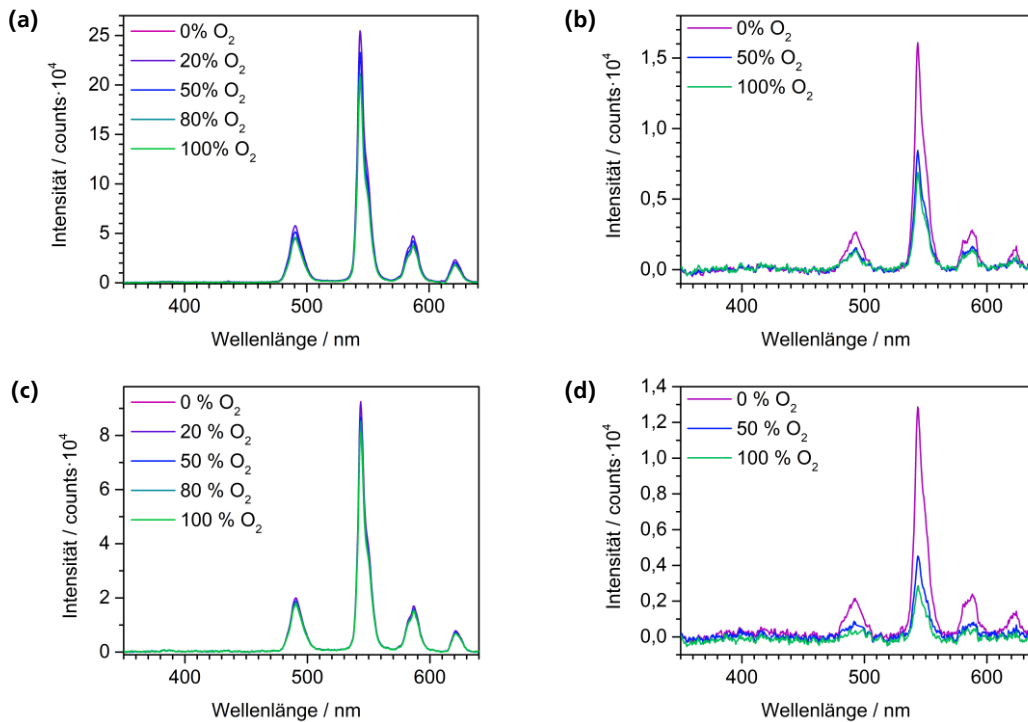


Abbildung 101: Lumineszenzspektren ($\lambda_{\text{ex}} = 266 \text{ nm}$) von mikro- $\text{Ce}_{0,9}\text{Tb}_{0,1}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ bei (a) 25 °C und (b) 200 °C und nano- $\text{Ce}_{0,9}\text{Tb}_{0,1}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ bei (c) 25 °C und (d) 200 °C aufgenommen in Atmosphären mit unterschiedlichen Sauerstoffanteilen.

Bei beiden Proben wurden die Lumineszenzintensitäten durch den Sauerstoffanteil der Atmosphäre beeinflusst. Bei 25 °C war der Einfluss der Atmosphäre auf die Lumineszenz gering. Bei 200 °C sorgte eine Erhöhung des Sauerstoffanteils für eine starke Verringerung der Intensität. Dieser Effekt war nicht linear: Die Abnahme der Intensität verlief zwischen 0 und 50 % O_2 wesentlich stärker als zwischen 50 und 100 %. Die relativen Intensitäten der einzelnen Banden änderten sich nicht. Wie erwartet, war der Sauerstoffeinfluss bei nano- $\text{Ce}_{0,9}\text{Tb}_{0,1}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ aufgrund der kleineren Partikel größer. Das Signal-zu-Rauschen-Verhältnis war bei 200 °C sehr gering. Zwischen 350 und 480 nm war ein sehr breites, flaches Signal zu erkennen, das sich dem $5d \rightarrow 4f$ -Übergang von Ce^{3+} zuordnen ließ. Die Intensität dieses Übergangs nahm ebenfalls mit zunehmender Sauerstoffkonzentration ab.

3.3.4.3 $\text{Ce}_{0,4}\text{La}_{0,4}\text{Tb}_{0,2}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Die Lumineszenzspektren von mikro- und nanoskaligem $\text{Ce}_{0,4}\text{La}_{0,4}\text{Tb}_{0,2}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ aufgenommen in Atmosphären mit verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen, sind in Abbildung 102 gezeigt.

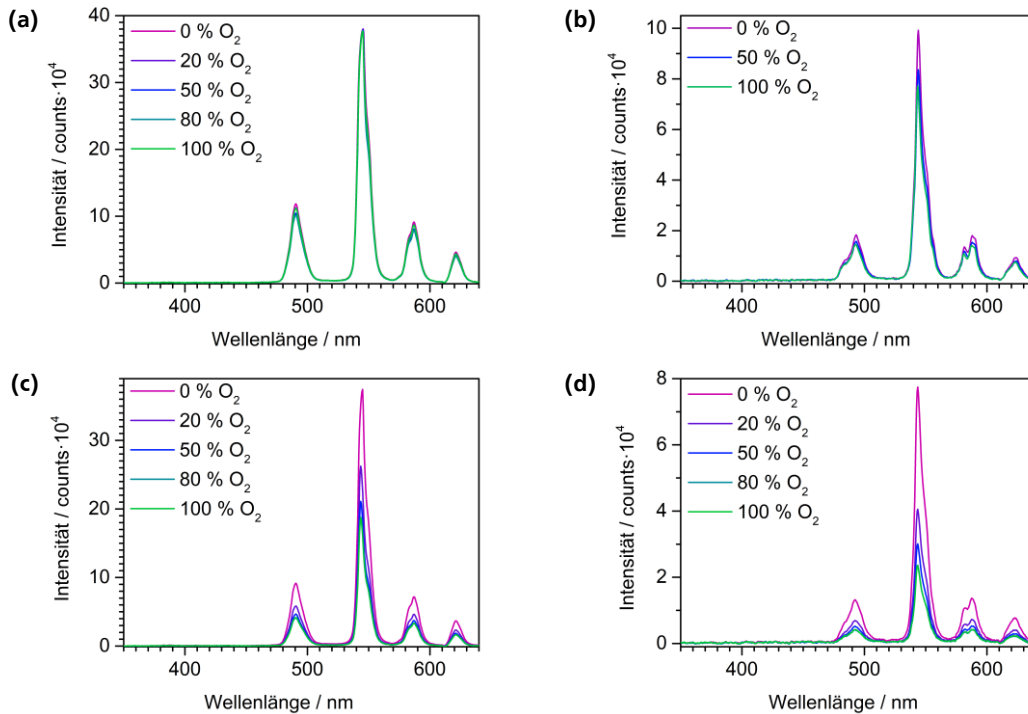


Abbildung 102: Lumineszenzspektren ($\lambda_{\text{ex}} = 266 \text{ nm}$) von mikro- $\text{Ce}_{0,4}\text{La}_{0,4}\text{Tb}_{0,2}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ bei (a) 25 °C und (b) 200 °C und nano- $\text{Ce}_{0,4}\text{La}_{0,4}\text{Tb}_{0,2}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ bei (c) 25 °C und (d) 200 °C.

Die Lumineszenzintensitäten nahmen wie bei der lanthanfreien Probe mit steigendem Sauerstoffanteil der Atmosphäre ab. Die mikroskalige Probe zeigte sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 200 °C eine geringe Sauerstoffsensitivität. Bei der nanoskaligen Probe wirkte sich der Sauerstoffanteil stark auf die Lumineszenzintensität aus. Der Einfluss des Sauerstoffanteils auf die Lumineszenz war nicht linear. Wie bei $\text{Ce}_{0,9}\text{Tb}_{0,1}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ wurde die Intensität bei geringem Sauerstoffanteil besonders effektiv gequench. Beide Proben zeigten trotz des Temperaturquenchings ein hohes Signal-zu-Rauschen-Verhältnis bei 200 °C.

3.3.4.4 Vergleich zwischen $\text{Ce}_{0,4}\text{La}_{0,4}\text{Tb}_{0,2}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ce}_{0,9}\text{Tb}_{0,1}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

In Abbildung 103 sind die integrierten Lumineszenzintensitäten der Lanthanoid-Phosphate im Verhältnis zur Intensität in Stickstoff in Abhängigkeit vom Sauerstoffanteil dargestellt. Die Intensitäten in N_2 ($c(\text{O}_2) = 0 \%$) werden im Folgenden als Startintensitäten I_0 bezeichnet. Mit steigendem Sauerstoffanteil nahm die Lumineszenzintensität ab. Im Durchschnitt zeigten die nanoskaligen Proben aufgrund der größeren Oberfläche einen stärkeren Einfluss der Atmosphäre auf die Intensität. Der Intensitätsabfall war bei geringem Sauerstoffanteil am größten. Bei hohen Sauerstoffanteilen von über 80 % O_2 war der Intensitätsabfall meist gering.

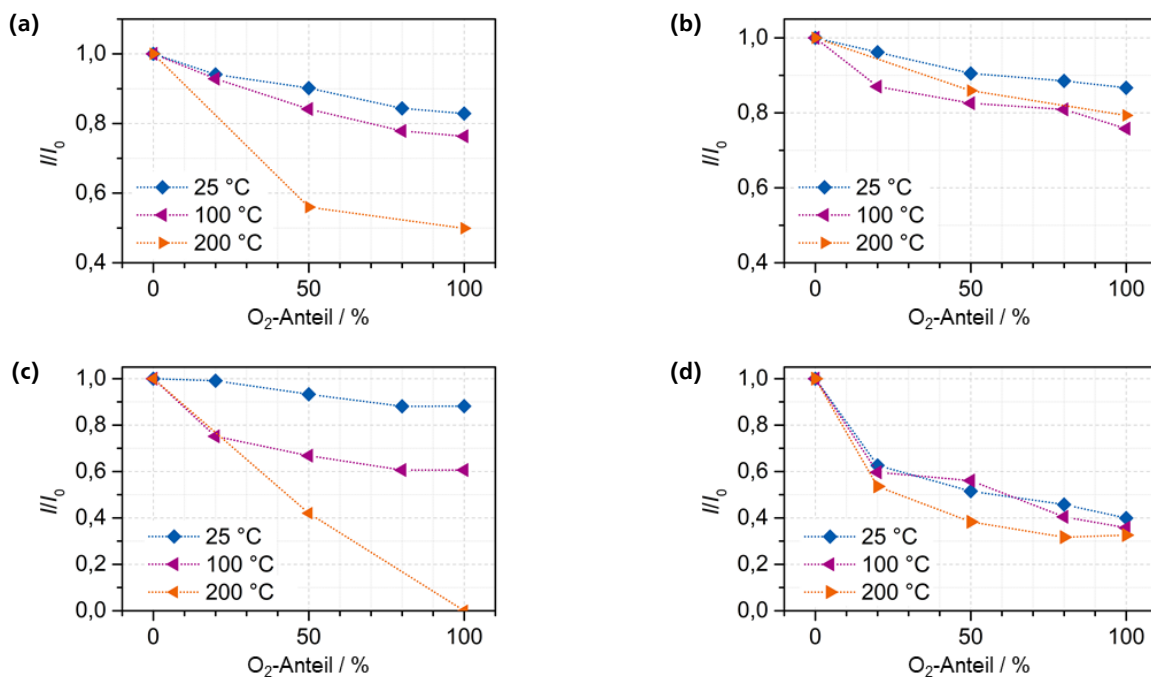


Abbildung 103: Veränderung der Lumineszenzintensitäten in Abhängigkeit vom Sauerstoffanteil der Atmosphäre, bezogen auf I/I_0 für (a) mikro-Ce_{0,9}Tb_{0,1}PO₄·nH₂O, (b) mikro-Ce_{0,4}La_{0,4}Tb_{0,2}PO₄·nH₂O, (c) nano-Ce_{0,9}Tb_{0,1}PO₄·nH₂O und (d) nano-Ce_{0,4}La_{0,4}Tb_{0,2}PO₄·nH₂O.

Die Lumineszenzintensitäten von mikro-Ce_{0,9}Tb_{0,1}PO₄·nH₂O zeigten einen erkennbaren Sauerstoffeinfluss und betragen in einer reinen Sauerstoffatmosphäre bei Raumtemperatur lediglich ca. 80 % bzw. bei 200 °C 50 % der Startintensitäten. Bei mikro-Ce_{0,4}La_{0,4}Tb_{0,2}PO₄·nH₂O war der O₂-Einfluss ähnlich, aber etwas geringer. Hier wurde die Intensität abhängig von der Temperatur auf 75 und 88 % verringert. Ce_{0,9}Tb_{0,1}PO₄·nH₂O zeigte eine besonders starke Temperaturabhängigkeit, insbesondere die nanoskalige Probe. Die Intensitäten bei 200 °C sollten jedoch mit Vorsicht interpretiert werden, da hier aufgrund der geringen Intensität ein sehr schlechtes Signal-zu-Rauschen-Verhältnis vorlag. Der größte Atmosphäreneinfluss war bei nano-Ce_{0,4}La_{0,4}Tb_{0,2}PO₄·nH₂O zu beobachten. Hier nahmen die Intensitäten weitgehend unabhängig von der Temperatur stark ab, bis sie lediglich 35 bis 40 % der Startintensität betragen.

3.3.4.5 Reversibilität des Sauerstoffquenchings von nano-Ce_{0,4}La_{0,4}Tb_{0,2}PO₄·nH₂O

Um die Reversibilität des Sauerstoffquenchings zu untersuchen, wurde nano-Ce_{0,4}La_{0,4}Tb_{0,2}PO₄·nH₂O wechselnden Atmosphären (N₂ und O₂) ausgesetzt und dabei die Intensität der Lumineszenz detektiert (Abbildung 104).

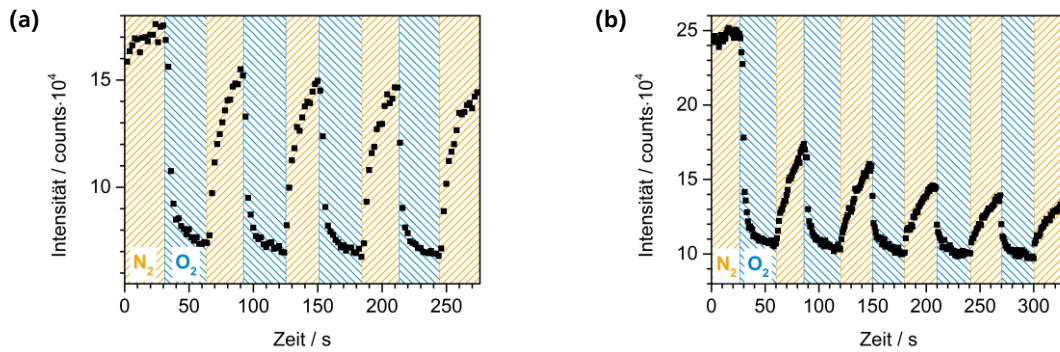


Abbildung 104: Integrierte Lumineszenzintensitäten von nano-Ce_{0,4}La_{0,4}Tb_{0,2}PO₄·nH₂O bei einem Wechsel der Atmosphäre zwischen N₂ und O₂ bei (a) 25 °C und (b) 200 °C.

In der Literatur ist beschrieben, dass die Lumineszenz durch eine Reduktion mit Wasserstoff wiederhergestellt werden kann und das Quenching der Lumineszenz in Anwesenheit von Sauerstoff somit reversibel ist.^[396] Die in Abbildung 104 dargestellten Messungen in wechselnden Atmosphären von N₂ und O₂ zeigten, dass die Lumineszenz auch in inerten Atmosphären regeneriert werden kann. Es wird keine reduktive Atmosphäre benötigt, um die Intensität der Lumineszenz nach O₂-Exposition wiederherzustellen. Die Lumineszenzintensität konnte allerdings nicht vollständig wiederhergestellt werden, insbesondere bei erhöhten Temperaturen. Dies deutet darauf hin, dass irreversible Degradationsprozesse stattfinden.

In Abbildung 105 sind die Lumineszenzintensitäten bei verschiedenen Sauerstoffanteilen der Atmosphäre von 0 bis 100 % gezeigt, wobei der Sauerstoffanteil zunächst in Schritten von 10 bzw. 20 % verringert, dann wieder erhöht und wieder verringert wurde. Bei der Erhöhung des Sauerstoffanteils kam es bereits bei einem geringen Sauerstoffanteil zu einem starken Abfall der Lumineszenz. Wurde der Sauerstoffanteil der Atmosphäre wieder verringert, blieb die Intensität zunächst konstant. Erst ab einem Sauerstoffanteil ≤ 20 % wurde ein Anstieg der Intensität beobachtet. Die Abnahme der Lumineszenzintensität mit jedem Schritt in Abbildung 105b zeigte, dass Degradationsprozesse auftraten.

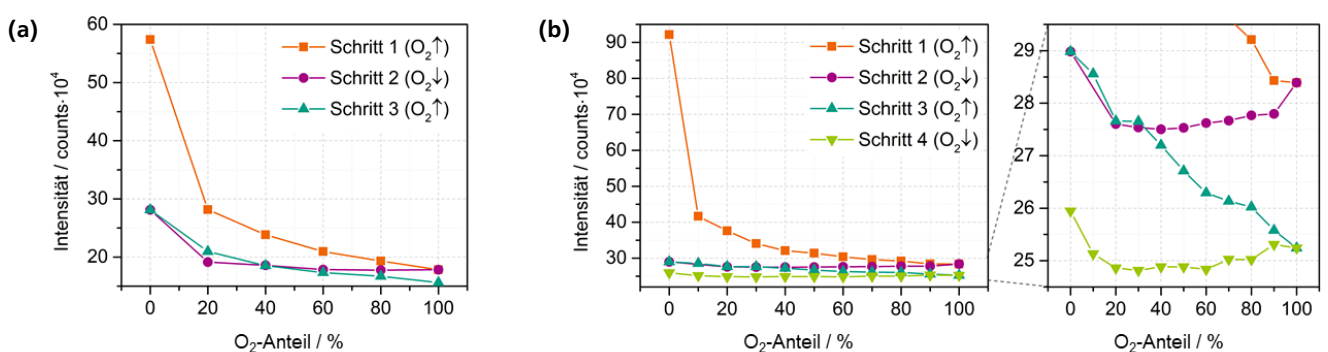


Abbildung 105: Integrierte Lumineszenzintensitäten von nano-Ce_{0,4}La_{0,4}Tb_{0,2}PO₄·nH₂O in Abhängigkeit vom Sauerstoffanteil der Atmosphäre bei (a) 25 °C und (b) 200 °C. Bei Schritt 1 wurde der Sauerstoffanteil von 0 % auf 100 % erhöht, in Schritt 2 wieder auf 0 % verringert und anschließend in Schritt 3 wieder auf 100 % erhöht.

3.3.4.6 Degradation und Regeneration

Um die Antwortzeit von nano-Ce_{0,4}La_{0,4}Tb_{0,2}PO₄·nH₂O auf die Exposition mit Sauerstoff zu untersuchen, wurden Spektren in O₂-Atmosphäre aufgenommen und über einen längeren Zeitraum zeitliche Änderungen der Intensitäten detektiert. Diese Messungen sind in Abbildung 106a und b dargestellt. Um die Reversibilität des Quenchings durch Sauerstoff zu untersuchen, wurde die Probe von b anschließend einer Stickstoffatmosphäre bei 200 °C ausgesetzt (Abbildung 106c).

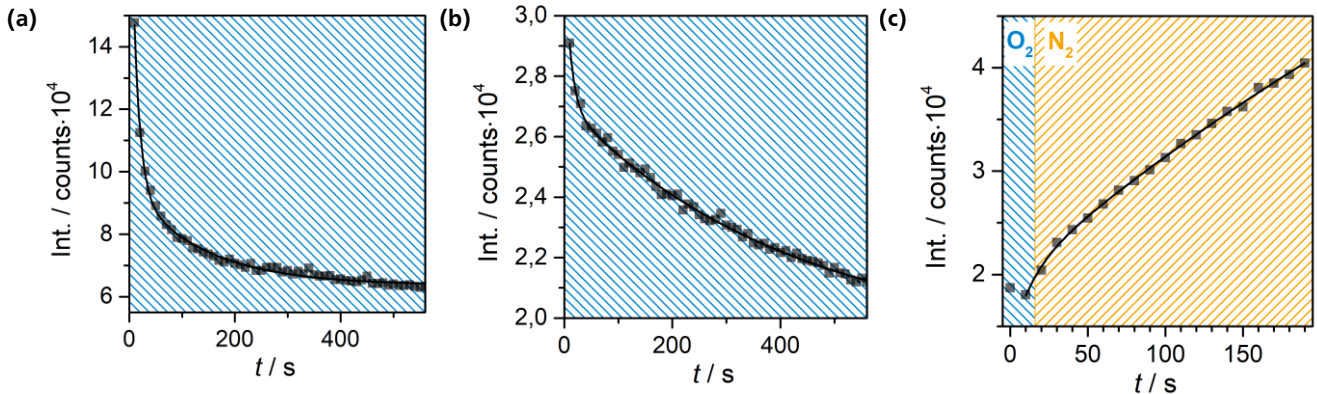


Abbildung 106: Integrierte Lumineszenzintensitäten ($\lambda_{\text{ex}} = 266 \text{ nm}$, O₂-Atmosphäre) von nano-Ce_{0,4}La_{0,4}Tb_{0,2}PO₄·nH₂O in bei (a) 25 °C und (b) 200 °C und (c) die Regeneration in N₂-Atmosphäre bei 200 °C beim Wechsel der Atmosphäre.

Die Änderung der Intensitäten über die Zeit bei einem Wechsel der Atmosphäre wurde mit einem biexponentiellen Modell (Gleichung 28) angepasst (Tabelle 41).

$$y = y_0 + A_1 \cdot e^{-\frac{x}{\tau_1}} + A_2 \cdot e^{-\frac{x}{\tau_2}} \quad (28)$$

Mit A_1 bzw. A_2 Amplitude von Komponente 1 bzw. 2
 τ_1 bzw. τ_2 Abnahme-/Zunahmekonstante von Komponente 1 bzw. 2
 y_0 Offset

Tabelle 41: Werte für die biexponentielle Anpassung der Lumineszenzintensität von nano-Ce_{0,4}La_{0,4}Tb_{0,2}PO₄·nH₂O bei einem Wechsel der Atmosphäre von N₂ auf O₂ gemäß Gleichung 28.

Parameter	25 °C (N ₂ → O ₂)		200 °C (N ₂ → O ₂)		200 °C (O ₂ → N ₂)	
	Wert	Fehler	Wert	Fehler	Wert	Fehler
y_0	63707	410	19174	270	96311	35000
A_1	122023	5600	5305	760	-6224	1200
A_2	31456	1400	7903	210	-76716	35000
τ_1 / s	12,28	0,76	11,3	1,7	13,2	5,2
τ_2 / s	138	10	418	30	599	340

Die Abnahme bzw. Zunahme der Lumineszenz bei einem Wechsel der Atmosphäre setzte sich aus einer schnellen (Komponente 1) und einer langsamen Komponente (Komponente 2) zusammen. Bei Raumtemperatur war der Beitrag der schnellen Komponente besonders stark ausgeprägt. Bei 200 °C war der Beitrag der langsamen Komponente besonders groß. Die Regeneration in Stickstoff bei 200 °C verlief wesentlich langsamer als die

Abnahme der Lumineszenz in Sauerstoff. Die langsame Komponente hatte einen sehr hohen Beitrag und wies einen hohen Wert für τ auf.

3.3.4.7 Mikrohohlpartikel

Die Lumineszenz der $\text{Ce}_{0,9}\text{Tb}_{0,1}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - und $\text{Ce}_{0,4}\text{La}_{0,4}\text{Tb}_{0,2}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -Hohlpartikel wurde ebenfalls in Stickstoff, Sauerstoff und Gemischen der beiden Gase aufgenommen (Abbildung 107). Die Lumineszenz der Hohlpartikel war stark sauerstoffabhängig, jedoch insgesamt wenig intensiv. Die Intensitäten und das Signal-zu-Rauschen-Verhältnis waren bei 25 °C schlechter als bei 200 °C. Es ist denkbar, dass der Detektor bei der Raumtemperaturmessung nicht optimal justiert gewesen ist.

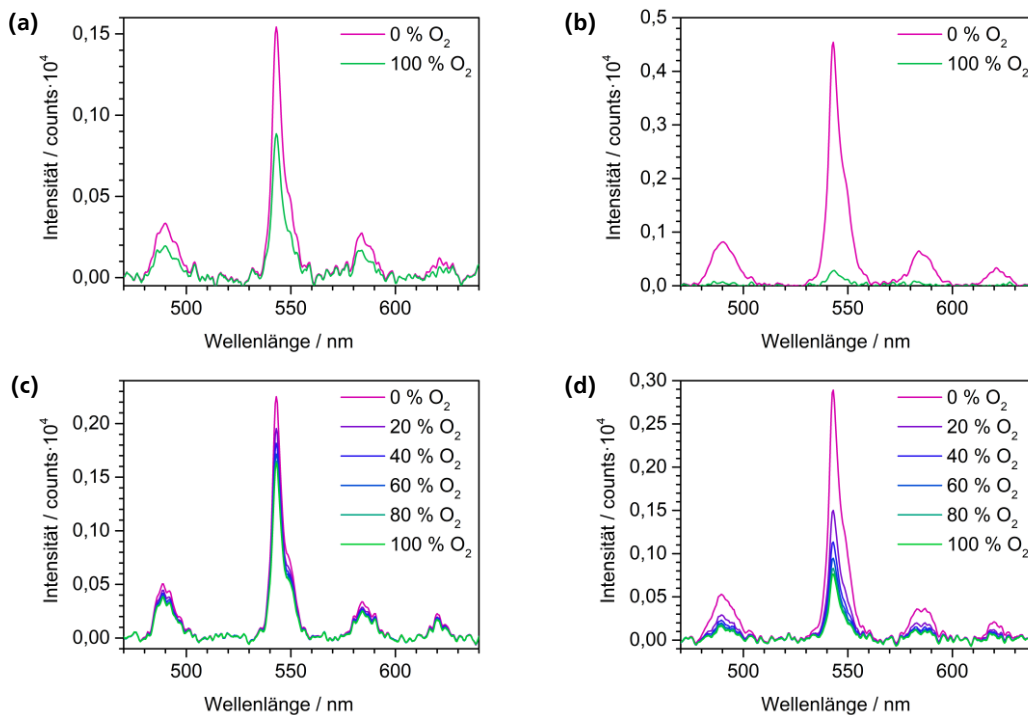


Abbildung 107: Lumineszenzspektren ($\lambda_{\text{ex}} = 266 \text{ nm}$) von $\text{Ce}_{0,9}\text{Tb}_{0,1}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -Hohlpartikeln bei (a) 25 °C und (b) 200 °C und von $\text{Ce}_{0,4}\text{La}_{0,4}\text{Tb}_{0,2}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -Hohlpartikeln bei (c) 25 °C und (d) 200 °C, aufgenommen in Atmosphären mit unterschiedlichen Sauerstoffanteilen.

Im Folgenden sollen die Hohlpartikel von $\text{Ce}_{0,4}\text{La}_{0,4}\text{Tb}_{0,2}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ bezüglich der Reversibilität des Sauerstoffquenchings näher untersucht werden. Abbildung 108 zeigt die Lumineszenzintensitäten bei einem Wechsel zwischen der Atmosphäre zwischen Stickstoff und Sauerstoff.

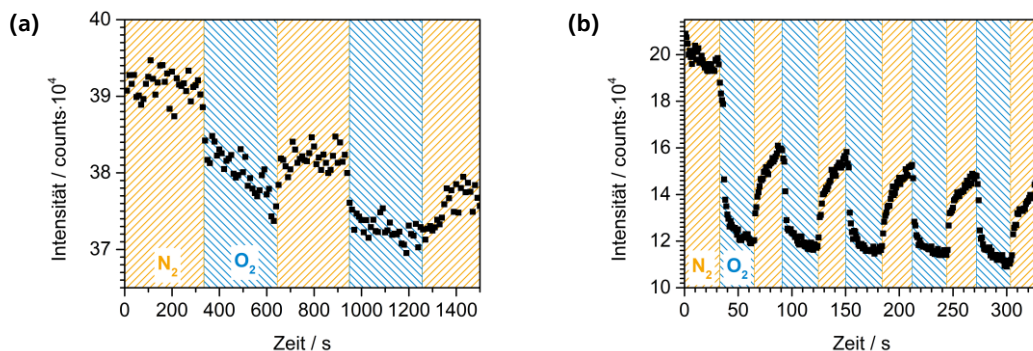


Abbildung 108: Integrierte Lumineszenzintensitäten von $\text{Ce}_{0,4}\text{La}_{0,4}\text{Tb}_{0,2}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -Hohlpartikeln bei einem Wechsel der Atmosphäre zwischen O_2 und N_2 bei (a) 25 °C und (b) 200 °C.

Bei 25 °C war der Sauerstoffeinfluss gering. Bei 200 °C wurde die Lumineszenz durch die O_2 -Atmosphäre stark gequencht und wiederhergestellt, sobald die Probe Stickstoff ausgesetzt wurde. Die initiale Lumineszenzintensität wurde nicht erreicht. Über mehrere Zyklen des Umschaltens der Atmosphäre war der Wechsel zwischen hoher und geringer Lumineszenzintensität recht stabil. Die Gesamtintensitäten sanken über die Zeit leicht. Dafür waren vermutlich Degradationsprozesse verantwortlich.

Die Auftragung der Intensitäten in Abhängigkeit vom Sauerstoffanteil (Abbildung 109a) zeigte, dass die Lumineszenz nach der Exposition in einer reinen Sauerstoffatmosphäre bei 25 °C nicht wiederhergestellt werden konnte. Stattdessen nahm die Lumineszenzintensität mit jeder Messung monoton und annähernd linear ab.

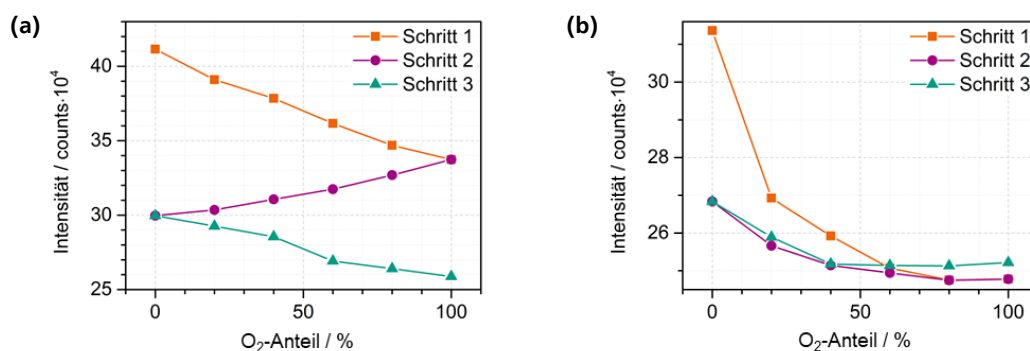


Abbildung 109: Integrierte Lumineszenzintensitäten von $\text{Ce}_{0,4}\text{La}_{0,4}\text{Tb}_{0,2}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -Hohlpartikeln in Abhängigkeit vom der Sauerstoffanteil der Atmosphäre bei (a) 25 °C und (b) 200 °C. Bei Schritt 1 wurde der Sauerstoffanteil von 0 % auf 100 % in 20 %-Schritten erhöht, in Schritt 2 wieder auf 0 % verringert und anschließend in Schritt 3 wieder auf 100 % erhöht.

Bei 200 °C konnte die Lumineszenz wiederhergestellt werden, wobei die Ausgangsintensitäten nicht erreicht wurden (Abbildung 109 b). Bei der erneuten Erhöhung des Sauerstoffanteils sind die Intensitäten wieder gesunken, allerdings nicht so stark wie bei Schritt 1. Die höhere Intensität nach dem letzten Schritt kann auf Schwankungen der Laserintensität zurückgeführt werden und fällt wegen der geringen Gesamtintensität der Lumineszenz besonders ins Gewicht.

3.3.4.8 Stern-Volmer-Graphen

In Abbildung 110 und Tabelle 42 sind die STERN-VOLMER-Graphen bzw. -Parameter von nano- $\text{Ce}_{0,4}\text{La}_{0,4}\text{Tb}_{0,2}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ und HP- $\text{Ce}_{0,4}\text{La}_{0,4}\text{Tb}_{0,2}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ dargestellt.

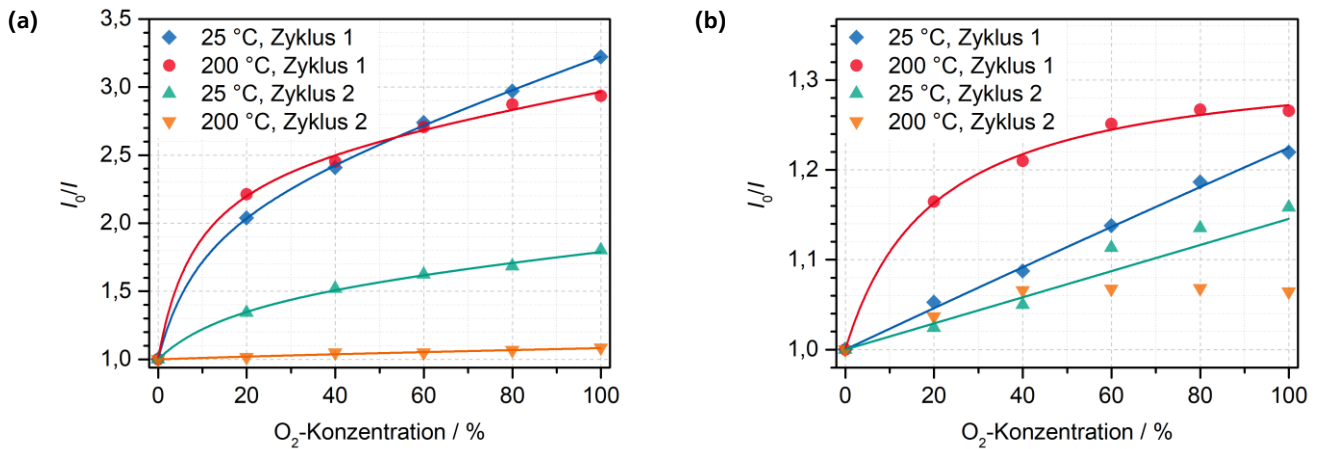


Abbildung 110: STERN-VOLMER-Graphen von (a) nano- $\text{Ce}_{0,4}\text{La}_{0,4}\text{Tb}_{0,2}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ und (b) HP- $\text{Ce}_{0,4}\text{La}_{0,4}\text{Tb}_{0,2}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ mit Anpassung gemäß Gleichung 12 bei 25 und 200 °C, jeweils erster und zweiter Zyklus. In (b) konnte bei der Messung von Zyklus 2 bei 200 °C keine erfolgreiche Anpassung durchgeführt werden.

Tabelle 42: Werte für die Anpassung der STERN-VOLMER-Graphen von nano- $\text{Ce}_{0,4}\text{La}_{0,4}\text{Tb}_{0,2}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ und HP- $\text{Ce}_{0,4}\text{La}_{0,4}\text{Tb}_{0,2}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ gemäß Gleichung 12.

	$T / ^\circ\text{C}$	Zyklus	K_{SV}^1	K_{SV}^2	f_1	f_2	R^2
nano- $\text{Ce}_{0,4}\text{La}_{0,4}\text{Tb}_{0,2}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	25	1	0,00472(63)	0,218(40)	0,420(25)	0,580(25)	0,9996
		2	0,0019(11)	0,077(36)	0,611(84)	0,389(84)	0,996
	200	1	0,0020(11)	0,30(13)	0,380(40)	0,620(38)	0,9966
		2	0,0006(16)	0,017(190)	0,97(37)	0,03(37)	0,942
HP- $\text{Ce}_{0,4}\text{La}_{0,4}\text{Tb}_{0,2}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	25	1	0	0,003(21)	0,1(117)	0,9(117)	0,99485
		2	0,001(11)	0,000731(1)	1	0	0,89717
	200	1	0	0,0661(80)	0,8537(66)	0,2463(66)	0,99578
		2	-	-	-	-	-

Die Anpassungen der STERN-VOLMER-Graphen von nano- $\text{Ce}_{0,4}\text{La}_{0,4}\text{Tb}_{0,2}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ mit der STERN-VOLMER-Gleichung Gleichung 12(12) mit zwei Komponenten lieferte hohe R^2 -Werte von $> 0,94$. Im ersten Zyklus waren bei 25 °C und 200 °C ein recht hoher und ein sehr geringer K_{SV} -Wert zu beobachten. Im zweiten Zyklus waren bei beiden Temperaturen die K_{SV} -Werte gering. Dies zeigte, dass es nach dem ersten Kontakt mit Sauerstoff zu irreversiblen Veränderungen kam. Die Daten von HP- $\text{Ce}_{0,4}\text{La}_{0,4}\text{Tb}_{0,2}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ lieferten nur teilweise eine zufriedenstellende Anpassung. Die STERN-VOLMER-Konstanten waren insgesamt klein. Lediglich die Graphen des ersten Zyklus ließen sich mit R^2 -Werten $> 0,99$ zufriedenstellend anpassen. Es war keine Anpassung der Daten des zweiten Zyklus bei 200 °C möglich. Die Abweichungen waren vermutlich ein Resultat der vergleichsweise geringen Lumineszenzintensität des Leuchtstoffs.

3.3.5 Schlussfolgerungen und Zusammenfassung

$\text{Ce}_{0,9}\text{Tb}_{0,1}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ce}_{0,4}\text{La}_{0,4}\text{Tb}_{0,2}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ wurden mittels Fällung als mikroskalige Partikel, nanoskalige Partikel und mikroskalige Hohlpartikel erhalten. Röntgenpulverdiffraktometrie, energiedispersive Röntgenspektroskopie sowie Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie wurden genutzt, um die Reinheit, Zusammensetzung und Morphologie von $\text{Ce}_{0,9}\text{Tb}_{0,1}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ce}_{0,4}\text{La}_{0,4}\text{Tb}_{0,2}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ zu verifizieren. Die mikro- und nanoskaligen Leuchtstoffe zeigten eine intensive grüne Lumineszenz bei Anregung bei 266 nm und ein starkes temperaturbedingtes Quenching. Besonders intensiv war die Lumineszenz von $\text{Ce}_{0,4}\text{La}_{0,4}\text{Tb}_{0,2}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Mikroskalige Partikel zeigten höhere Intensitäten als nanoskalige Partikel und die Intensitäten der Hohlpartikel waren am geringsten. Eine Erhöhung der Temperatur wirkte sich sowohl auf die Gesamtintensität der Lumineszenz, als auch auf die relativen Intensitäten der Signale aus und sorgte für eine Erhöhung des I_G/I_B -Verhältnisses. Im relevanten Temperaturbereich kam es zur Dehydratation. Diese wurde mittels HT-XRD und Thermoanalyse näher untersucht. Da die Dehydratation zu strukturellen Änderungen führte, wirkte sie sich auf die Umgebung des aktiven Tb^{3+} -Zentrums aus. Die Kristallfeldaufspaltung verändert sich und es kam zu veränderten relativen Intensitäten im Lumineszenzspektrum und erhöhten I_G/I_B -Verhältnissen, die auf eine höhere Asymmetrie um die Tb^{3+} -Zentren hindeuteten.

Die Lumineszenzintensitäten von $\text{Ce}_{0,9}\text{Tb}_{0,1}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ce}_{0,4}\text{La}_{0,4}\text{Tb}_{0,2}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ wurden durch die Sauerstoffkonzentration der Atmosphäre beeinflusst. Eine sauerstoffreiche Atmosphäre sorgte für ein Quenching der Lumineszenz. Dies ist im Einklang mit den Literaturangaben zu $\text{CePO}_4:\text{Tb}^{3+}$,^[23] dem im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Leuchtstoff $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}$ und Beobachtungen an anderen Leuchtstoffen.^[8,402] Für geringe Sauerstoffkonzentrationen war die Sensitivität am höchsten. Die Lumineszenz konnte durch eine inerte Atmosphäre zu 72 bis 83 % (abhängig von Temperatur und Probe) wiederhergestellt werden. Es konnte gezeigt werden, dass für diesen Prozess nicht zwangsläufig ein reduktives Gas benötigt wird, sondern ein Wiederherstellen der Lumineszenzintensität auch mit dem Inertgas Stickstoff möglich war. Die Regeneration in Stickstoff fand langsamer statt als das Quenching durch Sauerstoff. Es wurde außerdem beobachtet, das Quenching durch Sauerstoff zu einer Änderung der absoluten Intensitäten führte, während die Intensitätsverhältnisse unverändert blieben. Das gleichbleibende Asymmetrieverhältnis I_G/I_B zeigte, dass eine Änderung des Sauerstoffanteils der Atmosphäre nicht zu einer Veränderung der unmittelbaren strukturellen Umgebung der Tb^{3+} -Ionen führte. Eine strukturelle Änderung hätte sich auf die Umgebung der Tb^{3+} -Ionen ausgewirkt und zu einer Veränderung der relativen Intensitäten der Tb^{3+} -Banden geführt.

Die Entstehung von Ce^{4+} -Ionen im Volumenmaterial ist unwahrscheinlich, da es nicht zu einem Ladungsausgleich kommen kann. Stattdessen werden vermutlich Ce^{3+} -Ionen an der Oberfläche zu Ce^{4+} oxidiert. Oberflächennahe Tb^{3+} -Ionen können in Kontakt mit Ce^{4+} -Ionen kommen, wodurch es zu einem Quenching der Lumineszenz kommt, während Tb^{3+} -Ionen im Inneren durch die oxidierende Atmosphäre nicht beeinflusst werden. Da die maximale Menge an Ce^{4+} -Ionen, die durch Oxidation entstehen können, abhängig von der Größe der Oberfläche ist, zeigen die nanoskaligen Partikel eine höhere Sauerstoffsensitivität als die mikroskaligen Partikel.

In der Literatur wird beschrieben, dass die redoxabhängigen Lumineszenzeigenschaften auf der reversiblen Umwandlung von Ce^{3+} zu Ce^{4+} resultieren.^[20,395,403,404] Durch den *intervalence charge transfer* $\text{Ce}^{3+}-\text{Ce}^{4+}$ wird die Wahrscheinlichkeit des Energietransfers zwischen Ce^{3+} und Tb^{3+} verringert und die Lumineszenz wird durch Ce^{4+} gequencht.^[395] Es wird vermutet, dass entweder eine andere Ce^{4+} -reiche Phase oder die Bildung von Ce^{4+} -Ionen

an der Oberfläche für das Quenching verantwortlich ist.^[23,306,399] Mittels Röntgenpulverdiffraktometrie konnte keine Nebenphase detektiert werden.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden sauerstoffempfindliche, ternäre Cer(III)oxide synthetisiert und analysiert sowie cerbasierte Leuchtstoffe in Bezug auf die Sauerstoffabhängigkeit der Lumineszenz untersucht. Feste Lösungen von Ce_2O_3 mit anderen Lanthanoid-Sesquioxiden wurden erstmalig umfassend strukturell charakterisiert. Es wurden darüber hinaus Leuchtstoffe untersucht, die eine sauerstoffabhängige Lumineszenz zeigen und somit ein Potenzial für die Bestimmung der Sauerstoffkonzentration in der Atmosphäre aufweisen. Es hat sich gezeigt, dass cerhaltige Leuchtstoffe aufgrund der besonderen Redox Eigenschaften von Cer für diese Anwendung von besonderem Interesse sind. Europiumdotiertes Ceroxid ($\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}$) und terbiumdotiertes Cerphosphat ($\text{CePO}_4:\text{Tb}^{3+}$) haben sich als besonders vielversprechende Kandidaten herausgestellt. Deswegen wurden diese beiden Verbindungen näher untersucht. Durch den Einbau von Kationen wurden die Leuchtstoffe modifiziert. Es wurde der Einfluss der Substituenten, der Morphologie und der Temperatur auf die Lumineszenzeigenschaften untersucht. So konnten Verbindungen identifiziert werden, die ein hohes Potenzial für die Verwendung in der Sauerstoffsensoren aufweisen.

Der erste Teil dieser Arbeit behandelte die Synthese von Cer(III)oxid sowie die festen Lösungen von Ce_2O_3 mit anderen Lanthanoid-Sesquioxiden. Ce_2O_3 wurde durch die Reaktion von CeO_2 und Ce im Hochfrequenzinduktionsofen phasenrein synthetisiert. Die Reaktion von CeO_2 mit Cer wurde mittels *in situ*-Diffraktometrie näher untersucht und die gebildeten Zwischenprodukte identifiziert. Die festen Lösungen von Ce_2O_3 und Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) wurden durch Festkörperreaktionen der binären Oxide im Hochfrequenzinduktionsofen bei 2000 °C (bzw. 1650 °C für $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$ und $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-Lu}_2\text{O}_3$) hergestellt. Es wurde auf Synthesemethoden zurückgegriffen, bei denen keine reduzierenden Gase, wie Wasserstoff, benötigt wurden. Alle Verbindungen der Substitutionsreihen $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-Pr}_2\text{O}_3$ und $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ kristallisierten im trigonalen A-Typ der Lanthanoid-Sesquioxide und die Gitterparameter der Verbindungen zeigten VEGARD'sches Verhalten. Für die Substitutionsreihen $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$, $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ und $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-Tb}_2\text{O}_3$ wurde die Bildung von zwei Phasen beobachtet, A-(Ce,Ln) $_2\text{O}_3$ und B-(Ce,Ln) $_2\text{O}_3$. Über den gesamten Zusammensetzungsbereich verhielten sich die Gitterparameter der A- und B-Phase in Abhängigkeit von der Ln-Konzentration linear. Ce_2O_3 und Eu_2O_3 konnten nicht zu phasenreinen Produkten umgesetzt werden, da die Reaktion der binären Oxide im Tantal-Tiegel zur Entstehung des Tantalats Eu_3TaO_6 führte. Bei den Produkten der Mischungsreihen von Ce_2O_3 und den Sesquioxiden Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 und Tm_2O_3 wurde bei geringen Ln-Konzentrationen der A-Typ gebildet, im mittleren Konzentrationsbereich der B-Typ. Kubisches C-(Ce,Ln) $_2\text{O}_3$ entsteht bei hohen Ln-Konzentrationen. In dem Bereich, in dem B- und C-Typ nebeneinander vorlagen, war kein lineares Verhalten der Gitterparameter zu beobachten. Das Elementarzellvolumen von C-(Ce,Ln) $_2\text{O}_3$ blieb konstant, solange beide Phasen nebeneinander vorliegen. Es wird angenommen, dass der C-Typ nur bis zu einem gewissen durchschnittlichen Kationenradius stabil und darüber hinaus ein Einbau von Cer nicht möglich ist. Somit ist in diesem Zusammensetzungsbereich B-(Ce,Ln) $_2\text{O}_3$ reicher an Cer als C-(Ce,Ln) $_2\text{O}_3$. Elementarzellvolumina von B-(Ce,Ln) $_2\text{O}_3$ wichen hier ebenfalls vom linearen Verhalten ab. Bei den Substitutionsreihen von Ce_2O_3 mit Yb_2O_3 und Lu_2O_3 wurde die Entstehung von Perowskiten mit der Zusammensetzung CeYbO_3 bzw. CeLuO_3 beobachtet. Es wurde somit erstmals gezeigt, dass cerhaltige Perowskite durch die Reaktion der Sesquioxide erhalten werden können und keine reduktiven Gase benötigt werden. Mit thermogravimetrischen Messungen konnten gezeigt werden, dass CeYbO_3 und CeLuO_3 an Luft bis zu einer Temperatur von ca. 170 °C stabil waren und bei höheren Temperaturen zu C-(Ce,Ln) $_2\text{O}_{3+\delta}$ oxidiert

wurden. Die ternären Oxide können als mögliche Ausgangsstoffe für die Synthese von Leuchtstoffen oder anderen Materialien eingesetzt werden.

Der nächste Abschnitt dieser Arbeit befasste sich mit der Untersuchung der Sauerstoffabhängigkeit der Lumineszenz von cerbasierten Leuchtstoffen. In der Literatur ist eine sauerstoffabhängige Lumineszenz von Leuchtstoffen mit CeO_2 -Wirtsgitter bislang nicht beschrieben. Es wurden Proben der Zusammensetzung $\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{2-\delta}$ und cosubstituierte Proben der Zusammensetzung $\text{Ce}_{0,8}M_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ ($M = \text{Zr}, \text{Li}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{La}$) und $(\text{Ce}_{0,5}\text{Y}_{0,4}\text{Eu}_{0,1})_2\text{O}_{3+\delta}$ durch eine Sol-Gel-Synthese phasenrein erhalten und mittels Rasterelektronenmikroskopie und Röntgenpulverdiffraktometrie analysiert. Es wurden darüber hinaus Mikrohohlpartikel von $\text{Ce}_{0,85}\text{Eu}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ hergestellt, da diese Morphologie für das Einbringen von Leuchtstoffen in die Gasphase besonders gut geeignet ist. Ausgewählte Verbindungen wurden mittels *in situ*-Diffraktometrie und Thermoanalyse bei Temperaturen bis 900°C in oxidativer, inerter und reduktiver Atmosphäre untersucht. Alle europiumhaltigen Proben zeigten eine rote Lumineszenz bei einer Anregung bei einer Wellenlänge von 365 nm . Unter den einfach substituierten $\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{2-\delta}$ -Proben zeigte $\text{Ce}_{0,85}\text{Eu}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ die intensivste Lumineszenz. Das Asymmetrieverhältnis I_R/I_O , das Informationen über die Umgebung der Eu^{3+} -Zentren liefert, ließ sich durch die Cosubstitution stark beeinflussen. Bei $\text{Ce}_{0,8}M_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ nahm I_R/I_O mit steigendem Ionenradius von M zu. $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ wies eine besonders hohe Symmetrie um die Eu^{3+} -Zentren auf. Die Lumineszenzintensitäten der europiumdotierten Ceroxide waren abhängig von der Atmosphäre und wurde durch Sauerstoff rasch auf etwa 60% der Ausgangsintensität in Stickstoffatmosphäre gequenchet. Insbesondere geringe Sauerstoffkonzentrationen sorgten für ein starkes Lumineszenzquenching. Dieses nichtlineare Verhalten ist typisch für Quenchingeffekte an der Oberfläche.^[23,387] Die relativen Intensitäten der Banden und das I_R/I_O -Verhältnis änderten sich bei einem Wechsel zwischen Stickstoff und Sauerstoff nicht. Das zeigt, dass ein Wechsel der Atmosphäre nicht zu einer Änderung der Umgebung der Eu^{3+} -Zentren führte. In inerter bzw. reduktiver Atmosphäre werden vermutlich Ce^{4+} -Ionen an der Oberfläche zu Ce^{3+} reduziert und es entstehen Sauerstofflückenstellen, die als Elektronenfallen fungieren und sich stark auf die Relaxationsprozesse auswirken.^[182,363] Diese Änderungen führen dazu, dass die Eu^{3+} -Emission gegenüber strahlungslosen Relaxationsprozessen bevorzugt wird. Durch die Erhöhung des Stickstoffgehalts kann ließ sich die Lumineszenz wiederherstellen, wobei die Ausgangsintensitäten nicht erreicht wurden. Dies zeigt, dass auch irreversible Degradationsprozesse stattfanden. Mit steigender Temperatur nahm die Lumineszenzintensität ab und die Sauerstoffsensitivität zu. Je geringer die Europiumkonzentration, desto höher war die Sauerstoffsensitivität. Insbesondere bei Proben mit einer hohen Eu^{3+} -Konzentration konnte die Lumineszenz in Stickstoff effizient (über 90% in Relation zur Ausgangsintensität) regeneriert werden. $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ war die einzige untersuchte Verbindung, bei der sich die Sauerstoffkonzentration nicht auf die Lumineszenzintensität auswirkte. $\text{Ce}_{0,8}\text{Li}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ zeigte aufgrund der höheren Kristallinität eine besonders intensive Lumineszenz, wies jedoch eine geringe Sauerstoffsensitivität auf. $\text{Ce}_{0,8}M_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ ($M = \text{Y}, \text{Gd}, \text{La}$) zeigten ähnlich hohe Lumineszenzintensitäten und Sauerstoffsensitivitäten wie $\text{Ce}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$. Die Untersuchungen an europiumdotierten Ceroxiden zeigten, dass diese Leuchtstoffe aufgrund der sauerstoffsensitiven Lumineszenz ein Potenzial für den Einsatz in der Sauerstoffsensorik aufweisen. Im Gegensatz zu allen anderen untersuchten Proben, zeigten die Hohlpartikel eine Erhöhung der Lumineszenzintensität in Anwesenheit von Sauerstoff. Um die Ursache des Einflusses der Atmosphäre besser zu verstehen, sollten weitere Untersuchungen an den Leuchtstoffen durchgeführt werden. Messungen der Abklingzeiten, die Aufnahme von Anregungsspektren sowie *in situ*-Messungen der Lumineszenz bei anderen Anregungswellenlängen können herangezogen werden, um den

Mechanismus des Quenchings durch Sauerstoff zu klären. Darüber hinaus kann die *in situ*-Raman-Spektroskopie und die Röntgenabsorptionsspektroskopie (englisch: *x-ray absorption spectroscopy*, XAS) herangezogen werden, um Aussagen über den Ce³⁺-Gehalt treffen zu können. Informationen, die mit Hilfe dieser Methoden gewonnen werden, können genutzt werden, um gezielt Proben mit hohen Sauerstoffsensitivitäten zu synthetisieren.

Im letzten Teil der Arbeit wurden (Lanthan)-Cer-Terbium-Phosphate in Hinblick auf den Einsatz der Leuchtstoffe für die Sauerstoffsensitivität evaluiert. Ce_{0,9}Tb_{0,1}PO₄·*n*H₂O und Ce_{0,4}La_{0,4}Tb_{0,2}PO₄·*n*H₂O wurden mittels Fällung als mikroskalige und nanoskalige Partikel, die in der Rhabdophanstruktur kristallisieren, synthetisiert. Darüber hinaus wurde eine templatbasierte Syntheseroute entwickelt, um mikroskalige Hohlpartikel der Lanthanoid-Phosphate zu erhalten. Röntgenpulverdiffraktometrie, energiedispersive Röntgenspektroskopie sowie Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie wurden genutzt, um die Reinheit, Zusammensetzung und Morphologie der Proben zu verifizieren. Diese Leuchtstoffe zeigten eine intensive grüne Lumineszenz bei Anregung bei 266 nm und ein starkes temperaturbedingtes Quenching bei 200 °C. Eine Erhöhung der Temperatur wirkte sich sowohl auf die Gesamtintensität der Lumineszenz als auch auf die relativen Intensitäten der Banden aus und sorgte für eine Erhöhung des I_G/I_B-Asymmetrieverhältnisses. Ab ca. 100 °C begann die Dehydratation, die mittels Hochtemperaturdiffraktometrie und Thermoanalyse näher untersucht wurde. Aufgrund der Dehydratation kam es zu strukturellen Änderungen, die sich auf die Umgebung des aktiven Tb³⁺-Zentrums und somit auf die Emission auswirkten. Alle untersuchten Verbindungen zeigten sauerstoffabhängige Lumineszenz. Die Abhängigkeit der Lumineszenzintensität von der Sauerstoffkonzentration war nicht linear und konnte mit der STERN-VOLMER-Gleichung mit zwei Komponenten beschrieben werden. Aufgrund der größeren Oberfläche war die Sensitivität der Nano- und Hohlpartikel besonders hoch. Je höher die Sauerstoffkonzentration, desto geringer war die Intensität der Lumineszenz. Vermutlich war die Entstehung von Ce⁴⁺-Ionen an der Partikeloberfläche für das Quenching verantwortlich. Dadurch kann es zu einem *intervalence charge transfer* zwischen Ce³⁺ und Ce⁴⁺ kommen. Dieser Prozess führt zu einer strahlungslosen Relaxation und konkurriert mit dem Energietransfer zwischen Ce³⁺ und Tb³⁺, der zur Lumineszenz führt.^[306,392] Da das Quenching auf Oberflächenreaktionen beruht, spielen Morphologie und Partikelgröße eine entscheidende Rolle.^[23,392] Ce_{0,9}Tb_{0,1}PO₄·*n*H₂O wurde in früheren Publikationen bereits als neuartiges Material für die Gassensitivität beschrieben.^[23] In dieser Arbeit wurde für Ce_{0,9}Tb_{0,1}PO₄·*n*H₂O und Ce_{0,4}La_{0,4}Tb_{0,2}PO₄·*n*H₂O der Einfluss der Morphologie und der Temperatur auf die Lumineszenz bzw. die Sauerstoffsensitivität untersucht. Es wurde gezeigt, dass auch bei einer erhöhten Temperatur von 200 °C eine sauerstoffabhängige Lumineszenz zu beobachten war. Allerdings nahmen Degradationsprozesse mit steigender Temperatur zu. Es konnte gezeigt werden, dass nanoskaliges Ce_{0,4}La_{0,4}Tb_{0,2}PO₄·*n*H₂O eine besonders hohe Lumineszenzintensität und Sauerstoffsensitivität aufweist und somit der vielversprechendste Kandidat für die Sauerstoffsensitivität sein sollte. Nach der Sauerstoffexposition konnte die Lumineszenz durch eine inerte Atmosphäre größtenteils wiederhergestellt werden. Da die Wiederherstellung der Lumineszenz mit dem Inertgas Stickstoff durchgeführt werden konnte, war kein Behandlungsschritt in Wasserstoff^[396] von Nöten.

Es wurde also gezeigt, dass sowohl europiumdotierte Ceroxide als auch terbiumdotierte Cerphosphate ein Potenzial für die Sauerstoffsensitivität aufweisen. Besonders hohe Lumineszenzintensitäten und Sauerstoffsensitivitäten wiesen die Leuchtstoffe Ce_{0,85}Eu_{0,15}O_{2-δ} und nanoskaliges Ce_{0,4}La_{0,4}Tb_{0,2}PO₄·*n*H₂O auf. Für die Anwendung von Lanthanoid-Phosphaten für die Sauerstoffdetektion mittels Lumineszenz sollte untersucht werden, ob sich durch die Anpassung der Syntheseroute bzw. Syntheseparameter die Lumineszenzintensitäten und Sauerstoffsensitivitäten erhöhen und Degradation verringern lassen. Mikrohohlpartikel lassen sich aufgrund der Morphologie und der geringen Dichte

besonders effektiv in die Gasphase einbringen. Die Leuchtstoffe, die mittels als Hohlpartikel hergestellt wurden, wiesen eine hohe Sauerstoffsensitivität, aber eine geringe Intensität der Lumineszenz auf. Es sollte untersucht werden, ob durch eine modifizierte Syntheseroute Mikrohohlpartikel mit einer höheren Lumineszenzintensität erhalten werden können. Für die praktische Anwendung der Leuchtstoffe für die Sauerstoffsensorik mittels Lumineszenz sind Kalibrierungsgeraden anzufertigen. Dafür können STERN-VOLMER-Graphen herangezogen werden, welche die Sauerstoffabhängigkeit der Lumineszenz gut wiedergaben. Insbesondere bei niedrigen Sauerstoffkonzentrationen war der Einfluss auf die Lumineszenzintensität stark. Da für die Sensorik insbesondere geringe Sauerstoffkonzentrationen relevant sind, die niedriger als der Sauerstoffanteil der Atmosphäre sind, ist diese Eigenschaft für die Anwendung von besonderem Interesse. Darüber hinaus wird eine Referenz benötigt, da die Lumineszenzintensität von weiteren Faktoren neben der Atmosphäre beeinflusst wird (wie beispielsweise von der Temperatur). Dies könnte durch die Herstellung von Agglomeraten von $\text{Ce}_{0,4}\text{La}_{0,4}\text{Tb}_{0,2}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ und einem anderen Leuchtstoff, der nicht sauerstoffsensitiv ist, realisiert werden. Dafür würde sich der Leuchtstoff $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ eignen,^[15] der Lumineszenz in einem anderen spektralen Bereich zeigt und für die Thermometrie genutzt wird. Da sich Mikrohohlpartikel aufgrund der geringen Dichte besonders effektiv in die Gasphase einbringen lassen, sollte untersucht werden, ob durch eine modifizierte Syntheseroute eine höhere Lumineszenzintensität zu erreichen ist.

In dieser Arbeit wurden wertvolle Erkenntnisse aus der Grundlagenforschung an Cer-Verbindungen gewonnen. Die Bildung der festen Lösungen von Ce_2O_3 mit anderen Lanthanoiden wurde erstmals im Detail untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die Intensität der Lumineszenz von cerbasierten Leuchtstoffen durch die Atmosphäre beeinflusst wird. Die Synthesemethode, Partikelgröße und den Einbau von Kationen (Cosubstitution) beeinflussen maßgeblich, inwieweit sich die Anwesenheit von Sauerstoff auf die Emission auswirkt. Alle untersuchten Verbindungen zeigten bei Erhöhung der Sauerstoffkonzentration eine Verringerung der Lumineszenz. Dafür sind Prozesse an den Oberflächen verantwortlich. Eine Ausnahme stellten $\text{Ce}_{0,85}\text{Eu}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ -Hohlpartikel dar, bei denen die Lumineszenzintensität durch Sauerstoff erhöht wurde. Dies zeigt, dass es sich um komplexe Mechanismen handelt, die zu einer Beeinflussung der Lumineszenz durch einen Wechsel der Atmosphäre führen und die im Rahmen weiterer Analysen aufzuklären sind. Die Ergebnisse dieser Arbeit sind für die Entwicklung neuartiger Materialien für die Sauerstoffsensorik von praktischer Relevanz. Die Prozesse, die für die atmosphärenabhängige Lumineszenz verantwortlich sind, sollten mit Hilfe von weiteren Analysen verifiziert werden. Ein besseres Verständnis der Prozesse, die für das Lumineszenzquenching verantwortlich sind, kann genutzt werden, um die Sauerstoffsensitivität gezielt zu optimieren. Es liegt nahe, dass eine Optimierung der Lumineszenzintensität und der Sauerstoffsensitivität überdies durch die gezielte Synthese und Cosubstitution realisierbar ist.

Abkürzungsverzeichnis

A	Akzeptor
A_1 bzw. A_2	Amplitude von Komponente 1 bzw. 2
\ddot{A}_q	Äquivalente
B_{eq}	Thermischer Auslenkungsparameter
BSE	Rückstreu-Elektronen (<i>back scattered electron</i>)
$c(O_2)$	Sauerstoffkonzentration
CT	<i>charge transfer</i>
d	Abstand der Netzebenen
D	Donor
D	Diffusionskoeffizient
$d(A1-A2)$	Bindungslänge zwischen Atom 1 und Atom 2
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (<i>differential scanning calorimetry</i>)
DTA	Differenz-Thermoanalyse
ED	elektrischer Dipol
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (<i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i>)
F^0, F^+, F^{++}	Farbzentrum (neutral, einfach oder zweifach positiv geladen)
f_1, f_2	Beitrag von K_{SV}^1 zu Komponente 1 bzw. K_{SV}^2 zu Komponente 2
GOF	<i>goodness of fit</i>
hkl	Ebenen im Kristallgitter (MILLER'sche Indizes)
HT	Hochtemperatur-
I	Intensität der Lumineszenz
$I(N_2)_{Reg}$	Intensität der Lumineszenz in Stickstoff nach der Regeneration
$I(N_2)_{Start}$	Startintensität der Lumineszenz in Stickstoff
$I(O_2)$	Intensität der Lumineszenz in Sauerstoff
I_0	Lumineszenz in der Abwesenheit von O_2
IC	innere Umwandlung (<i>internal conversion</i>)
I_{ED}, I_{MD}	Intensität des elektrischen/magnetischen Dipolübergangs
I_R, I_O, I_G, I_B	Intensität der Lumineszenzbanden im roten/orangen/grünen/blauen Spektralbereich
ISC	<i>intersystem crossing</i>
k	BOLTZMANN-Faktor
K_{SV}^1 bzw. K_{SV}^2	STERN-VOLMER-Konstante für Komponente 1 bzw. 2
K_{SV}	STERN-VOLMER-Quenching-Konstante (Maß für die Sensitivität)
LED	Leuchtdiode (<i>light emitting diode</i>)
Ln	Lanthanoidionen
M	Metallionen

MD	magnetischer Dipol
MMCT	<i>metal to metal charge transfer</i>
N	Zahl der Messpunkte
P	Zahl der freien Parameter
PIV	<i>particle image velocimetry</i>
Q	Aktivierungsenergie für die Diffusion
SE	Seltenerdmetallionen
REM	Rasterelektronenmikroskopie
R_{exp}	erwarteter R -Faktor
RG	Raumgruppe
R_{wp}	gewichteter R -Faktor
S_0	Grundzustand
S_1	erster angeregter Singulettzustand
S_2	zweiter angeregter Singulettzustand
SR	Schwingungsrelaxation
T_1	Triplettzustand
τ_1 bzw. τ_2	Abnahme-/Zunahmekonstante von Komponente 1 bzw. 2
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TG	Thermogravimetrie
UV	Ultraviolett
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (englisch: <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>)
XRD	Röntgenpulverdiffraktometrie
YAG	Yttrium-Aluminium-Granat
YSZ	yttriumstabilisiertes Zirkoniumoxid

Literaturverzeichnis

- [1] S. M. Borisov. Fundamentals of Quenched and Rational Design of Sensor Materials. In *Quenched-phosphorescence Detection of Molecular Oxygen: Applications in Life Science*; The Royal Society of Chemistry, **2018**; 1–18.
- [2] C. Baleiza, S. Nagl, M. Schäferling, M. N. Berberan-Santos, O. S. Wolfbeis. Dual Fluorescence Sensor for Trace Oxygen and Temperature with Unmatched Range and Sensitivity. *Anal. Chem.* **2008**; *80*; 6449–6457.
- [3] S. W. Allison, M. R. Cates, D. L. Beshears. A Survey of Thermally Sensitive Phosphors for Pressure Sensitive Paint Applications. *Instrum. Aerosp. Ind. Proc. Int. Symp.* **2000**; *397*; 29–37.
- [4] F. Zentgraf, M. Stephan, E. Berrocal, B. Albert, B. Böhm, A. Dreizler. Application of Structured Illumination to Gas Phase Thermometry Using Thermographic Phosphor Particles: A Study for Averaged Imaging. *Exp. Fluids* **2017**; *58*; 1–15.
- [5] K. C. Y. Kueh, T. C. W. Lau, G. J. Nathan, Z. T. Alwahabi. Non-Intrusive Temperature Measurement of Particles in a Fluidised Bed Heated by Well-Characterised Radiation. *Int. J. Multiph. Flow* **2018**; *100*; 186–195.
- [6] J. Brübach, A. Dreizler, J. Janicka. Gas Compositional and Pressure Effects on Thermographic Phosphor Thermometry. *Meas. Sci. Technol.* **2007**; *18*; 764–770.
- [7] J. P. Feist, A. L. Heyes, S. Seefeldt. Oxygen Quenching of Phosphorescence from Thermographic Phosphors. *Meas. Sci. Technol.* **2003**; *14*; N17–N20.
- [8] L. Yang, D. Peng, X. Shan, F. Guo, Y. Liu, X. Zhao, P. Xiao. “Oxygen Quenching” in Eu-Based Thermographic Phosphors: Mechanism and Potential Application in Oxygen/Pressure Sensing. *Sensors Actuators B Chem.* **2018**; *254*; 578–587.
- [9] K. Nakagawa, Y. Tezuka, T. Ohshima, M. Katayama, T. Ogata, K. I. Sotowa, M. Katoh, S. Sugiyama. Formation of Cerium Carbonate Hydroxide and Cerium Oxide Nanostructures by Self-Assembly of Nanoparticles Using Surfactant Template and Their Catalytic Oxidation. *Adv. Powder Technol.* **2016**; *27*; 2128–2135.
- [10] R. Verma, S. K. Samdarshi, S. Bojja, S. Paul, B. Choudhury. A Novel Thermophotocatalyst of Mixed-Phase Cerium Oxide (CeO₂/Ce₂O₃) Homocomposite Nanostructure: Role of Interface and Oxygen Vacancies. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2015**; *141*; 414–422.
- [11] T. Montini, M. Melchionna, M. Monai, P. Fornasiero. Fundamentals and Catalytic Applications of CeO₂-Based Materials. *Chem. Rev.* **2016**; *116*; 5987–6041.
- [12] A. Trovarelli. Catalytic Properties of Ceria and CeO₂-Containing Materials. *Catal. Rev.* **1996**; *38*; 439–520.
- [13] S. Bernal, G. Blanco, F. J. Botana, J. M. Gatica, J. A. Pérez Omil, J. M. Pintado, J. M. Rodríguez-Izquierdo, P. Maestro, J. J. Braconnier. Study of the Reduction/Reoxidation Cycle in a La/Ce/Tb Mixed Oxide. *J. Alloys Compd.* **1994**; *207–208*; 196–200.
- [14] Y. Malyukin, V. Seminko, P. Maksimchuk, E. Okrushko, O. Sedyh, Y. Zorenko. Hydrogen Peroxide Sensing Using Ce³⁺ Luminescence of Cerium Oxide (CeO_{2-x}) Nanoparticles. *Opt. Mater. (Amst).* **2018**; *85*; 303–307.
- [15] D. F. Henning, P. Merkl, C. Yun, F. Iovino, L. Xie, E. Mouzourakis, C. Moularas, Y. Deligiannakis, B. Henriques-Normark, K. Leifer, G. A. Sotiriou. Luminescent CeO₂:Eu³⁺ Nanocrystals for Robust in Situ H₂O₂ Real-Time Detection in Bacterial Cell Cultures. *Biosens. Bioelectron.* **2019**; *132*; 286–293.
- [16] N. Kaneko, M. Hagiwara, S. Fujihara. Luminescence Sensing of Redox States Using CeO₂:Sm³⁺ Phosphor Thin Films. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2014**; *3*; R109–R114.
- [17] A. Pratsinis, G. A. Kelesidis, S. Zuercher, F. Krumeich, S. Bolisetty, R. Mezzenga, J. C. Leroux, G. A. Sotiriou. Enzyme-Mimetic Antioxidant Luminescent Nanoparticles for Highly Sensitive Hydrogen Peroxide Biosensing. *ACS Nano* **2017**; *11*; 12210–12218.
- [18] Y. Li, T. Cai, L. Yang, S. Guo, D. Peng, X. Zhao, Y. Liu. Effect of Oxygen Partial Pressure on the Phosphorescence of Different Lanthanide Ion (Ln³⁺)-Doped Ytria-Stabilised Zirconia. *Sensors Actuators B Chem.* **2020**; *308*; 127666.
- [19] N. Vu, T. K. Anh, N. Q. Liem, N. H. Quan, N. T. Khoi, T. K. Anh, N. H. Quan, N. Q. Liem, T. Kim, N. Quang, N. The, N. Huu. CePO₄:Tb Nanoparticles: Preparation, Structure and Optical Properties. *J. Korean Phys. Soc.* **2008**; *52*; 1514–1517.

-
- [20] Q. Li, V. W. W. Yam. Redox Luminescence Switch Based on Energy Transfer in CePO₄:Tb³⁺ Nanowires. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**; *46*; 3486–3489.
- [21] H. Zhu, E. Zhu, H. Yang, L. Wang, D. Jin, K. Yao. High-Brightness LaPO₄:Ce³⁺, Tb³⁺ Nanophosphors: Reductive Hydrothermal Synthesis and Photoluminescent Properties. *J. Am. Ceram. Soc.* **2008**; *91*; 1682–1685.
- [22] N. Wang, S. Zhang, X. Zhang, Y. Wei. Preparation of LaPO₄:Ce³⁺, Tb³⁺ Nanophosphors by Mixed Co-Precipitation Process and Their Photoluminescence Properties. *Ceram. Int.* **2014**; *40*; 16253–16258.
- [23] W. Di, X. Wang, X. Ren. Nanocrystalline CePO₄:Tb as a Novel Oxygen Sensing Material Based on Its Redox Responsive Reversible Luminescence. *Nanotechnology* **2010**; *21*; 075709–075714.
- [24] M. Stephan, H. Lee, B. Albert, A. Dreizler, B. Böhm. Simultaneous Planar Gas - Phase Temperature and Velocity Measurements within a Film Cooling Configuration Using Thermographic Phosphors. *18th Int. Symp. Appl. Laser Imaging Tech. to Fluid Mech.* **2016**.
- [25] L. Bischoff. *Mikrostrukturierung Anorganischer Funktionsmaterialien Durch Templatbasierte Synthese – Hohlpartikel Für Thermometrie Und Katalyse*. Doktorarbeit, TU Darmstadt; **2018**.
- [26] C. Janiak, H.-J. Meyer, D. Gudat, P. Kurz. *Moderne Anorganische Chemie*; Hrsg.: E. Riedel, H.-J. Meyer; De Gruyter, Berlin, Boston; **2018**.
- [27] D. Segal. Chemical Synthesis of Ceramic Materials. *J. Mater. Chem.* **1997**; *7*; 1297–1305.
- [28] L. L. Hench, J. K. West. The Sol-Gel Process. *Chem. Rev.* **1990**; *90*; 33–72.
- [29] L. E. Smart, E. A. Moore. *Solid State Chemistry: An Introduction*, 3. Auflage; Hrsg.: T. & F. Group; Taylor & Francis CRC Press; **2005**.
- [30] C. J. Brinker, G. W. Scherer. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*; Academic Press, San Diego; **1990**.
- [31] F. Scholz, H. Kahlert. *Chemische Gleichgewichte in der Analytischen Chemie*; Springer, Berlin, Heidelberg; **2018**.
- [32] D. Gómez, F. J. Pena, M. E. V. Editors, H. G. Bock, V. Cregan, T. G. Myers, S. L. Mitchell, H. Ribera, M. C. Schwarzwälder, D. Gómez, F. J. Pena. *Progress in Industrial Mathematics at ECMI 2002*; Hrsg.: A. Buikis, R. Čiegis, A. D. Fitt; Springer, Berlin, Heidelberg; **2004**.
- [33] I. M. Kolthoff. Theory of Coprecipitation. The Formation and Properties of Crystalline Precipitates. *J. Phys. Chem.* **1932**; *36*; 860–881.
- [34] F. Caruso. *Colloids and Colloid Assemblies: Synthesis, Modification, Organization and Utilization of Colloid Particles*; Wiley-VCH, Weinheim; **2004**.
- [35] T. L. Wade, J.-E. Wegrove. Template Synthesis of Nanomaterials. *EPJ Appl. Phys.* **2006**; *184*; 177–184.
- [36] H. Zhu, Z. Liu, Y. Wang, D. Kong, X. Yuan, Z. Xie. Nanosized CaCO₃ as Hard Template for Creation of Intracrystal Pores within Silicalite-1 Crystal. *Chem. Mater.* **2008**; *20*; 1134–1139.
- [37] J. Shao, M. Song, G. Wu, Y. Zhou, J. Wan, X. Ren, F. Ma. 3D Carbon Nanocage Networks with Multiscale Pores for High-Rate Supercapacitors by Flower-like Template and in-Situ Coating. *Energy Storage Mater.* **2018**; *13*; 57–65.
- [38] Y. Liu, J. Goebel, Y. Yin. Templated Synthesis of Nanostructured Materials. *Chem. Soc. Rev.* **2013**; *42*; 2610–2653.
- [39] L. Zhao, M. Yosef, M. Steinhart, P. Göring, H. Hofmeister, U. Gösele, S. Schlecht. Porous Silicon and Alumina as Chemically Reactive Templates for the Synthesis of Tubes and Wires of SnSe, Sn, and SnO₂. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**; *45*; 311–315.
- [40] Y. Bao, T. Wang, Q. Kang, C. Shi, J. Ma. Micelle-Template Synthesis of Hollow Silica Spheres for Improving Water Vapor Permeability of Waterborne Polyurethane Membrane. *Sci. Rep.* **2017**; *7*; 46638.
- [41] E. Rossinyol, J. Arbiol, F. Peiró, A. Cornet, J. R. Morante, B. Tian, T. Bo, D. Zhao. Nanostructured Metal Oxides Synthesized by Hard Template Method for Gas Sensing Applications. *Sensors Actuators, B Chem.* **2005**; *109*; 57–63.
- [42] Y. Song, R. M. Garcia, R. M. Dorin, H. Wang, Y. Qiu, E. N. Coker, W. A. Steen, J. E. Miller, J. A. Shelnut. Synthesis of Platinum Nanowire Networks Using a Soft Template. *Nano Lett.* **2007**; *7*; 3650–3655.
- [43] G. Che, B. B. Lakshmi, C. R. Martin, E. R. Fisher, R. S. Ruoff. Chemical Vapor Deposition Based Synthesis of Carbon Nanotubes and Nanofibers Using a Template Method. *Chem. Mater.* **1998**; *10*; 260–267.
-

- [44] D. Bera, S. C. Kuiry, S. Seal. Synthesis of Nanostructured Materials Using Template-Assisted Electrodeposition. *Jom* **2004**; 56; 49–53.
- [45] L. Bischoff, M. Stephan, C. S. Birkel, C. F. Litterscheid, A. Dreizler, B. Albert. Multiscale and Luminescent, Hollow Microspheres for Gas Phase Thermometry. *Sci. Rep.* **2018**; 8; 2–10.
- [46] B. B. Lakshmi, C. J. Patrissi, C. R. Martin. Sol-Gel Template Synthesis of Semiconductor Oxide Micro- and Nanostructures. *Chem. Mater.* **1997**; 9; 2544–2550.
- [47] M. Kemell, V. Pore, J. Tupala, M. Ritala, M. Leskelä. Atomic Layer Deposition of Nanostructured TiO₂ Photocatalysts via Template Approach. *Chem. Mater.* **2007**; 19; 1816–1820.
- [48] Y. Xie, D. Kocaeffe, C. Chen, Y. Kocaeffe. Review of Research on Template Methods in Preparation of Nanomaterials. *J. Nanomater.* **2016**; 2016; 2302595–2302605.
- [49] N. S. J. Braithwaite. Introduction to Gas Discharges. *Plasma Sources Sci. Technol.* **2000**; 9; 517–527.
- [50] V. R. Gandhewar, S. V. Bansod, A. B. Borade. Induction Furnace - A Review. *Int. J. Eng. Technol.* **2011**; 3; 277–284.
- [51] W. Massa. *Kristallstrukturbestimmung*; Vieweg + Teubner, Wiesbaden; **2009**.
- [52] L. Spieß, R. Schwarzer, H. Behnken, G. Teichert. *Moderne Röntgenbeugung - Röntgendiffraktometrie Für Materialwissenschaftler, Physiker Und Chemiker*, 1. Auflage; Teubner, Wiesbaden; **2005**.
- [53] R. Allmann, A. Kern. *Röntgenpulverdiffraktometrie: Rechnergestützte Auswertung, Phasenanalyse Und Strukturbestimmung*, 2. Auflage; Springer, Berlin, Heidelberg; **2003**.
- [54] B. D. Cullity, P. B. Hirsch. *Elements of X-Ray Diffraction*, 2. Auflage; Hrsg.: M. Cohen; Addison-Wesley Publishing Company INC., Reading, Massachusetts; **1978**.
- [55] J. Brentano. Focussing Method of Crystal Powder Analysis by X-Rays. *Proc. Phys. Soc. London* **1924**; 37; 184–193.
- [56] J. Steffan. Doktorarbeit (unveröffentlicht), TU Darmstadt.
- [57] Inorganic Crystal Structure Database – ICSD. FIZ Karlsruhe – Leibniz-Institut für Informationsinfrastruktur GmbH, Karlsruhe 2021.
- [58] H. M. Rietveld. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. *J. Appl. Crystallogr.* **1969**; 2; 65–71.
- [59] B. H. Toby. R Factors in Rietveld Analysis: How Good Is Good Enough? *Powder Diffr.* **2006**; 21; 67–70.
- [60] R. A. Young. *The Rietveld Method*; Oxford University Press, Oxford; New York; **1995**.
- [61] A. Le Bail. Whole Powder Pattern Decomposition Methods and Applications: A Retrospection. *Powder Diffr.* **2005**; 20; 316–326.
- [62] A. Le Bail, I. Madsen, L. M. D. Cranswick, J. K. Cockcroft, P. Norby, A. D. Zuev, A. Fitch, J. Rodriguez-Carvajal, C. Giacovazzo, R. B. Von Dreele, P. Scardi, N. C. Popa, R. Allmann, L. A. Solovyov, B. Hinrichsen, U. Schwarz, A. Altomare, A. Moliterni, R. Caliendo, R. Rizzi, N. V. Y. Scarlett, M. Jansen. *Powder Diffraction: Theory and Practice*; Hrsg.: R. E. Dinnebier, S. J. L. Billinge; Royal Society of Chemistry, Cambridge; **2008**.
- [63] G. S. Pawley. Unit-Cell Refinement from Powder Diffraction Scans. *J. Appl. Crystallogr.* **1981**; 14; 357–361.
- [64] Software WinXPow. Stoe & Cie GmbH, Darmstadt **2002**.
- [65] Software Topas. Bruker Corporation, Karlsruhe **2021**.
- [66] N. Marturi. *Vision and Visual Servoing for Nanomanipulation and Nanocharacterization in Scanning Electron Microscope*. Doktorarbeit, Université de Franche Comté; **2013**.
- [67] Software Proteus. NETZSCH Gerätebau GmbH. **2016**.
- [68] C. S. Creaser, J. R. Sodeau. Luminescence Spectroscopy. In *Perspectives in Modern Chemical Spectroscopy*; Hrsg.: D. L. Andrews; Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1990**; Vol. 53, 103–136.
- [69] J. M. Hollas. *Modern Spectroscopy*, 4. Auflage; John Wiley & Sons, Ltd, Chichester; **2004**.
- [70] P. W. Atkins, J. de Paula. *Physikalische Chemie*, 5. Auflage; Wiley-VCH, Weinheim; **2013**.
- [71] A. Jablonski. Efficiency of Anti-Stokes Fluorescence in Dyes. *Nature* **1933**; 131; 839–840.
- [72] C. Ronda. *Luminescence: From Theory to Applications*; Hrsg.: C. R. Ronda; Wiley-VCH, Weinheim; **2008**.
- [73] P. P. Ortega, B. Hangai, H. Moreno, L. S. R. Rocha, M. A. Ramírez, M. A. Ponce, E. Longo, A. Z. Simões.

- Tuning Structural, Optical, and Gas Sensing Properties of Ceria-Based Materials by Rare-Earth Doping. *J. Alloys Compd.* **2021**; *888*; 161517.
- [74] V. Bachmann, C. Ronda, A. Meijerink. Temperature Quenching of Yellow Ce³⁺ Luminescence in YAG:Ce. *Chem. Mater.* **2009**; *126*; 2077–2084.
- [75] J. Vuojola, T. Soukka. Luminescent Lanthanide Reporters: New Concepts for Use in Bioanalytical Applications. *Methods Appl. Fluoresc.* **2014**; *2*; 012001.
- [76] R. A. Layfield, M. Murugesu. *Lanthanides and Actinides in Molecular Magnetism*; Hrsg.: R. A. Layfield, M. Murugesu; Wiley-VCH Verlag, Weinheim, Germany; **2015**.
- [77] A. H. Krumpel. *Locating Energy Levels of Lanthanide Ions in Inorganic Ionic Compounds*. Doktorarbeit, TU Delft; **2009**.
- [78] G. H. Dieke, H. M. Crosswhite, B. Dunn. Emission Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths. *J. Opt. Soc. Am.* **1961**; *51*; 820.
- [79] M. Sato, S. W. Kim, Y. Shimomura, T. Hasegawa, K. Toda, G. Adachi. Rare Earth-Doped Phosphors for White Light-Emitting Diodes. In *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*; Elsevier, **2016**; Vol. 49, 1–128.
- [80] T. R. Faulkner, F. S. Richardson. Magnetic Dipole and Vibronically Induced Electric Dipole Intensities of the ⁵D₄ → ⁷F_j Transitions of Tb³⁺ in Cs₂NaTbCl₆. *Mol. Phys.* **1978**; *36*; 193–914.
- [81] K. Binnemans. Interpretation of Europium(III) Spectra. *Coord. Chem. Rev.* **2015**; *295*; 1–45.
- [82] C. Görller-Walrand, K. Binnemans. Spectral Intensities of F-f Transitions. In *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*; Hrsg.: K. A. Gschneidner, J. and L. Eyring; Elsevier Science B.V., Amsterdam, **1998**; Vol. 25, 101–264.
- [83] B. R. Judd. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. *Phys. Rev.* **1962**; *127*; 750–761.
- [84] W. Huang, Y. J. Tan, D. Li, H. Du, X. Hu, G. Li, Y. Kuang, M. Li, D. Guo. Improved Photo-Luminescence by Co-Doped Lithium in the Phosphor System CeO₂:Eu³⁺. *J. Lumin.* **2019**; *206*; 432–439.
- [85] K. W. Chae, T. R. Park, C. Il Cheon, N. In Cho, J. Seog Kim. Enhanced Phase Miscibility and Luminescence by Inducing Oxygen Vacancies in Ce_{1-x}Eu_xO_{2.δ} under a Strongly Reducing Atmosphere. *J. Lumin.* **2013**; *136*; 109–116.
- [86] D. V. Deyneko, I. V. Nikiforov, D. A. Spassky, Y. Y. Dikhtyar, S. M. Aksenov, S. Y. Stefanovich, B. I. Lazoryak. Luminescence of Eu³⁺ as a Probe for the Determination of the Local Site Symmetry in β-Ca₃(PO₄)₂-Related Structures. *CrystEngComm* **2019**; *21*; 5235–5242.
- [87] B. I. Lazoryak, E. S. Zhukovskaya, O. V. Baryshnikova, A. A. Belik, O. N. Leonidova, D. V. Deyneko, A. E. Savon, N. G. Dorbakov, V. A. Morozov. Luminescence, Structure and Antiferroelectric-Type Phase Transition in Ca₈ZnEu(PO₄)₇. *Mater. Res. Bull.* **2018**; *104*; 20–26.
- [88] M. H. V. Werts, R. T. F. Jukes, J. W. Verhoeven. The Emission Spectrum and the Radiative Lifetime of Eu³⁺ in Luminescent Lanthanide Complexes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**; *4*; 1542–1548.
- [89] K. Linganna, S. Ju, C. Basavapoornima, V. Venkatramu, C. K. Jayasankar. Luminescence and Decay Characteristics of Tb³⁺-Doped Fluorophosphate Glasses. *J. Asian Ceram. Soc.* **2018**; *6*; 82–87.
- [90] L. Zur, J. Pisarska, W. A. Pisarski. Terbium-Doped Heavy Metal Glasses for Green Luminescence. *J. Rare Earths* **2011**; *29*; 1198–1200.
- [91] X. Qin, X. Liu, W. Huang, M. Bettinelli, X. Liu. Lanthanide-Activated Phosphors Based on 4f-5d Optical Transitions: Theoretical and Experimental Aspects. *Chem. Rev.* **2017**; *117*; 4488–4527.
- [92] P. Dorenbos. The Eu³⁺ Charge Transfer Energy and the Relation with the Band Gap of Compounds. *J. Lumin.* **2005**; *111*; 89–104.
- [93] L. Van Pieterson, M. Heeroma, E. De Heer, A. Meijerink. Charge Transfer Luminescence of Yb³⁺. *J. Lumin.* **2000**; *91*; 177–193.
- [94] J. Y. Jung, J. Kim, Y. Do Kim, Y. K. Kim, H. R. Cha, J. G. Lee, C. S. Son, D. Hwang. Enhanced Crystallinity and Luminescence Characteristics of Nitride Doped with Cerium Ions According to Tempering Temperatures. *Materials (Basel)*. **2021**; *14*; 1–9.
- [95] H. Li, X. Pu, J. Yin, X. Wang, S. Yao, H. M. Noh, J. H. Jeong. Effect of Crystallite Size and Crystallinity on Photoluminescence Properties and Energy Transfer of Y₆MoO₁₂:Eu. *J. Am. Ceram. Soc.* **2016**; *99*; 954–961.
- [96] D. Hiller, J. López-Vidrier, S. Gutsch, M. Zacharias, K. Nomoto, D. König. Defect-Induced Luminescence

- Quenching vs. Charge Carrier Generation of Phosphorus Incorporated in Silicon Nanocrystals as Function of Size. *Sci. Rep.* **2017**; *7*; 1–12.
- [97] C. Linderålv, D. Åberg, P. Erhart. Luminescence Quenching via Deep Defect States: A Recombination Pathway via Oxygen Vacancies in Ce-Doped YAG. *Chem. Mater.* **2021**; *33*; 73–80.
- [98] A. K. V. V. Raj, P. P. Rao, T. S. Sreena, T. R. A. Thara, P. Prabhakar Rao, T. S. Sreena, T. R. Aju Thara. Influence of Local Structure on Photoluminescence Properties of Eu³⁺ Doped CeO₂ Red Phosphors through Induced Oxygen Vacancies by Contrasting Rare Earth Substitutions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**; *19*; 20110–20120.
- [99] G. Blasse. Thermal Quenching of Characteristic Luminescence. II. *J. Solid State Chem.* **1974**; *9*; 147–151.
- [100] I. Perhaila, L. E. Muresan, D. T. Silipas, G. Borodi, Y. Karabulut, J. G. Guinea, M. Ayvacikli, N. Can. The Role of Calcination Temperature on Structural and Luminescence Behaviour of Novel Apatite-Based Ca₂Y₈(SiO₄)₆O₂: Ce³⁺, Tb³⁺ Phosphors. *Appl. Radiat. Isot.* **2017**; *130*; 188–197.
- [101] X. Zhang, C. Zhou, J. Song, L. Zhou, M. Gong. High-Brightness and Thermal Stable Sr₃La(PO₄)₃:Eu³⁺ Red Phosphor for NUV Light-Emitting Diodes. *J. Alloys Compd.* **2014**; *592*; 283–287.
- [102] L. Tang, H. Ye, D. Xiao. Photo-Induced Luminescence Degradation in Ce, Yb Co-Doped Yttrium Aluminum Garnet Phosphors. *Appl. Opt.* **2018**; *57*; 7627.
- [103] C. Y. Wang, R. J. Xie, F. Li, X. Xu. Thermal Degradation of the Green-Emitting SrSi₂O₂N₂:Eu²⁺ Phosphor for Solid State Lighting. *J. Mater. Chem. C* **2014**; *2*; 2735–2742.
- [104] R. Hoshino, S. Adachi. Photo-Induced Degradation and Thermal Decomposition in ZnSnF₆·6H₂O:Mn⁴⁺ Red-Emitting Phosphor. *Opt. Mater.* **2015**; *48*; 36–43.
- [105] J. Zhang, M. Zhou, B. Liu, Y. Wen, Y. Wang. The Ultraviolet Irradiation Degradation of Fluorescent Lamp Used BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺, Mn²⁺ Phosphor. *J. Lumin.* **2012**; *132*; 1949–1952.
- [106] G. Bizarri, B. Moine. On BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ Phosphor Degradation Mechanism: Thermal Treatment Effects. *J. Lumin.* **2005**; *113*; 199–213.
- [107] O. M. Ntwaeaborwa, K. T. Hillie, H. C. Swart. Degradation of Y₂O₃:Eu Phosphor Powders. *Phys. Status Solidi C Conf.* **2004**; *1*; 2366–2371.
- [108] E. Coetsee, J. J. Terblans, H. C. Swart. Degradation of Y₂SiO₅:Ce Phosphor Powders. *J. Lumin.* **2007**; *126*; 37–42.
- [109] Q. Li, S. Ji, X. Yuan, J. Li, Y. Fan, J. Zhang, J. Zhao, H. Li. Ultraviolet Light-Induced Degradation of Luminescence in Mn-Doped CsPbCl₃ Nanocrystals. *J. Phys. Chem. C* **2019**; *123*; 14849–14857.
- [110] B. Bowers. Scanning Our Past from London: Fluorescent Lighting. *Proc. IEEE* **2002**; *90*; 1696–1698.
- [111] S. Imanaga, S. Yokono, T. Hoshina. Luminescence Saturation Effects in Y₂O₂S: Eu Phosphor. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1980**; *19*; 41–49.
- [112] C. R. Ronda, U. H. Kynast, W. P. M. Dingen, H. A. M. van Hal. Optimizing β-Y₂SiO₅:Tb for Projection Television Applications. *J. Alloys Compd.* **1993**; *192*; 55–56.
- [113] R. Mueller-Mach, G. Mueller, M. R. Krames, H. A. Höpfe, F. Stadler, W. Schnick, T. Juestel, P. Schmidt. Highly Efficient All-Nitride Phosphor-Converted White Light Emitting Diode. *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* **2005**; *202*; 1727–1732.
- [114] G. B. Nair, H. C. Swart, S. J. Dhoble. A Review on the Advancements in Phosphor-Converted Light Emitting Diodes (Pc-LEDs): Phosphor Synthesis, Device Fabrication and Characterization. *Prog. Mater. Sci.* **2020**; *109*; 100622.
- [115] L. Ozawa, M. Itoh. Cathode Ray Tube Phosphors. *Chem. Rev.* **2003**; *103*; 3835–3855.
- [116] J. M. Ha, S. H. Hur, A. Pathak, J. E. Jeong, H. Y. Woo. Recent Advances in Organic Luminescent Materials with Narrowband Emission. *NPG Asia Mater.* **2021**; *13*.
- [117] K. A. Franz, W. G. Kehr, A. Siggel, J. Wiczoreck, W. Adam. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Luminescent Materials*; Wiley-VCH, Weinheim; **2000**.
- [118] B. C. Grabmaier. Luminescent Materials for Medical Application. *J. Lumin.* **1994**; *60–61*; 967–970.
- [119] Q. L. M. De Chermont, C. Chanéac, J. Seguin, F. Pellé, S. Maîtrejean, J. P. Jolivet, D. Gourier, M. Bessodes, D. Scherman. Nanoprobes with Near-Infrared Persistent Luminescence for in Vivo Imaging. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2007**; *104*; 9266–9271.

- [120] N. Lakshminarasimhan, U. V. Varadaraju. Eu³⁺ Luminescence - A Structural Probe in BiCa₄(PO₄)₃O, an Apatite Related Phosphate. *J. Solid State Chem.* **2004**; 177; 3536–3544.
- [121] R. Jagannathan, M. Kottaisamy. Eu³⁺ Luminescence: A Spectral Probe in M₅(PO₄)₃ X Apatites (M = Ca or Sr; X = F⁻, Cl⁻, Br⁻ or OH⁻). *J. Phys. Condens. Matter* **1995**; 7; 8453–8466.
- [122] N. Fuhrmann, J. Brübach, A. Dreizler. Phosphor Thermometry: A Comparison of the Luminescence Lifetime and the Intensity Ratio Approach. *Proc. Combust. Inst.* **2013**; 34; 3611–3618.
- [123] S. W. Allison, G. T. Gillies. Remote Thermometry with Thermographic Phosphors: Instrumentation and Applications. *Rev. Sci. Instrum.* **1997**; 68; 2615–2650.
- [124] N. Fuhrmann, E. Baum, J. Brübach, A. Dreizler. High-Speed Phosphor Thermometry. *Rev. Sci. Instrum.* **2011**; 82.
- [125] N. Fuhrmann, C. Litterscheid, C. P. Ding, J. Brübach, B. Albert, A. Dreizler. Cylinder Head Temperature Determination Using High-Speed Phosphor Thermometry in a Fired Internal Combustion Engine. *Appl. Phys. B Lasers Opt.* **2014**; 116; 293–303.
- [126] S. W. Allison, L. A. Boatner, G. T. Gillies. Characterization of High-Temperature Thermographic Phosphors: Spectral Properties of LuPO₄:Dy(1%), Eu(2%). *Appl. Opt.* **1995**; 34; 5624.
- [127] H. Kusama, O. J. Sovers, T. Yoshioka. Line Shift Method for Phosphor Temperature Measurements. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1976**; 15; 2349–2358.
- [128] J. P. Feist, A. L. Heyes. The Characterization of Y₂O₂S:Sm Powder as a Thermographic Phosphor for High Temperature Applications. *Meas. Sci. Technol.* **2000**; 11; 942–947.
- [129] J. Brübach, A. Patt, A. Dreizler. Spray Thermometry Using Thermographic Phosphors. *Appl. Phys. B Lasers Opt.* **2006**; 83; 499–502.
- [130] M. Yu, G. Särner, C. C. M. Luijten, M. Richter, M. Aldén, R. S. G. Baert, L. P. H. de Goey. Survivability of Thermographic Phosphors (YAG:Dy) in a Combustion Environment. *Meas. Sci. Technol.* **2010**; 037002; 037002.
- [131] B. Fond, C. Abram, F. Beyrau. Characterisation of the Luminescence Properties of BAM:Eu²⁺ Particles as a Tracer for Thermographic Particle Image Velocimetry. *Appl. Phys. B* **2015**; 121; 495–509.
- [132] T. Samulski, P. N. Shrivastava, P. N. Shrivastava. Photoluminescent Thermometer Probes: Temperature Measurements in Microwave Fields. *Science.* **1980**; 208; 193–194.
- [133] R. R. Sholes, J. G. Small. Fluorescent Decay Thermometer with Biological Applications. *Rev. Sci. Instrum.* **1980**; 51; 882–884.
- [134] L. C. Bradley. A Temperature-Sensitive Phosphor Used to Measure Surface Temperatures in Aerodynamics. *Rev. Sci. Instrum.* **1953**; 24; 219–220.
- [135] P. Czysz, W. P. Dixon. Quantitative Heat Transfer Measurement Using Thermographic Phosphors. *Opt. Eng.* **1969**; 7; 77–79.
- [136] M. D. Chambers, D. R. Clarke. Doped Oxides for High-Temperature Luminescence and Lifetime Thermometry. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2009**; 39; 325–359.
- [137] C. Abram, B. Fond, F. Beyrau. Temperature Measurement Techniques for Gas and Liquid Flows Using Thermographic Phosphor Tracer Particles. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2018**; 64; 93–156.
- [138] A. L. Heyes, A. Rabhiou, J. P. Feist, A. Kempf. Thermal History Sensing with Thermographic Phosphors. *AIP Conf. Proc.* **2013**; 1552 8; 891–896.
- [139] A. Melling. Tracer Particles and Seeding for Particle Image Velocimetry. *Meas. Sci. Technol.* **1997**; 8; 1406–1416.
- [140] N. J. Neal, J. Jordan, D. Rothamer. Simultaneous Measurements of In-Cylinder Temperature and Velocity Distribution in a Small-Bore Diesel Engine Using Thermographic Phosphors. *SAE Int. J. Engines* **2013**; 6; 2013-01-0562.
- [141] C. Abram, B. Fond, A. L. Heyes, F. Beyrau. High-Speed Planar Thermometry and Velocimetry Using Thermographic Phosphor Particles. *Appl. Phys. B Lasers Opt.* **2013**; 111; 155–160.
- [142] G. Jovicic, L. Zigan, S. Will, A. Leipertz. Luminescence Properties of the Thermographic Phosphors Dy³⁺:YAG and Tm³⁺:YAG for the Application in High Temperature Systems. *Z. Phys. Chem.* **2015**; 229; 977–997.
- [143] Á. Yáñez-González, E. Ruiz-trejo, B. van Wachem, S. Skinner, F. Beyrau, A. Heyes, Á. Yá, E. Ruiz-trejo, B.

- Van Wachem, S. Skinner, F. Beyrau, A. Heyes. A Detailed Characterization of BaMgAl₁₀O₁₇:Eu Phosphor as a Thermal History Sensor for Harsh Environments. *Sensors Actuators A Phys.* **2015**; 234; 339–345.
- [144] C. Abram, M. Pougin, F. Beyrau. Temperature Field Measurements in Liquids Using ZnO Thermographic Phosphor Tracer Particles. *Exp. Fluids* **2016**; 57; 1–14.
- [145] N. Ishiwada, T. Ueda, T. Yokomori. Characteristics of Rare Earth (RE = Eu, Tb, Tm)-Doped Y₂O₃ Phosphors for Thermometry. *Luminescence* **2011**; 26; 381–389.
- [146] J. Janata. Amperometric Sensors. In *Principles of Chemical Sensors*; Springer US, Boston, MA, **2009**; 201–239.
- [147] H. Ogino, K. Asakura. Development of a Highly Sensitive Galvanic Cell Oxygen Sensor. *Talanta* **1995**; 42; 305–310.
- [148] L. Nei, R. G. Compton. An Improved Clark-Type Galvanic Sensor for Dissolved Oxygen. *Sensors Actuators B Chem.* **1996**; 30; 83–87.
- [149] L. C. Clark, R. Wolf, D. Granger, Z. Taylor. Continuous Recording of Blood Oxygen Tensions by Polarography. *J. Appl. Physiol.* **1953**; 6; 189–193.
- [150] X. Wang, O. S. Wolfbeis. Optical Methods for Sensing and Imaging Oxygen: Materials, Spectroscopies and Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2014**; 43; 3666–3761.
- [151] S. M. Borisov, R. Fischer, R. Saf, I. Klimant. Exceptional Oxygen Sensing Properties of New Blue Light-Excitable Highly Luminescent Europium(III) and Gadolinium(III) Complexes. *Adv. Funct. Mater.* **2014**; 24; 6548–6560.
- [152] A. Mills, D. Hazafy. A Solvent-Based Intelligence Ink for Oxygen. *Analyst* **2008**; 133; 213–218.
- [153] J. R. Bacon, J. N. Demas, N. Carolina. Determination of Oxygen Concentrations by Luminescence Quenching of a Polymer-Immobilized Transition-Metal Complex. *Anal. Chem.* **1987**; 59; 2780–2785.
- [154] H. Kautsky. Quenching of Luminescence by Oxygen. *Trans. Faraday Soc.* **1939**; 35; 216.
- [155] R. Eggins. *Chemical Sensors and Biosensors*; John Wiley & Sons, Ltd, New York; **2002**.
- [156] D. García-Fresnadillo, M. D. Marazuela, M. C. Moreno-Bondi, G. Orellana. Luminescent Nafion Membranes Dyed with Ruthenium(II) Complexes as Sensing Materials for Dissolved Oxygen. *Langmuir* **1999**; 15; 6451–6459.
- [157] A. Mills. Controlling the Sensitivity of Optical Oxygen Sensors. *Sensors Actuators B Chem.* **1998**; 51; 60–68.
- [158] E. R. Carraway, J. N. Demas, B. A. DeGraff, J. R. Bacon. Photophysics and Photochemistry of Oxygen Sensors Based on Luminescent Transition-Metal Complexes. *Anal. Chem.* **1991**; 63; 337–342.
- [159] J. N. Demas, W. Xu, B. A. De Graff. Modeling of Luminescence Quenching-Based Sensors: Comparison of Multisite and Nonlinear Gas Solubility Models. *Anal. Chem.* **1995**; 67; 1377–1380.
- [160] M. Zinkevich. Thermodynamics of Rare Earth Sesquioxides. *Prog. Mater. Sci.* **2007**; 52; 597–647.
- [161] G. Adachi, N. Imanaka, Z. C. Kang. *Binary Rare Earth Oxides*; Kluwer Academic Publishers, Dodrecht; **2005**.
- [162] Y. Zhang, I. H. Jung. Critical Evaluation of Thermodynamic Properties of Rare Earth Sesquioxides (RE = La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc and Y). *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.* **2017**; 58; 169–203.
- [163] P. P. Fedorov, M. V. Nazarkin, R. M. Zakalyukin. On Polymorphism and Morphotropism of Rare Earth Sesquioxides. *Crystallogr. Reports* **2002**; 47; 281–286.
- [164] J. M. Leger, N. Yacoubi, J. Lories. Synthesis of Rare Earth Monoxides. *J. Solid State Chem.* **1981**; 36; 261–270.
- [165] H. A. Eick, N. C. Baenziger, L. Eyring. Lower Oxides of Samarium and Europium. The Preparation and Crystal Structure of SmO_{0.4-0.6}, SmO and EuO. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**; 78; 5147–5149.
- [166] M. Gasgnier, G. Schiffmacher, P. Caro, L. Eyring. The Formation of Rare Earth Oxides Far from Equilibrium. *J. Less Common Met.* **1986**; 116; 31–42.
- [167] S. P. Ray, A. S. Nowick, D. E. Cox. X-Ray and Neutron Diffraction Study of Intermediate Phases in Nonstoichiometric Cerium Dioxide. *J. Solid State Chem.* **1975**; 15; 344–351.
- [168] O. T. Sørensen. Thermodynamic Studies of the Phase Relationships of Nonstoichiometric Cerium Oxides at Higher Temperatures. *J. Solid State Chem.* **1976**; 18; 217–233.
- [169] R. L. Martin. Oxides of Praseodymium. *Nature* **1950**; 165; 202–203.

- [170] J. D. McCullough. An X-Ray Study of the Rare-Earth Oxide Systems: $\text{Ce}^{\text{IV}}\text{—Nd}^{\text{III}}$, $\text{Cr}^{\text{IV}}\text{—Pr}^{\text{III}}$, $\text{Ce}^{\text{IV}}\text{—Pr}^{\text{IV}}$ and $\text{Pr}^{\text{IV}}\text{—Nd}^{\text{III}}$. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**; 72; 1386–1390.
- [171] J. Zhang, R. B. Von Dreele, L. Eyring. The Structures of Tb_7O_{12} and $\text{Tb}_{11}\text{O}_{20}$. *J. Solid State Chem.* 1993, 21–32.
- [172] P. Knappe, L. Eyring. Preparation and Electron Microscopy of Intermediate Phases in the Interval $\text{Ce}_7\text{O}_{12}\text{—Ce}_{11}\text{O}_{20}$. *J. Solid State Chem.* **1985**; 58; 312–324.
- [173] H. Bärnighausen, G. Schiller. The Crystal Structure of A- Ce_2O_3 . *J. Less Common Met.* **1985**; 110; 385–390.
- [174] H. C. R. Wolf, R. Hoppe. Eine Notiz zum A-Typ der Lanthanoidoxide: Über Pr_2O_3 . *ZAAC - J. Inorg. Gen. Chem.* **1985**; 529; 61–64.
- [175] J. Wontcheu, T. Schleid. Single Crystals of B-Type Er_2O_3 . *Z. Anorg. Allg. Chem* **2008**; 634; 2091–2091.
- [176] W. L. Mao, J. Zhang, Y. Zhao, Q. Guo, Z. Wang, C. Jiang, Y. Wang. Pressure-Induced Cubic to Monoclinic Phase Transformation in Erbium Sesquioxide Er_2O_3 . *Inorg. Chem.* **2007**; 46; 6164–6169.
- [177] S. C. Atkinson. *Crystal Structures and Phase Transitions in the Rare Earth Oxides*. Doktorarbeit, University of Salford, Salford, UK; **2013**.
- [178] M. Guzik, J. Pejchal, A. Yoshikawa, A. Ito, T. Goto, M. Siczek, T. Lis, G. Boulon. Structural Investigations of Lu_2O_3 as Single Crystal and Polycrystalline Transparent Ceramic. *Cryst. Growth Des.* **2014**; 14; 3327–3334.
- [179] A. Pavlik, S. V. Ushakov, A. Navrotsky, C. J. Benmore, R. J. K. Weber. Structure and Thermal Expansion of Lu_2O_3 and Yb_2O_3 up to the Melting Points. *J. Nucl. Mater.* **2017**; 495; 385–391.
- [180] E. A. Kümmerle, G. Heger. The Structures of C- $\text{Ce}_2\text{O}_{3+\delta}$, Ce_7O_{12} , and $\text{Ce}_{11}\text{O}_{20}$. *J. Solid State Chem.* **1999**; 147; 485–500.
- [181] R. Schmitt, A. Nennung, O. Kraynis, R. Korobko, A. I. Frenkel, I. Lubomirsky, S. M. Haile, J. L. M. Rupp. A Review of Defect Structure and Chemistry in Ceria and Its Solid Solutions. *Chem. Soc. Rev.* **2020**; 49; 554–592.
- [182] V. Seminko, P. Maksimchuk, I. Bespalova, A. Masalov, O. Viagin, E. Okrushko, N. Kononets, Y. Malyukin. Defect and Intrinsic Luminescence of CeO_2 Nanocrystals. *Phys. Status Solidi Basic Res.* **2017**; 254; 1–6.
- [183] C. W. M. Castleton, J. Kullgren, K. Hermansson. Tuning LDA+U for Electron Localization and Structure at Oxygen Vacancies in Ceria. *J. Chem. Phys.* **2007**; 127.
- [184] F. Goubin, X. Rocquefelte, M. Whangbo, Y. Montardi, R. Brec, S. Jobic. Experimental and Theoretical Characterization of the Optical Properties of CeO_2 , SrCeO_3 , and Sr_2CeO_4 Containing Ce^{4+} (f^0) Ions. *Chem. Mater.* **2004**; 16; 662–669.
- [185] B. Orel. Optical Properties of Pure CeO_2 , and Mixed $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2$ Thin Film Coatings. *Thin Film.* **1994**; 33; 33–36.
- [186] E. Nakazawa. The Lowest 4f-to-5d and Charge-Transfer Transitions of Rare Earth Ions in YPO_4 Hosts. *J. Lumin.* **2002**; 100; 89–96.
- [187] A. V. Emeline, G. N. Kuzmin, D. Purevdorj, V. K. Ryabchuk, N. Serpone. Spectral Dependencies of the Quantum Yield of Photochemical Processes on the Surface of Wide Band Gap Solids. 3. Gas/Solid Systems. *J. Phys. Chem. B* **2000**; 104; 2989–2999.
- [188] F. Marabelli, P. Wachter. Covalent Insulator CeO_2 : Optical Reflectivity Measurements. *Phys. Rev. B* **1987**; 36; 1238–1243.
- [189] S. Shen, Y. Yang, L. Guo, H. Liu. A Polarization Model for a Solid Oxide Fuel Cell with a Mixed Ionic and Electronic Conductor as Electrolyte. *J. Power Sources* **2014**; 256; 43–51.
- [190] Z. Tianshu, P. Hing, H. Huang, J. Kilner. Ionic Conductivity in the $\text{CeO}_2\text{—Gd}_2\text{O}_3$ System ($0.05 \leq \text{Gd}/\text{Ce} \leq 0.4$) Prepared by Oxalate Coprecipitation. *Solid State Ionics* **2002**; 148; 567–573.
- [191] B. Wang, B. Zhu, S. Yun, W. Zhang, C. Xia, M. Afzal, Y. Cai, Y. Liu, Y. Wang, H. Wang. Fast Ionic Conduction in Semiconductor $\text{CeO}_{2-\delta}$ Electrolyte Fuel Cells. *NPG Asia Mater.* **2019**; 11.
- [192] V. Perrichon, A. Laachir, G. Bergeret, R. Frety, L. Tournayan, O. Touret, R. Fréty, L. Tournayan, O. Touret, R. Frety, L. Tournayan, O. Touret. Reduction of Cerias With Different Textures By Hydrogen and Their Reoxidation By Oxygen. *J. Chem. Soc. Trans.* **1994**; 90; 773–781.
- [193] R. D. Shannon. Revised Effective Ionic Radii in Halides and Chalcogenides. *Acta Cryst. A* **1976**; 32; 751–767.

-
- [194] G. Brauer, K. A. Gingerich. Über die Oxyde des Cers. V. Hochtemperatur-Röntgenuntersuchungen an Ceroxyden. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1960**; *16*; 87–99.
- [195] E. Shoko, M. F. Smith, R. H. McKenzie. Charge Distribution near Bulk Oxygen Vacancies in Cerium Oxides. *J. Phys. Condens. Matter* **2010**; *22*; 223201.
- [196] W. Hayes, A. M. Stoneham. *Defects and Defect Processes in Nonmetallic Solids*; Dover Publications, New York; **2004**.
- [197] G. Adachi, N. Imanaka. The Binary Rare Earth Oxides. *Chem. Rev.* **1998**; *98*; 1479–1514.
- [198] M. Yashima, D. Ishimura, Y. Yamaguchi, K. Ohoyama, K. Kawachi. High-Temperature Neutron Powder Diffraction Study of Cerium Dioxide CeO₂ up to 1770 K. *Chem. Phys. Lett.* **2003**; *372*; 784–787.
- [199] M. Yashima, S. Kobayashi. Positional Disorder of Oxygen Ions in Ceria at High Temperatures. *Appl. Phys. Lett.* **2004**; *84*; 526–528.
- [200] J. Zhang, Z. C. Kang, L. Eyring. The Binary Higher Oxides of the Rare Earths. *J. Alloys Compd.* **1993**; *192*; 57–63.
- [201] D. J. M. Bevan. Ordered Intermediate Phases in the System CeO₂-Ce₂O₃. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1955**; *1*; 49–59.
- [202] M. Zinkevich, D. Djurovic, F. Aldinger. Thermodynamic Modelling of the Cerium-Oxygen System. *Solid State Ionics* **2006**; *177*; 989–1001.
- [203] O. T. Sørensen. *Nonstoichiometric Oxides*; Elsevier, London; **1981**.
- [204] B. F. Hoskins, R. L. Martin. The Structures of Higher Rare Earth Oxides: Role of the Coordination Defect. *Aust. J. Chem.* **1995**; *48*; 709–739.
- [205] Z. C. Kang, L. Eyring. A Compositional and Structural Rationalization of the Higher Oxides of Ce, Pr, and Tb. *J. Alloys Compd.* **1997**; *249*; 206–212.
- [206] S. P. Ray, D. E. Cox. Neutron Diffraction Determination of the Crystal Structure of Ce₇O₁₂. *J. Solid State Chem.* **1975**; *15*; 333–343.
- [207] F. Vasiliu, V. Pârvulescu, C. Sârbu. Trivalent Ce₂O₃ and CeO_{2-x} Intermediate Oxides Induced by Laser Irradiation of CeO₂ Powders. *J. Mater. Sci.* **1994**; *29*; 2095–2101.
- [208] T. Sata, M. Yoshimura. Some Material Properties of Cerium Sesquioxide. *J. Ceram. Soc. Japan* **1968**; *76*; 116–122.
- [209] G. Brauer. *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Auflage; Ferdinand Enke Verlag; **1975**.
- [210] G. Brauer, U. Holtschmidt. Über die Oxyde des Cers. I. *Z. Anorg. Allg. Chem* **1951**; *265*; 105–116.
- [211] G. Brauer, H. Gradinger. Über heterotype Mischphasen bei Seltenerdoxyden. II. *Z. Anorg. Allg. Chem* **1954**; *277*; 89–95.
- [212] G. Brauer, H. Gradinger. Über heterotype Mischphasen bei Seltenerdoxyden. I. *Z. Anorg. Allg. Chem* **1954**; *276*; 209–348.
- [213] M. Ricken, J. Nölting, I. Riess. Specific Heat and Phase Diagram of Nonstoichiometric Ceria (CeO_{2-x}). *J. Solid State Chem.* **1984**; *54*; 89–99.
- [214] C. M. Hamm. *Synthese von (La,Ce)₂O₃ und (La,Ce)O₂, als mögliche Ausgangsstoffe von (La,Ce)₂CuO₄*. Masterarbeit, TU Darmstadt, **2013**.
- [215] C. M. Hamm, L. Alff, B. Albert. Synthesis of Microcrystalline Ce₂O₃ and Formation of Solid Solutions between Cerium and Lanthanum Oxides. *Z. Anorg. Allg. Chem* **2014**; *640*; 1050–1053.
- [216] V. Stetsovych, F. Pagliuca, F. Dvořák, T. Duchoň, M. Vorokhta, M. Aulická, J. Lachnitt, S. Schernich, I. Matolínová, K. Veltruská, T. Skála, D. Mazur, J. Mysliveček, J. Libuda, V. Matolín. Epitaxial Cubic Ce₂O₃ Films via Ce-CeO₂ Interfacial Reaction. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**; *4*; 866–871.
- [217] N. A. Mohd Fadzil, M. H. AB Rahim, G. Pragas Maniam. Brief Review of Ceria and Modified Ceria: Synthesis and Application. *Mater. Res. Express* **2018**; *5*; 085019.
- [218] P. Tereshchuk, R. L. H. Freire, C. G. Ungureanu, Y. Seminovski, A. Kiejna, J. L. F. Da Silva. The Role of Charge Transfer in the Oxidation State Change of Ce Atoms in the TM₁₃-CeO₂(111) Systems (TM = Pd, Ag, Pt, Au): A DFT+U Investigation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**; *17*; 13520–13530.
- [219] Q. Wang, K. L. Yeung, M. A. Bañares. Ceria and Its Related Materials for VOC Catalytic Combustion: A Review. *Catal. Today* **2020**; *356*; 141–154.
-

-
- [220] P. Li, X. Chen, Y. Li, J. W. Schwank. A Review on Oxygen Storage Capacity of CeO₂-Based Materials: Influence Factors, Measurement Techniques, and Applications in Reactions Related to Catalytic Automotive Emissions Control. *Catal. Today* **2019**; 90–115.
- [221] J. P. Holgado, R. Alvarez, G. Munuera. Study of CeO₂ XPS Spectra by Factor Analysis: Reduction of CeO₂. *Appl. Surf. Sci.* **2000**; 161; 301–315.
- [222] J. Kašpar, P. Fornasiero, M. Graziani. Use of CeO₂-Based Oxides in the Three-Way Catalysis. *Catal. Today* **1999**; 50; 285–298.
- [223] T. Bunluesin, R. J. Gorte, G. W. Graham. Studies of the Water-Gas-Shift Reaction on Ceria-Supported Pt, Pd, and Rh: Implications for Oxygen-Storage Properties. *Appl. Catal. B Environ.* **1998**; 15; 107–114.
- [224] X. Wang, R. J. Gorte. Steam Reforming of N-Butane on Pd/Ceria. *Catal. Letters* **2001**; 73; 15–19.
- [225] R. Craciun, B. Shereck, R. J. Gorte. Kinetic Studies of Methane Steam Reforming on Ceria-Supported Pd. *Catal. Letters* **1998**; 51; 149–153.
- [226] R. Ma, S. Zhang, T. Wen, P. Gu, L. Li, G. Zhao, F. Niu, Q. Huang, Z. Tang, X. Wang. A Critical Review on Visible-Light-Response CeO₂-Based Photocatalysts with Enhanced Photooxidation of Organic Pollutants. *Catal. Today* **2019**; 335; 20–30.
- [227] A. Primo, T. Marino, A. Corma, R. Molinari, H. García. Efficient Visible-Light Photocatalytic Water Splitting by Minute Amounts of Gold Supported on Nanoparticulate CeO₂ Obtained by a Biopolymer Templating Method. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**; 133; 6930–6933.
- [228] T. Feng, X. Wang, G. Feng. Synthesis of Novel CeO₂ Microspheres with Enhanced Solar Light Photocatalytic Properties. *Mater. Lett.* **2013**; 100; 36–39.
- [229] H. J. Beie, A. Gnörich. Oxygen Gas Sensors Based on CeO₂ Thick and Thin Films. *Sensors Actuators B. Chem.* **1991**; 4; 393–399.
- [230] P. Jasinski, T. Suzuki, H. U. Anderson. Nanocrystalline Undoped Ceria Oxygen Sensor. *Sensors Actuators B Chem.* **2003**; 95; 73–77.
- [231] T. Suzuki, I. Kosacki, H. U. Anderson, P. Colomban. Electrical Conductivity and Lattice Defects in Nanocrystalline Cerium Oxide Thin Films. *J. Am. Ceram. Soc.* **2001**; 84; 2007–2014.
- [232] N. F. Hamedani, A. R. Mahjoub, A. A. Khodadadi, Y. Mortazavi. CeO₂ Doped ZnO Flower-like Nanostructure Sensor Selective to Ethanol in Presence of CO and CH₄. *Sensors Actuators, B Chem.* **2012**; 169; 67–73.
- [233] S. Bahadar Khan, K. Akhtar. Introductory Chapter: Cerium Oxide - Applications and Attributes. *Cerium Oxide - Appl. Attrib.* **2019**.
- [234] D. Waechter, O. Dambon, F. Klocke. Analysis and Modeling of Tribology Effects in Conventional Glass Polishing. In *Optical Manufacturing and Testing X*; Hrsg.: O. W. Föhnle, R. Williamson, D. W. Kim; SPIE, **2013**; 232–239.
- [235] W. C. Chueh. *Electrochemical & Thermochemical Behavior of CeO_{2-δ}*. Doktorarbeit, California Institute of Technology, **2011**.
- [236] N. Jaiswal, K. Tanwar, R. Suman, D. Kumar, S. Uppadhya, O. Parkash. A Brief Review on Ceria Based Solid Electrolytes for Solid Oxide Fuel Cells. *J. Alloys Compd.* **2019**; 781; 984–1005.
- [237] C. Artini, M. Pani, A. Lausi, R. Masini, G. A. Costa. High Temperature Structural Study of Gd-Doped Ceria by Synchrotron X-Ray Diffraction (673 K < T < 1073 K). *Inorg. Chem.* **2014**; 53; 10140–10149.
- [238] X. Guo, R. Waser. Electrical Properties of the Grain Boundaries of Oxygen Ion Conductors: Acceptor-Doped Zirconia and Ceria. *Prog. Mater. Sci.* **2006**; 51; 151–210.
- [239] C. Xu, Y. Lin, J. Wang, L. Wu, W. Wei, J. Ren, X. Qu. Nanoceria-Triggered Synergetic Drug Release Based on CeO₂-Capped Mesoporous Silica Host-Guest Interactions and Switchable Enzymatic Activity and Cellular Effects of CeO₂. *Adv. Healthc. Mater.* **2013**; 2; 1591–1599.
- [240] C. Mandoli, F. Pagliari, S. Pagliari, G. Forte, P. Di Nardo, S. Licocchia, E. Traversa. Stem Cell Aligned Growth Induced by CeO₂ Nanoparticles in PLGA Scaffolds with Improved Bioactivity for Regenerative Medicine. *Adv. Funct. Mater.* **2010**; 20; 1617–1624.
- [241] C. K. Kim, T. Kim, I.-Y. Choi, M. Soh, D. Kim, Y.-J. Kim, H. Jang, H.-S. Yang, J. Y. Kim, H.-K. Park, S. P. Park, S. Park, T. Yu, B.-W. Yoon, S.-H. Lee, T. Hyeon. Ceria Nanoparticles That Can Protect against Ischemic Stroke. *Angew. Chemie* **2012**; 124; 11201–11205.
- [242] N. Komuro, M. Mikami, Y. Shimomura, E. G. Bithell, A. K. Cheetham. Synthesis, Structure and Optical
-

- Properties of Cerium-Doped Calcium Barium Phosphate – a Novel Blue-Green Phosphor for Solid-State Lighting. *J. Mater. Chem. C* **2015**; *3*; 204–210.
- [243] H. J. Rajendra, C. Pandurangappa. Luminescence Investigation of a Cerium-Doped Yttrium Vanadate Phosphor. *Luminescence* **2020**; *35*; 341–346.
- [244] R. Le Toquin, A. K. Cheetham. Red-Emitting Cerium-Based Phosphor Materials for Solid-State Lighting Applications. *Chem. Phys. Lett.* **2006**; *423*; 352–356.
- [245] D. N. Chung, D. N. Hieu, T. T. Thao, V.-V. Truong, N. N. Dinh. Synthesis and Characterization of Ce-Doped $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG:Ce) Nanopowders Used for Solid-State Lighting. *J. Nanomater.* **2014**; *2014*; 571920.
- [246] V. Tucureanu, A. Matei, A. M. Avram. Synthesis and Characterization of YAG:Ce Phosphors for White LEDs. *Opto-electronics Rev.* **2015**; *23*; 239–251.
- [247] M. Hirano, M. Inagaki. Preparation of Monodispersed Cerium(IV) Oxide Particles by Thermal Hydrolysis: Influence of the Presence of Urea and Gd Doping on Their Morphology and Growth. *J. Mater. Chem.* **2000**; No. 10; 473–477.
- [248] F. Zhang, S. W. Chan, J. E. Spanier, E. Apak, Q. Jin, R. D. Robinson, I. P. Herman. Cerium Oxide Nanoparticles: Size-Selective Formation and Structure Analysis. *Appl. Phys. Lett.* **2002**; *80*; 127–129.
- [249] M. Kamruddin, P. K. Ajikumar, R. Nithya, A. K. Tyagi, B. Raj. Synthesis of Nanocrystalline Ceria by Thermal Decomposition and Soft-Chemistry Methods. *Scr. Mater.* **2004**; *50*; 417–422.
- [250] C. Laberty-Robert, J. W. Long, E. M. Lucas, K. A. Pettigrew, R. M. Stroud, M. S. Doescher, D. R. Rolison. Sol-Gel-Derived Ceria Nanoarchitectures: Synthesis, Characterization, and Electrical Properties. *Chem. Mater.* **2006**; *18*; 50–58.
- [251] C. Sun, H. Li, L. Chen. Nanostructured Ceria-Based Materials: Synthesis, Properties, and Applications. *Energy Environ. Sci.* **2012**; *5*; 8475–8505.
- [252] S. Tsunekawa, T. Fukuda, A. Kasuya. X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Monodisperse CeO_{2-x} Nanoparticles. *Surf. Sci.* **2000**; *457*; 437–440.
- [253] M. G. Sujana, K. K. Chattopadhyay, S. Anand. Characterization and Optical Properties of Nano-Ceria Synthesized by Surfactant-Mediated Precipitation Technique in Mixed Solvent System. *Appl. Surf. Sci.* **2008**; *254*; 7405–7409.
- [254] G. Song, N. Cheng, J. Zhang, H. Huang, Y. Yuan, X. He, Y. Luo, K. Huang. Nanoscale Cerium Oxide: Synthesis, Biocatalytic Mechanism, and Applications. *Catalysts* **2021**; *11*; 1123.
- [255] V. Andrei, E. Sharpe, A. Vasilescu, S. Andreescu. A Single Use Electrochemical Sensor Based on Biomimetic Nanoceria for the Detection of Wine Antioxidants. *Talanta* **2016**; *156–157*; 112–118.
- [256] S. M. Hirst, A. Karakoti, S. Singh, W. Self, R. Tyler, S. Seal, C. M. Reilly. Bio-Distribution and in Vivo Antioxidant Effects of Cerium Oxide Nanoparticles in Mice. *Environ. Toxicol.* **2013**; *28*; 107–118.
- [257] S. Ahmadi, A. Hosseinian, P. Delir Kheirollahi Nezhad, A. Monfared, E. Vessally. Nano-Ceria (CeO_2): An Efficient Catalyst for the Multi-Component Synthesis of a Variety of Key Medicinal Heterocyclic Compounds. *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* **2019**; *38*; 1–19.
- [258] I. Z. Ahmad, A. Ahmad, H. Tabassum, M. Kuddus. Applications of Nanoparticles in the Treatment of Wastewater. In *Handbook of Ecomaterials*; Hrsg.: L. M. T. Martínez, O. V. Kharissova, B. I. Kharisov; Springer International Publishing, Cham, **2020**.
- [259] K. Y. Jung, J. C. Lee, D. S. Kim, B. K. Choi, W. J. Kang. Co-Doping Effect of Monovalent Alkali Metals on Optical Properties of $CeO_2:Eu$ Nanophosphor Prepared by Spray Pyrolysis and Application for Preparing Pearlescent Pigments with Red Emission. *J. Lumin.* **2017**; *192*; 1313–1321.
- [260] J. A. Kilner. Defects and Conductivity in Ceria-Based Oxides. *Chem. Lett.* **2008**; *37*; 1012–1015.
- [261] S. A. Acharya, V. M. Gaikwad, S. W. D'Souza, S. R. Barman. Gd/Sm Dopant-Modified Oxidation State and Defect Generation in Nano-Ceria. *Solid State Ionics* **2014**; *260*; 21–29.
- [262] D. Das, S. K. Gupta, K. Sudarshan. Europium Luminescence as a Structural Probe to Understand Defect Evolution in CeO_2/Eu^{3+} , M^{3+} ($M = Y$ and La): Contrasting Role of Codopant Ionic Size. *J. Mater. Sci.* **2021**; *56*; 17205–17220.
- [263] M. Nolan. Charge Compensation and Ce^{3+} Formation in Trivalent Doping of the $CeO_2(110)$ Surface: The Key Role of Dopant Ionic Radius. *J. Phys. Chem. C* **2011**; *115*; 6671–6681.
- [264] I. Yeriskin, M. Nolan. Doping of Ceria Surfaces with Lanthanum: A DFT + U Study. *J. Phys. Condens. Matter*

- 2010; 22.
- [265] N. Yang, P. Orgiani, E. Di Bartolomeo, V. Foglietti, P. Torelli, A. V. Ievlev, G. Rossi, S. Licoccia, G. Balestrino, S. V. Kalinin, C. Aruta. Effects of Dopant Ionic Radius on Cerium Reduction in Epitaxial Cerium Oxide Thin Films. *J. Phys. Chem. C* **2017**; *121*; 8841–8849.
- [266] J. K. Marsh. 5. Rare-Earth Metal Oxides. Part I. The Direct Oxidation of Praseodymium and Terbium Sesquioxides. *J. Chem. Soc.* **1946**; 15.
- [267] M. Florea, D. Avram, B. Cojocaru, I. Tiseanu, V. Parvulescu, C. Tiseanu. Defect Induced Tunable near Infrared Emission of Er–CeO₂ by Heterovalent Co-Dopants. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**; *18*; 18268–18277.
- [268] J. Malleshappa, H. Nagabhushana, S. C. C. Sharma, D. V. V. Sunitha, N. Dhananjaya, C. Shivakumara, B. M. M. Nagabhushana, J. Malleshappa, C. Shivakumara, H. Nagabhushana, D. V. V. Sunitha, N. Dhananjaya, S. C. C. Sharma. Self Propagating Combustion Synthesis and Luminescent Properties of Nanocrystalline CeO₂:Tb³⁺ (1–10 Mol%) Phosphors. *J. Alloys Compd.* **2013**; *590*; 131–139.
- [269] X. Liu, S. Chen, X. Wang. Synthesis and Photoluminescence of CeO₂:Eu³⁺ Phosphor Powders. *J. Lumin.* **2007**; *127*; 650–654.
- [270] D. Chandrakar, J. K. Saluja, N. S. Suryanarayana, V. Dubey, R. Shrivastava, Y. Parganiha, D. Singh. Photoluminescence Decay Curve Analysis of Some Rare Earth Doped CeO₂ Phosphors. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2017**; *28*; 17271–17277.
- [271] G. Vimal, K. P. Mani, D. Alexander, P. R. Biju, N. V. Unnikrishnan, M. A. Ittyachen, C. Joseph. Facile Synthesis of Sm³⁺/Eu³⁺ Codoped CeO₂ Ultrafine Nanocrystals and Oxygen Vacancy Site Dependent Photoluminescence. *Opt. Mater. (Amst).* **2015**; *50*; 220–228.
- [272] K. Y. Jung, B. H. Min, D. S. Kim, B. K. Choi. Up-Conversion Luminescence Characterization of CeO₂:Ho³⁺/Yb³⁺ Particles Prepared by Spray Pyrolysis. *Curr. Opt. Photonics* **2019**; *3*; 248–255.
- [273] S. Babu, A. Schulte, S. Seal. Defects and Symmetry Influence on Visible Emission of Eu Doped Nanoceria. *Appl. Phys. Lett.* **2008**; *92*; 1–4.
- [274] S. Fujihara, M. Oikawa. Structure and Luminescent Properties of CeO₂:Rare Earth (RE=Eu³⁺ and Sm³⁺) Thin Films. *J. Appl. Phys.* **2004**; *95*; 8002–8006.
- [275] L. Li, H. K. Yang, B. K. Moon, Z. Fu, C. Guo, J. H. Jeong, S. S. Yi, K. Jang, H. S. Lee. Photoluminescence Properties of CeO₂:Eu³⁺ Nanoparticles Synthesized by a Sol-Gel Method. *J. Phys. Chem. C* **2009**; *113*; 610–617.
- [276] R. Kumar Singh, S. Som, C.-H. Lu. Spectroscopic Investigation of Red Eu³⁺ Doped Ceria Nanophosphors and Promising Color Rendition for Warm White LEDs. *J. Alloys Compd.* **2020**; *816*; 152653.
- [277] M. Ilhan, R. Samur, H. Demirer, F. Mindivan. Photoluminescence and Concentration Quenching of Pr³⁺ Doped BaTa₂O₆ Phosphor. *Metalurgija* **2015**; *54*; 407–410.
- [278] K. Sudarshan, V. Tiwari, P. Utpalla, S. K. Gupta. Defect Evolution in Eu³⁺, Nb⁵⁺ Doped and Co-Doped CeO₂: X-Ray Diffraction, Positron Annihilation Lifetime and Photoluminescence Studies. *Inorg. Chem. Front.* **2019**; *6*; 2167–2177.
- [279] G. Vimal, K. P. Mani, P. R. Biju, C. Joseph, N. V. Unnikrishnan, M. A. Ittyachen. Structural Studies and Luminescence Properties of CeO₂:Eu³⁺ Nanophosphors Synthesized by Oxalate Precursor Method. *Appl. Nanosci.* **2015**; *5*; 837–846.
- [280] S. Shi, M. Hossu, R. Hall, W. Chen. Solution Combustion Synthesis, Photoluminescence and X-Ray Luminescence of Eu-Doped Nanoceria CeO₂:Eu. *J. Mater. Chem.* **2012**; *22*; 23461.
- [281] R. D. Shannon. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallogr.* **1976**; *A 32*; 751.
- [282] C. Lin, C. Zhang, J. Lin. Phase Transformation and Photoluminescence Properties of Nanocrystalline ZrO₂ Powders Prepared via the Pechini-Type Sol-Gel Process. *J. Phys. Chem. C* **2007**; *111*; 3300–3307.
- [283] L. Aneflous, S. Villain, J. R. Gavarrı, J. Musso, H. Benyaich, A. Benlhachemi, A. Marrouche. Elaboration and Characterization of Europium Doped Ceria Solid Solutions. *J. Phys. IV* **2005**; *123*; 35–39.
- [284] Yunxiang Ni, J. M. Hughes, A. N. Mariano. Crystal Chemistry of the Monazite and Xenotime Structures. *Am. Mineral.* **1995**; *80*; 21–26.
- [285] R. C. L. Mooney. X-Ray Diffraction Study of Cerous Phosphate and Related Crystals. I. Hexagonal

- Modification. *Acta Crystallogr.* **1950**; 3; 337–340.
- [286] S. N. Achary, S. Bevara, A. K. Tyagi. Recent Progress on Synthesis and Structural Aspects of Rare-Earth Phosphates. *Coord. Chem. Rev.* **2017**; 340; 266–297.
- [287] A. Hezel, S. D. Ross. X-Ray Powder Data and Cell Dimensions of Some Rare Earth Orthophosphates. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1967**; 29; 2085–2089.
- [288] W. T. Akers, M. Grove, T. M. Harrison, F. J. Ryerson. The Instability of Rhabdophane and Its Unimportance in Monazite Paragenesis. *Chem. Geol.* **1993**; 110; 169–176.
- [289] R. G. Jonasson, E. R. Vance. DTA Study of the Rhabdophane to Monazite Transformation in Rare Earth (La-Dy) Phosphates. *Thermochim. Acta* **1986**; 108; 65–72.
- [290] R. C. L. Mooney. Crystal Structures of a Series of Rare Earth Phosphates. *J. Chem. Phys.* **1948**; 16; 1003–1003.
- [291] A. Mesbah, N. Clavier, E. Elkaim, C. Gausse, I. Ben Kacem, S. Szenknect, N. Dacheux. Monoclinic Form of the Rhabdophane Compounds: $REEPO_4 \cdot 0.667H_2O$. *Cryst. Growth Des.* **2014**; 14; 5090–5098.
- [292] N. Clavier, A. Mesbah, S. Szenknect, N. Dacheux. Monazite, Rhabdophane, Xenotime & Churchite: Vibrational Spectroscopy of Gadolinium Phosphate Polymorphs. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2018**; 205; 85–94.
- [293] N. Ekthammathat, T. Thongtem, A. Phuruangrat, S. Thongtem. Facile Hydrothermal Synthesis and Optical Properties of Monoclinic $CePO_4$ Nanowires with High Aspect Ratio. *J. Nanomater.* **2012**; 2012; 1–7.
- [294] R. GAO, D. QIAN, W. LI. Sol-Gel Synthesis and Photoluminescence of $LaPO_4:Eu^{3+}$ Nanorods. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **2010**; 20; 432–436.
- [295] K. G. K. Warriar, P. K. Pillai, K. Rajesh, P. Mukundan, V. R. Nair. High-Surface-Area Nanocrystalline Cerium Phosphate through Aqueous Sol-Gel Route. *Chem. Mater.* **2004**; 16; 2700–2705.
- [296] N. O. Nuñez, S. R. Liviano, M. Ocaña. Citrate Mediated Synthesis of Uniform Monazite $LnPO_4$ ($Ln = La, Ce$) and $Ln:LaPO_4$ ($Ln = Eu, Ce, Ce + Tb$) Spheres and Their Photoluminescence. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**; 349; 484–491.
- [297] R. Yang, J. Qin, M. Li, Y. Liu, F. Li. Redox Hydrothermal Synthesis of Cerium Phosphate Microspheres with Different Architectures. *CrystEngComm* **2011**; 13; 7284–7292.
- [298] M. Guan, F. Tao, J. Sun, Z. Xu. Facile Preparation Method for Rare Earth Phosphate Hollow Spheres and Their Photoluminescence Properties. *Langmuir* **2008**; 24; 8280–8283.
- [299] G. Chen, S. Sun, W. Zhao, S. Xu, T. You. Template Synthesis and Luminescence Properties of $CePO_4:Tb$ Nanotubes. **2008**; 20217–20221.
- [300] L. Zhang, H. Jiu, Y. Fu, Y. Sun, Y. Wang. Preparation and Photoluminescence Enhancement of Li^+ and Eu^{3+} Co-Doped YPO_4 Hollow Microspheres. *J. Rare Earths* **2013**; 31; 449–455.
- [301] J. V. Rojas, J. D. Woodward, N. Chen, A. J. Rondinone, C. H. Castano, S. Mirzadeh. Synthesis and Characterization of Lanthanum Phosphate Nanoparticles as Carriers for ^{223}Ra and ^{225}Ra for Targeted Alpha Therapy. *Nucl. Med. Biol.* **2015**; 42; 614–620.
- [302] S. Navarro-Jaén, M. Á. Centeno, O. H. Laguna, J. A. Odriozola. Pt/ $CePO_4$ Catalysts for the WGS Reaction: Influence of the Water-Supplier Role of the Support on the Catalytic Performance. *J. Mater. Chem. A* **2018**; 6; 17001–17010.
- [303] S. Cho, J.-K. Woo. Synthesis and Photoluminescent Properties of $LaPO_4:RE^{3+}$ ($RE = Tb, Ce$) Phosphors. *J. Korean Phys. Soc.* **2013**; 63; 1045–1050.
- [304] Z. Wang, Z. Quan, J. Lin, J. Fang. Polyol-Mediated Synthesis and Photoluminescent Properties of Ce^{3+} and/or Tb^{3+} -Doped $LaPO_4$ Nanoparticles. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2005**; 5; 1532–1536.
- [305] U. Rambabu, N. R. Munirathnam, T. L. Prakash, S. Buddhudu. Emission Spectra of $LnPO_4:RE^{3+}$ ($Ln = La, Gd$; $RE = Eu, Tb$ and Ce) Powder Phosphors. *Mater. Chem. Phys.* **2003**; 78; 160–169.
- [306] W. van Schaik. Influence of Impurities on the Luminescence Quantum Efficiency of $(La,Ce,Tb)PO_4$. *J. Electrochem. Soc.* **2006**; 140; 216.
- [307] G. Brauer, U. Holschmidt, U. Holschmidt. Über die Oxyde des Cers. III. *Z. Anorg. Allg. Chem* **1955**; 279; 129–137.
- [308] M. E. Huntelaar, A. S. Booij, E. H. P. Cordfunke, R. R. Van Der Laan, A. C. G. Van Genderen, J. C. Van Miltenburg. Thethermodynamic Properties of $Ce_2O_3(s)$ from $T \rightarrow 0$ K to 1500 K. *J. Chem. Thermodyn.* **2000**;

- 32; 465–482.
- [309] U. Berndt, D. Maier, C. Keller. Phasengleichgewichte in Interlanthanidenoxid-Systemen. *J. Solid State Chem.* **1976**; *16*; 189–195.
- [310] M. Nakayama, M. Martin. First-Principles Study on Defect Chemistry and Migration of Oxide Ions in Ceria Doped with Rare-Earth Cations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**; *11*; 3010.
- [311] J. R. McBride, K. C. Hass, B. D. Poindexter, W. H. Weber. Raman and X-Ray Studies of $Ce_{1-x}RE_xO_{2-y}$, Where RE = La, Pr, Nd, Eu, Gd, and Tb. *J. Appl. Phys.* **1994**; *76*; 2435–2441.
- [312] Y. Ikuma, E. Shimada, N. Okamura. Effect of Nd_2O_3 Concentration on the Defect Structure of $CeO_2-Nd_2O_3$ Solid Solution. *J. Am. Ceram. Soc.* **2005**; *88*; 419–423.
- [313] D. A. Burnham, L. R. Eyring, J. Kordis. High-Temperature X-Ray Diffraction Studies of the Terbium Oxide-Oxygen and Mixed Cerium Terbium Oxide-Oxygen Systems. *J. Phys. Chem.* **1968**; *72*; 4424–4431.
- [314] L. Liu, X. Wang, M. Guo, M. Zhang. Kinetics Investigation of Oxygen Storage Capacity in $La_2O_3-CeO_2$ Solid Solution. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2011**; *11*; 2155–2162.
- [315] C. Artini, M. Pani, M. M. Carnasciali, J. R. Plaisier, G. A. Costa. Lu-, Sm-, and Gd-Doped Ceria: A Comparative Approach to Their Structural Properties. *Inorg. Chem.* **2016**; *55*; 10567–10579.
- [316] C. Peng, Y. Zhang, Z. W. Cheng, X. Cheng, J. Meng. Nitrate–Citrate Combustion Synthesis and Properties of $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-x/2}$ Solid Solutions. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2002**; *13*; 757–762.
- [317] B. P. Mandal, V. Grover, A. K. Tyagi. Phase Relations, Lattice Thermal Expansion in $Ce_{1-x}Eu_xO_{2-x/2}$ and $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-x/2}$ Systems and Stabilization of Cubic RE_2O_3 (RE: Eu, Sm). *Mater. Sci. Eng. A* **2006**; *430*; 120–124.
- [318] B. P. Mandal, M. Roy, V. Grover, A. K. Tyagi. X-Ray Diffraction, μ -Raman Spectroscopic Studies on $CeO_2-RE_2O_3$ (RE = Ho, Er) Systems: Observation of Parasitic Phases. *J. Appl. Phys.* **2008**; *103*; 033506.
- [319] J. P. Coutures, J. P. Coutures. Etude Des Solutions Solides “ $CeLnO_3$ ” et Des Perovskites $CeLnO_3$ et $PrLnO_3$ ($Ln = \text{Élément Lanthanidique}$). *J. Solid State Chem.* **1976**; *19*; 29–33.
- [320] K. Ito, K. Tezuka, Y. Hinatsu. Preparation, Magnetic Susceptibility, and Specific Heat on Interlanthanide Perovskites ABO_3 ($A = La-Nd, B = Dy-Lu$). *J. Solid State Chem.* **2001**; *157*; 173–179.
- [321] M. A. Małecka, U. Burkhardt, D. Kaczorowski, M. P. Schmidt, D. Goran, L. Kepinski. Structure and Phase Stability of Nanocrystalline $Ce_{1-xLn}xO_{2-x/2-\delta}$ ($Ln = Yb, Lu$) in Oxidizing and Reducing Atmosphere. *J. Nanoparticle Res.* **2009**; *11*; 2113–2124.
- [322] C. Artini, M. Pani, A. Lausi, G. A. Costa. Stability of Interlanthanide Perovskites ABO_3 ($A \equiv La-Pr; B \equiv Y, Ho-Lu$). *J. Phys. Chem. Solids* **2016**; *91*; 93–100.
- [323] K. Dialer, W. Rothe. Über Das System Cer-Wasserstoff. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **2010**; *59*; 970–976.
- [324] A. N. Christensen, R. G. Hazell. X-Ray Crystallographic Study of $Ce_2Si_2O_7$. *Acta Chem. Scand.* **1994**; *48*; 1012.
- [325] F. H. Spedding, J. J. Hanak, A. H. Daane. High Temperature Allotropy and Thermal Expansion of the Rare-Earth Metals. *J. Less Common Met.* **1961**; *3*; 110–124.
- [326] H. Okamoto. Ce-O (Cerium-Oxygen). *J. Phase Equilibria Diffus.* **2008**; *29*; 545–547.
- [327] V. Perrichon, A. Laachir, S. Abouarnadasse, O. Touret, G. Blanchard. Thermal Stability of a High Surface Area Ceria under Reducing Atmosphere. *Appl. Catal. A, Gen.* **1995**; *129*; 69–82.
- [328] T. Schleid, G. Meyer. Single Crystals of Rare Earth Oxides from Reducing Halide Melts. *J. Less-Common Met.* **1989**; *149*; 73–80.
- [329] H. L. Yakel. A Refinement of the Crystal Structure of Monoclinic Europium Sesquioxide. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1979**; *35*; 564–569.
- [330] K. Sato, G. Adachi, J. Shiokawa. Preparation and Structure of $Eu^{II}_2Eu^{III}TaO_6$. *Mater. Res. Bull.* **1975**; *10*; 113–116.
- [331] G. Kimmel, W. Lojkowski, R. Z. Shneck. Revised Phase Stability Diagram of Rare Earth Sesquioxides. *Japan J. Res.* **2020**; *1*; 1–2.
- [332] T. Atou, K. Kusaba. Shock-Induced Phase Transition and of M_2O_3 ($M = Sc, Y, Sm, Gd$ and In)-Type Compounds. *High Temp.* **1990**; *384*; 378–384.
- [333] H. Kohlmann. The Crystal Structure of Cubic C-Type Samarium Sesquioxide, Sm_2O_3 . *Z. Naturforsch. B* **2019**; *74*; 433–435.

- [334] M. A. Małecka, J. J. Delgado, L. Kepiński, J. J. Calvino, S. Bernal, G. Blanco, X. Chen. Structure Transformations and Reducibility of Nanocrystalline $Ce_{1-x}Yb_xO_{2-(x/2)}$ Mixed Oxides. *Catal. Today* **2012**; *187*; 56–64.
- [335] V. Grover, A. Banerji, P. Sengupta, A. K. Tyagi. Raman, XRD and Microscopic Investigations on CeO_2 - Lu_2O_3 and CeO_2 - Sc_2O_3 Systems: A Sub-Solidus Phase Evolution Study. *J. Solid State Chem.* **2008**; *181*; 1930–1935.
- [336] B. P. Mandal, V. Grover, M. Roy, A. K. Tyagi. X-Ray Diffraction and Raman Spectroscopic Investigation on the Phase Relations in Yb_2O_3 - and Tm_2O_3 -Substituted CeO_2 . *J. Am. Ceram. Soc.* **2007**; *90*; 2961–2965.
- [337] U. Berndt, D. Maier, C. Keller. New $A^{III}B^{III}O_3$ Interlanthanide Perovskite Compounds. *J. Solid State Chem.* **1975**; *13*; 131–135.
- [338] A. Fioravanti, P. Marani, S. Morandi, L. Giordano, P. Maddalena, M. C. Carotta, S. Lettieri. Optical Sensing of Molecular Oxygen (O_2) via Metal Oxide Photoluminescence: A Comparative Study of TiO_2 , SnO_2 and ZnO . *Chemosensors* **2021**; *9*; 163-178.
- [339] S. Das, K. Bhattacharjee, S. Maitra, G. C. Das. Effect of Oxygen Partial Pressure on the Photoluminescence Properties of Sol-Gel Synthesized Nano-Structured ZnO Thin Films. *Thin Solid Films* **2014**; *550*; 65–70.
- [340] R. Hong, H. Qi, J. Huang, H. He, Z. Fan, J. Shao. Influence of Oxygen Partial Pressure on the Structure and Photoluminescence of Direct Current Reactive Magnetron Sputtering ZnO Thin Films. *Thin Solid Films* **2005**; *473*; 58–62.
- [341] M. Ghosh, R. S. Ningthoujam, R. K. Vatsa, D. Das, V. Nataraju, S. C. Gadkari, S. K. Gupta, D. Bahadur. Role of Ambient Air on Photoluminescence and Electrical Conductivity of Assembly of ZnO Nanoparticles. *J. Appl. Phys.* **2012**; *110*; 054309.
- [342] K. Xu, Y. Chen, T. A. Okhai, L. W. Snyman. Micro Optical Sensors Based on Avalanching Silicon Light-Emitting Devices Monolithically Integrated on Chips. *Opt. Mater. Express* **2019**; *9*; 3985.
- [343] R. Freeman, I. Willner. Optical Molecular Sensing with Semiconductor Quantum Dots (QDs). *Chem. Soc. Rev.* **2012**; *41*; 4067–4085.
- [344] I. A. Levitsky. Porous Silicon Structures as Optical Gas Sensors. *Sensors (Switzerland)* **2015**; *15*; 19968–19991.
- [345] E. Comini. Metal Oxide Nano-Crystals for Gas Sensing. *Anal. Chim. Acta* **2006**; *568*; 28–40.
- [346] C. Baratto, G. Faglia, G. Sberveglieri, Z. Gaburro, L. Pancheri, C. Oton, L. Pavesi. Multiparametric Porous Silicon Sensors. *Sensors* **2002**; *2*; 121–126.
- [347] Z. M. Seeley, A. Bandyopadhyay, S. Bose. Titanium Dioxide Thin Films for High Temperature Gas Sensors. *Thin Solid Films* **2010**; *519*; 434–438.
- [348] C. Mercado, Z. Seeley, A. Bandyopadhyay, S. Bose, J. L. McHale. Photoluminescence of Dense Nanocrystalline Titanium Dioxide Thin Films: Effect of Doping and Thickness and Relation to Gas Sensing. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**; *3*; 2281–2288.
- [349] N. Pinna, G. Neri, M. Antonietti, M. Niederberger. Nonaqueous Synthesis of Nanocrystalline Semiconducting Metal Oxides for Gas Sensing. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2004**; *43*; 4345–4349.
- [350] D. Pallotti, E. Orabona, S. Amoruso, P. Maddalena, S. Lettieri. Modulation of Mixed-Phase Titania Photoluminescence by Oxygen Adsorption. *Appl. Phys. Lett.* **2014**; *105*; 1–5.
- [351] Á. Yáñez-González, B. van Wachem, S. Skinner, F. Beyrau, A. Heyes. On the Kinetics of Thermal Oxidation of the Thermographic Phosphor $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$. *Mater. Des.* **2016**; *108*; 145–150.
- [352] A. E. D'Achille, R. M. Wallace, J. L. Coffey. Morphology-Dependent Fluorescence of Europium-Doped Cerium Oxide Nanomaterials. *Nanoscale Adv.* **2021**; *3*; 3563–3572.
- [353] Y. J. Wang, H. Dong, G. M. Lyu, H. Y. Zhang, J. Ke, L. Q. Kang, J. L. Teng, L. D. Sun, R. Si, J. Zhang, Y. J. Liu, Y. W. Zhang, Y. H. Huang, C. H. Yan. Engineering the Defect State and Reducibility of Ceria Based Nanoparticles for Improved Anti-Oxidation Performance. *Nanoscale* **2015**; *7*; 13981–13990.
- [354] S. Aškračić, Z. D. Dohčević-Mitrović, V. D. Araújo, G. Ionita, M. M. de Lima, A. Cantarero. F-Centre Luminescence in Nanocrystalline CeO_2 . *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2013**; *46*; 495306–495315.
- [355] A. Othman, A. Hayat, S. Andreescu. Eu-Doped Ceria Nanocrystals as Nanoenzyme Fluorescent Probes for Biosensing. *ACS Appl. Nano Mater.* **2018**; *1*; 5722–5735.
- [356] O. V. Safonova, A. A. Guda, C. Paun, N. Smolentsev, P. M. Abdala, G. Smolentsev, M. Nachtegaal, J. Szlachetko, M. A. Soldatov, A. V. Soldatov, J. A. Van Bokhoven. Electronic and Geometric Structure of Ce^{3+}

- Forming under Reducing Conditions in Shaped Ceria Nanoparticles Promoted by Platinum. *J. Phys. Chem. C* **2014**; *118*; 1974–1982.
- [357] X. Wang, D. Zhang, Y. Li, D. Tang, Y. Xiao, Y. Liu, Q. Huo. Self-Doped Ce³⁺ Enhanced CeO₂ Host Matrix for Energy Transfer from Ce³⁺ to Tb³⁺. *RSC Adv.* **2013**; *3*; 3623.
- [358] X. Han, J. Lee, H. I. Yoo. Oxygen-Vacancy-Induced Ferromagnetism in CeO₂ from First Principles. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2009**; *79*; 2–5.
- [359] M. Radović, B. Stojadinović, N. Tomić, A. Golubović, B. Matović, I. Veljković, Z. Dohcević-Mitrović. Investigation of Surface Defect States in CeO_{2-y} Nanocrystals by Scanning-Tunneling Microscopy/Spectroscopy and Ellipsometry. *J. Appl. Phys.* **2014**; *116*.
- [360] S. Tiwari, G. Rathore, N. Patra, A. K. Yadav, D. Bhattacharya, S. N. Jha, C. M. Tseng, S. W. Liu, S. Biring, S. Sen. Defect Mediated Changes in Structural, Optical and Photoluminescence Properties of Ni Substituted CeO₂. *Japanese J. Ind. Heal.* **2018**; *8*; 305–306.
- [361] D. A. Andersson, S. I. Simak, B. Johansson, I. A. Abrikosov, N. V. Skorodumova. Modeling of CeO₂, Ce₂O₃, and CeO_{2-x} in the LDA+*U* Formalism. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2007**; *75*; 4–9.
- [362] M. A. Henderson, C. L. Perkins, M. H. Engelhard, S. Thevuthasan, C. H. F. Peden. Redox Properties of Water on the Oxidized and Reduced Surfaces of CeO₂(111). *Surf. Sci.* **2003**; *526*; 1–18.
- [363] S. Rashid, Z. Zaman, M. Nasir, A. Ahmed, S. Andreescu, M. Liaqat. Nanoceria Surface : The Most Sensitive Redox - Triggered One Step Nano - Amplifier for Fluorescence Signal of Ochratoxin A. *J. Nanostructure Chem.* **2021**; No. d.
- [364] A. Kumar, S. Babu, A. S. Karakoti, A. Schulte, S. Seal. Luminescence Properties of Europium-Doped Cerium Oxide Nanoparticles: Role of Vacancy and Oxidation States. *Langmuir* **2009**; *25*; 10998–11007.
- [365] Y. Tan, Y. Yan, H. Du, X. Hu, G. Li, Y. Kuang, M. Li, D. Guo. Enhanced Luminescence via Li⁺ Doping from a Sm³⁺/Eu³⁺ Co-Doped Cerium Oxide Phosphor. *Opt. Mater. (Amst.)* **2018**; *85*; 538–544.
- [366] V. Seminko, P. Maksimchuk, I. Bepalova, A. Masalov, O. Viagin, E. Okrushko, N. Kononets, Y. Malyukin. Defect and Intrinsic Luminescence of CeO₂ Nanocrystals. *Phys. Status Solidi Basic Res.* **2017**; *254*; 1–6.
- [367] R. Shi, G. Liu, H. Liang, Y. Huang, Y. Tao, J. Zhang. Consequences of et and MMCT on Luminescence of Ce³⁺-, Eu³⁺-, and Tb³⁺-Doped LiYSiO₄. *Inorg. Chem.* **2016**; *55*; 7777–7786.
- [368] R. Udayabhaskar, R. V. Mangalaraja, S. F. Sahlevani, V. T. Perarasu, B. Karthikeyan, D. Contreras, M. A. Gracia-Pinilla. Graphene Induced Band Gap Widening and Luminescence Quenching in Ceria:Graphene Nanocomposites. *J. Alloys Compd.* **2019**; *770*; 1221–1228.
- [369] J. C. Serrano-Ruiz, J. Luettich, A. Sepúlveda-Escribano, F. Rodríguez-Reinoso. Effect of the Support Composition on the Vapor-Phase Hydrogenation of Crotonaldehyde over Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂ Catalysts. *J. Catal.* **2006**; *241*; 45–55.
- [370] G. S. Otero, P. G. Lustemberg, F. Prado, M. V. Ganduglia-Pirovano. Relative Stability of Near-Surface Oxygen Vacancies at the CeO₂(111) Surface upon Zirconium Doping. *J. Phys. Chem. C* **2019**; *2*; 1–37.
- [371] G. Vinothkumar, S. Rengaraj, P. Arunkumar, S. W. Cha, K. Suresh Babu. Ionic Radii and Concentration Dependency of RE³⁺ (Eu³⁺, Nd³⁺, Pr³⁺, and La³⁺)-Doped Cerium Oxide Nanoparticles for Enhanced Multienzyme-Mimetic and Hydroxyl Radical Scavenging Activity. *J. Phys. Chem. C* **2019**; *123*; 541–553.
- [372] A. K. V. Raj, P. Prabhakar Rao, T. S. Sreena. Control of Defect Formation and Ordering in Eu³⁺ Doped RE₂Ce₂O₇ (RE = La, Y, and Gd) Red Phosphor. *J. Appl. Phys.* **2020**; *127*.
- [373] C. Sorbello, B. C. Barja, M. Jobbágy. Monodispersed Ce(IV)-Gd(III)-Eu(III) Oxide Phosphors for Enhanced Red Emission under Visible Excitation. *J. Mater. Chem. C* **2014**; *2*; 1010–1017.
- [374] L. Zhang, J. Meng, F. Yao, W. Zhang, X. Liu, J. Meng, H. Zhang. Insight into the Mechanism of the Ionic Conductivity for Ln-Doped Ceria (Ln = La, Pr, Nd, Pm, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, and Tm) through First-Principles Calculation. *Inorg. Chem.* **2018**; *57*; 12690–12696.
- [375] S. K. Gupta, K. Sudarshan, A. K. Yadav, R. Gupta, D. Bhattacharyya, S. N. Jha, R. M. Kadam. Deciphering the Role of Charge Compensator in Optical Properties of SrWO₄:Eu³⁺:A (A = Li⁺, Na⁺, K⁺): Spectroscopic Insight Using Photoluminescence, Positron Annihilation, and X-Ray Absorption. *Inorg. Chem.* **2018**; *57*; 821–832.
- [376] Q. Du, G. Zhou, J. Zhou, X. Jia, H. Zhou. Enhanced Luminescence of Novel Y₂Zr₂O₇:Dy³⁺ Phosphors by Li⁺ Co-Doping. *J. Alloys Compd.* **2013**; *552*; 152–156.

- [377] O. A. Lopez, J. McKittrick, L. E. Shea. Fluorescence Properties of Polycrystalline Tm^{3+} -Activated $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ and Tm^{3+} - Li^+ Co-Activated $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ in the Visible and near IR Ranges. *J. Lumin.* **1997**; *71*; 1–11.
- [378] D. Hommel, H. Hartmann, M. Godlewski, J. M. Langer, A. Stapor. Energy Structure and Recombination for ZnS Bulk Crystals Doped with Tb, Er and Eu. *J. Cryst. Growth* **1985**; *72*; 346–350.
- [379] S. Chemura, T. Haubitz, P. A. Primus, M. Underberg, T. Hülser, M. U. Kumke. Europium-Doped Ceria-Gadolinium Mixed Oxides: PARAFAC Analysis and High-Resolution Emission Spectroscopy under Cryogenic Conditions for Structural Analysis. *J. Phys. Chem. A* **2020**; *124*; 4972–4983.
- [380] A. F. Kirby, F. S. Richardson. Detailed Analysis of the Optical Absorption and Emission Spectra of Eu^{3+} in the Trigonal (C_3) $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ System. *J. Phys. Chem.* **1983**; *87*; 2544–2556.
- [381] C. Tiseanu, V. I. Parvulescu, M. Sanchez-Dominguez, M. Boutonnet. Temperature Induced Conversion from Surface to Bulk Sites in Eu^{3+} -Impregnated CeO_2 Nanocrystals. *J. Appl. Phys.* **2012**; *112*.
- [382] A. K. Singh, S. K. Singh, S. B. Rai. Role of Li^+ Ion in the Luminescence Enhancement of Lanthanide Ions: Favorable Modifications in Host Matrices. *RSC Adv.* **2014**; *4*; 27039–27061.
- [383] J. Adam, W. Metzger, M. Koch, P. Rogin, T. Coenen, J. S. Atchison, P. König. Light Emission Intensities of Luminescent $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ and $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ Particles of Various Sizes. *Nanomaterials* **2017**; *7*; 1–17.
- [384] R. Shrivastava, J. Kaur. Studies on Long Lasting Optical Properties of Eu^{2+} and Dy^{3+} Doped Di-Barium Magnesium Silicate Phosphors. *Chinese Chem. Lett.* **2015**; *26*; 1187–1190.
- [385] F. Clabau, X. Rocquefelte, T. Le Mercier, P. Deniard, S. Jobic, M. H. Whangbo. Formulation of Phosphorescence Mechanisms in Inorganic Solids Based on a New Model of Defect Conglomeration. *Chem. Mater.* **2006**; *18*; 3212–3220.
- [386] S. Yildirim, S. A. Akalin, S. Oguzlar, M. Zeyrek Ongun, C. Ozer, M. Erol. Comparison of Structural and Optical Properties of CeO_2 and $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}$ Nanoparticles Synthesized via Sol–Gel and Flame Spray Pyrolysis Methods. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2019**; *30*; 13749–13756.
- [387] Y. Tang, E. C. Tehan, Z. Tao, F. V. Bright. Sol-Gel-Derived Sensor Materials That Yield Linear Calibration Plots, High Sensitivity, and Long-Term Stability. *Anal. Chem.* **2003**; *75*; 2407–2413.
- [388] C.-J. Lim, J.-W. Park. Luminescent Oxygen-Sensing Films with Improved Sensitivity Based on Light Scattering by TiO_2 Particles. *Sensors Actuators B Chem.* **2017**; *253*; 934–941.
- [389] V. I. Parvulescu, C. Tiseanu. Local Structure in CeO_2 and $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ Nanoparticles Probed by Eu Luminescence. *Catal. Today* **2015**; *253*; 33–39.
- [390] J. Kašpar, P. Fornasiero, N. Hickey. Automotive Catalytic Converters: Current Status and Some Perspectives. *Catal. Today* **2003**; *77*; 419–449.
- [391] A. Gupta, S. Das, C. J. Neal, S. Seal. Controlling the Surface Chemistry of Cerium Oxide Nanoparticles for Biological Applications. *J. Mater. Chem. B* **2016**; *4*; 3195–3202.
- [392] S. Fujihara, Y. Takano, M. Kitsuda. Microstructural Aspects of the $\text{CePO}_4:\text{Tb}^{3+}$ Phosphor for Luminescence Sensing. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **2015**; *12*; 411–417.
- [393] G. Chen, H. Zhao, F. Rosei, D. Ma. Effect of Redox Reaction Products on the Luminescence Switching Behavior in $\text{CePO}_4:\text{Tb}$ Nanorods. *J. Phys. Chem. C* **2013**; *117*; 10031–10038.
- [394] C. Lv, W. Di, Z. Liu, K. Zheng, W. Qin. Luminescent $\text{CePO}_4:\text{Tb}$ Colloids for H_2O_2 and Glucose Sensing. *Analyst* **2014**; *139*; 4547–4555.
- [395] J. Lin, G. Yao, Y. Dong, B. Park, M. Su. Does Ce^{4+} Play a Role in the Luminescence of $\text{LaPO}_4:\text{Ce}$? *J. Alloys Compd.* **1995**; *225*; 124–128.
- [396] W. Di, X. Zhao, Z. Nie, X. Wang, S. Lu, H. Zhao, X. Ren. Heat-Treatment-Induced Luminescence Degradation in Tb^{3+} -Doped CePO_4 Nanorods. *J. Lumin.* **2010**; *130*; 728–732.
- [397] H. Ebdorff-Heidepriem, D. Ehrt. Formation and UV Absorption of Cerium, Europium and Terbium Ions in Different Valencies in Glasses. *Opt. Mater. (Amst.)* **2000**; *15*; 7–25.
- [398] A. M. Efimov, A. I. Ignat'ev, N. V. Nikonorov, E. S. Postnikov. Spectral Components That Form UV Absorption Spectrum of Ce^{3+} and Ce(IV) Valence States in Matrix of Photothermorefractive Glasses. *Opt. Spectrosc.* **2011**; *111*; 426–433.
- [399] M. Kitsuda, S. Fujihara. Quantitative Luminescence Switching in $\text{CePO}_4:\text{Tb}$ by Redox Reactions. *J. Phys. Chem. C* **2011**; *115*; 8808–8815.
- [400] A. Mesbah, N. Clavier, E. Elkaim, S. Szenknect, N. Dacheux. In Pursuit of the Rhabdophane Crystal

-
- Structure: From the Hydrated Monoclinic $\text{LnPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$ to the Hexagonal LnPO_4 (Ln = Nd, Sm, Gd, Eu and Dy). *J. Solid State Chem.* **2017**; 249; 221–227.
- [401] X. Zhang, Y. Huang, M. Gong. Dual-Emitting Ce^{3+} , Tb^{3+} Co-Doped LaOBr Phosphor: Luminescence, Energy Transfer and Ratiometric Temperature Sensing. *Chem. Eng. J.* **2017**; 307; 291–299.
- [402] A. Herrmann, H. A. Othman, A. A. Assadi, M. Tiegel, S. Kuhn, C. Rüssel. Spectroscopic Properties of Cerium-Doped Aluminosilicate Glasses. *Opt. Mater. Express* **2015**; 5; 720.
- [403] K. Riwozki, H. Meysamy, H. Schnablegger, A. Kornowski, M. Haase. Liquid-Phase Synthesis of Colloids and Redispersible Powders of Strongly Luminescing $\text{LaPO}_4\text{:Ce,Tb}$ Nanocrystals. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**; 40; 573–576.
- [404] V. Buissette, M. Moreau, T. Gacoin, J. P. Boilot. Luminescent Core/Shell Nanoparticles with a Rhabdophane $\text{LnPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ Structure: Stabilization of Ce^{3+} -Doped Compositions. *Adv. Funct. Mater.* **2006**; 16; 351–355.

Anhang

Einwaagen für die Synthesen der festen Lösungen von Ce_2O_3 und Ln_2O_3

Tabelle 43: Einwaagen der Oxide für die Synthesen der festen Lösungen von Ce_2O_3 und Ln_2O_3

Probe	Ln	$m(Ce_2O_3) / g$	$m(Ln_2O_3) / g$	Probe	Ln	$m(Ce_2O_3) / g$	$m(Ln_2O_3) / g$
$Ce_{0,95}Pr_{0,05}O_{1,5}$	Pr	0,2374	0,0126	$Ce_{0,95}Gd_{0,05}O_{1,5}$	Gd	0,2363	0,0137
$Ce_{0,90}Pr_{0,10}O_{1,5}$	Pr	0,2249	0,0251	$Ce_{0,90}Gd_{0,10}O_{1,5}$	Gd	0,2227	0,0273
$Ce_{0,85}Pr_{0,15}O_{1,5}$	Pr	0,2123	0,0377	$Ce_{0,85}Gd_{0,15}O_{1,5}$	Gd	0,2092	0,0408
$Ce_{0,80}Pr_{0,20}O_{1,5}$	Pr	0,1998	0,0502	$Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,5}$	Gd	0,1959	0,0541
$Ce_{0,75}Pr_{0,25}O_{1,5}$	Pr	0,1873	0,0627	$Ce_{0,75}Gd_{0,25}O_{1,5}$	Gd	0,1827	0,0673
$Ce_{0,70}Pr_{0,30}O_{1,5}$	Pr	0,1747	0,0753	$Ce_{0,70}Gd_{0,30}O_{1,6}$	Gd	0,1697	0,0803
$Ce_{0,65}Pr_{0,35}O_{1,5}$	Pr	0,1622	0,0878	$Ce_{0,65}Gd_{0,35}O_{1,6}$	Gd	0,1568	0,0932
$Ce_{0,60}Pr_{0,40}O_{1,5}$	Pr	0,1497	0,1003	$Ce_{0,60}Gd_{0,40}O_{1,6}$	Gd	0,1440	0,1060
$Ce_{0,55}Pr_{0,45}O_{1,5}$	Pr	0,1372	0,1128	$Ce_{0,55}Gd_{0,45}O_{1,6}$	Gd	0,1313	0,1187
$Ce_{0,50}Pr_{0,50}O_{1,5}$	Pr	0,1247	0,1253	$Ce_{0,50}Gd_{0,50}O_{1,6}$	Gd	0,1188	0,1312
$Ce_{0,45}Pr_{0,55}O_{1,5}$	Pr	0,1122	0,1378	$Ce_{0,45}Gd_{0,55}O_{1,7}$	Gd	0,1064	0,1436
$Ce_{0,40}Pr_{0,60}O_{1,5}$	Pr	0,0997	0,1503	$Ce_{0,40}Gd_{0,60}O_{1,7}$	Gd	0,0941	0,1559
$Ce_{0,35}Pr_{0,65}O_{1,5}$	Pr	0,0872	0,1628	$Ce_{0,35}Gd_{0,65}O_{1,7}$	Gd	0,0819	0,1681
$Ce_{0,30}Pr_{0,70}O_{1,5}$	Pr	0,0747	0,1753	$Ce_{0,30}Gd_{0,70}O_{1,7}$	Gd	0,0699	0,1801
$Ce_{0,25}Pr_{0,75}O_{1,5}$	Pr	0,0623	0,1877	$Ce_{0,25}Gd_{0,75}O_{1,7}$	Gd	0,0580	0,1920
$Ce_{0,20}Pr_{0,80}O_{1,5}$	Pr	0,0498	0,2002	$Ce_{0,20}Gd_{0,80}O_{1,7}$	Gd	0,0461	0,2039
$Ce_{0,15}Pr_{0,85}O_{1,5}$	Pr	0,0373	0,2127	$Ce_{0,15}Gd_{0,85}O_{1,7}$	Gd	0,0344	0,2156
$Ce_{0,10}Pr_{0,90}O_{1,5}$	Pr	0,0249	0,2251	$Ce_{0,10}Gd_{0,90}O_{1,7}$	Gd	0,0229	0,2271
$Ce_{0,05}Pr_{0,95}O_{1,5}$	Pr	0,0124	0,2376	$Ce_{0,05}Gd_{0,95}O_{1,7}$	Gd	0,0114	0,2386
$Ce_{0,95}Nd_{0,05}O_{1,5}$	Nd	0,2372	0,0128	$Ce_{0,95}Tb_{0,05}O_{1,5}$	Tb	0,2361	0,0139
$Ce_{0,90}Nd_{0,10}O_{1,5}$	Nd	0,2244	0,0256	$Ce_{0,90}Tb_{0,10}O_{1,5}$	Tb	0,2225	0,0276
$Ce_{0,85}Nd_{0,15}O_{1,5}$	Nd	0,2117	0,0383	$Ce_{0,85}Tb_{0,15}O_{1,5}$	Tb	0,2089	0,0411
$Ce_{0,80}Nd_{0,20}O_{1,5}$	Nd	0,1990	0,0510	$Ce_{0,80}Tb_{0,20}O_{1,5}$	Tb	0,1955	0,0545
$Ce_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,5}$	Nd	0,1863	0,0637	$Ce_{0,75}Tb_{0,25}O_{1,5}$	Tb	0,1823	0,0677
$Ce_{0,70}Nd_{0,30}O_{1,5}$	Nd	0,1737	0,0763	$Ce_{0,70}Tb_{0,30}O_{1,5}$	Tb	0,1692	0,0808
$Ce_{0,65}Nd_{0,35}O_{1,5}$	Nd	0,1611	0,0889	$Ce_{0,65}Tb_{0,35}O_{1,5}$	Tb	0,1562	0,0938
$Ce_{0,60}Nd_{0,40}O_{1,5}$	Nd	0,1485	0,1015	$Ce_{0,60}Tb_{0,40}O_{1,5}$	Tb	0,1434	0,1066
$Ce_{0,55}Nd_{0,45}O_{1,5}$	Nd	0,1360	0,1140	$Ce_{0,55}Tb_{0,45}O_{1,5}$	Tb	0,1308	0,1192
$Ce_{0,50}Nd_{0,50}O_{1,5}$	Nd	0,1235	0,1266	$Ce_{0,50}Tb_{0,50}O_{1,5}$	Tb	0,1182	0,1318
$Ce_{0,45}Nd_{0,55}O_{1,5}$	Nd	0,1110	0,1390	$Ce_{0,45}Tb_{0,55}O_{1,5}$	Tb	0,1058	0,1442
$Ce_{0,40}Nd_{0,60}O_{1,5}$	Nd	0,0985	0,1515	$Ce_{0,40}Tb_{0,60}O_{1,5}$	Tb	0,0936	0,1564
$Ce_{0,35}Nd_{0,65}O_{1,5}$	Nd	0,0861	0,1639	$Ce_{0,35}Tb_{0,65}O_{1,5}$	Tb	0,0814	0,1686
$Ce_{0,30}Nd_{0,70}O_{1,5}$	Nd	0,0737	0,1763	$Ce_{0,30}Tb_{0,70}O_{1,5}$	Tb	0,0694	0,1806
$Ce_{0,25}Nd_{0,75}O_{1,5}$	Nd	0,0613	0,1887	$Ce_{0,25}Tb_{0,75}O_{1,5}$	Tb	0,0576	0,1924
$Ce_{0,20}Nd_{0,80}O_{1,5}$	Nd	0,0490	0,2010	$Ce_{0,20}Tb_{0,80}O_{1,5}$	Tb	0,0458	0,2042
$Ce_{0,15}Nd_{0,85}O_{1,5}$	Nd	0,0367	0,2133	$Ce_{0,15}Tb_{0,85}O_{1,5}$	Tb	0,0342	0,2158
$Ce_{0,10}Nd_{0,90}O_{1,5}$	Nd	0,0244	0,2256	$Ce_{0,10}Tb_{0,90}O_{1,5}$	Tb	0,0227	0,2273
$Ce_{0,05}Nd_{0,95}O_{1,5}$	Nd	0,0122	0,2378	$Ce_{0,05}Tb_{0,95}O_{1,5}$	Tb	0,0113	0,2387

Probe	Ln	$m(\text{Ce}_2\text{O}_3) / \text{g}$	$m(\text{Ln}_2\text{O}_3) / \text{g}$
Ce _{0,95} Er _{0,05} O _{1,5}	Er	0,2356	0,0144
Ce _{0,90} Er _{0,10} O _{1,5}	Er	0,2213	0,0287
Ce _{0,85} Er _{0,15} O _{1,5}	Er	0,2074	0,0426
Ce _{0,80} Er _{0,20} O _{1,5}	Er	0,1936	0,0564
Ce _{0,75} Er _{0,25} O _{1,5}	Er	0,1801	0,0699
Ce _{0,70} Er _{0,30} O _{1,6}	Er	0,1667	0,0833
Ce _{0,65} Er _{0,35} O _{1,6}	Er	0,1536	0,0964
Ce _{0,60} Er _{0,40} O _{1,6}	Er	0,1407	0,1093
Ce _{0,55} Er _{0,45} O _{1,6}	Er	0,1280	0,1220
Ce _{0,50} Er _{0,50} O _{1,6}	Er	0,1155	0,1345
Ce _{0,45} Er _{0,55} O _{1,7}	Er	0,1031	0,1469
Ce _{0,40} Er _{0,60} O _{1,7}	Er	0,0910	0,1590
Ce _{0,35} Er _{0,65} O _{1,7}	Er	0,0790	0,1710
Ce _{0,30} Er _{0,70} O _{1,7}	Er	0,0672	0,1828
Ce _{0,25} Er _{0,75} O _{1,7}	Er	0,0556	0,1944
Ce _{0,20} Er _{0,80} O _{1,7}	Er	0,0442	0,2058
Ce _{0,15} Er _{0,85} O _{1,7}	Er	0,0329	0,2171
Ce _{0,10} Er _{0,90} O _{1,7}	Er	0,0218	0,2282
Ce _{0,05} Er _{0,95} O _{1,7}	Er	0,0108	0,2392
Ce _{0,95} Tm _{0,05} O _{1,5}	Tm	0,2354	0,0146
Ce _{0,90} Tm _{0,10} O _{1,5}	Tm	0,2211	0,0289
Ce _{0,85} Tm _{0,15} O _{1,5}	Tm	0,2070	0,0430
Ce _{0,80} Tm _{0,20} O _{1,5}	Tm	0,1932	0,0568
Ce _{0,75} Tm _{0,25} O _{1,5}	Tm	0,1796	0,0704
Ce _{0,70} Tm _{0,30} O _{1,5}	Tm	0,1662	0,0838
Ce _{0,65} Tm _{0,35} O _{1,5}	Tm	0,1531	0,0969
Ce _{0,60} Tm _{0,40} O _{1,5}	Tm	0,1402	0,1098
Ce _{0,55} Tm _{0,45} O _{1,5}	Tm	0,1274	0,1226
Ce _{0,50} Tm _{0,50} O _{1,5}	Tm	0,1149	0,1351
Ce _{0,45} Tm _{0,55} O _{1,5}	Tm	0,1026	0,1474
Ce _{0,40} Tm _{0,60} O _{1,5}	Tm	0,0905	0,1595
Ce _{0,35} Tm _{0,65} O _{1,5}	Tm	0,0785	0,1715
Ce _{0,30} Tm _{0,70} O _{1,5}	Tm	0,0668	0,1832
Ce _{0,25} Tm _{0,75} O _{1,5}	Tm	0,0552	0,1948
Ce _{0,20} Tm _{0,80} O _{1,5}	Tm	0,0438	0,2062
Ce _{0,15} Tm _{0,85} O _{1,5}	Tm	0,0326	0,2174
Ce _{0,10} Tm _{0,90} O _{1,5}	Tm	0,0216	0,2284
Ce _{0,05} Tm _{0,95} O _{1,5}	Tm	0,0107	0,2393

Probe	Ln	$m(\text{Ce}_2\text{O}_3) / \text{g}$	$m(\text{Ln}_2\text{O}_3) / \text{g}$
Ce _{0,95} Sm _{0,05} O _{1,5}	Sm	0,2368	0,0132
Ce _{0,90} Sm _{0,10} O _{1,5}	Sm	0,2236	0,0264
Ce _{0,85} Sm _{0,15} O _{1,5}	Sm	0,2105	0,0395
Ce _{0,80} Sm _{0,20} O _{1,5}	Sm	0,1975	0,0525
Ce _{0,75} Sm _{0,25} O _{1,5}	Sm	0,1846	0,0654
Ce _{0,70} Sm _{0,30} O _{1,5}	Sm	0,1718	0,0782
Ce _{0,65} Sm _{0,35} O _{1,5}	Sm	0,1590	0,0910
Ce _{0,60} Sm _{0,40} O _{1,5}	Sm	0,1463	0,1037
Ce _{0,55} Sm _{0,45} O _{1,5}	Sm	0,1337	0,1163
Ce _{0,50} Sm _{0,50} O _{1,5}	Sm	0,1212	0,1288
Ce _{0,45} Sm _{0,55} O _{1,5}	Sm	0,1088	0,1412
Ce _{0,40} Sm _{0,60} O _{1,5}	Sm	0,0964	0,1536
Ce _{0,35} Sm _{0,65} O _{1,5}	Sm	0,0841	0,1659
Ce _{0,30} Sm _{0,70} O _{1,5}	Sm	0,0719	0,1781
Ce _{0,25} Sm _{0,75} O _{1,5}	Sm	0,0597	0,1903
Ce _{0,20} Sm _{0,80} O _{1,5}	Sm	0,0476	0,2024
Ce _{0,15} Sm _{0,85} O _{1,5}	Sm	0,0356	0,2144
Ce _{0,10} Sm _{0,90} O _{1,5}	Sm	0,0237	0,2263
Ce _{0,05} Sm _{0,95} O _{1,5}	Sm	0,0118	0,2382
Ce _{0,95} Eu _{0,05} O _{1,5}	Eu	0,2366	0,0134
Ce _{0,90} Eu _{0,10} O _{1,5}	Eu	0,2234	0,0266
Ce _{0,85} Eu _{0,15} O _{1,5}	Eu	0,2102	0,0398
Ce _{0,80} Eu _{0,20} O _{1,5}	Eu	0,1972	0,0528
Ce _{0,75} Eu _{0,25} O _{1,5}	Eu	0,1842	0,0658
Ce _{0,70} Eu _{0,30} O _{1,5}	Eu	0,1713	0,0787
Ce _{0,65} Eu _{0,35} O _{1,5}	Eu	0,1585	0,0915
Ce _{0,60} Eu _{0,40} O _{1,5}	Eu	0,1458	0,1042
Ce _{0,55} Eu _{0,45} O _{1,5}	Eu	0,1332	0,1168
Ce _{0,50} Eu _{0,50} O _{1,5}	Eu	0,1206	0,1294
Ce _{0,45} Eu _{0,55} O _{1,5}	Eu	0,1082	0,1418
Ce _{0,40} Eu _{0,60} O _{1,5}	Eu	0,0959	0,1542
Ce _{0,35} Eu _{0,65} O _{1,5}	Eu	0,0836	0,1664
Ce _{0,30} Eu _{0,70} O _{1,5}	Eu	0,0714	0,1786
Ce _{0,25} Eu _{0,75} O _{1,5}	Eu	0,0593	0,1907
Ce _{0,20} Eu _{0,80} O _{1,5}	Eu	0,0473	0,2027
Ce _{0,15} Eu _{0,85} O _{1,5}	Eu	0,0353	0,2147
Ce _{0,10} Eu _{0,90} O _{1,5}	Eu	0,0235	0,2265
Ce _{0,05} Eu _{0,95} O _{1,5}	Eu	0,0117	0,2383

Probe	Ln	$m(\text{Ce}_2\text{O}_3) / \text{g}$	$m(\text{Ln}_2\text{O}_3) / \text{g}$
Ce _{0,95} Dy _{0,05} O _{1,5}	Dy	0,2359	0,0141
Ce _{0,90} Dy _{0,10} O _{1,5}	Dy	0,2220	0,0280
Ce _{0,85} Dy _{0,15} O _{1,5}	Dy	0,2082	0,0418
Ce _{0,80} Dy _{0,20} O _{1,5}	Dy	0,1947	0,0553
Ce _{0,75} Dy _{0,25} O _{1,5}	Dy	0,1813	0,0687
Ce _{0,70} Dy _{0,30} O _{1,6}	Dy	0,1681	0,0819
Ce _{0,65} Dy _{0,35} O _{1,6}	Dy	0,1551	0,0949
Ce _{0,60} Dy _{0,40} O _{1,6}	Dy	0,1422	0,1078
Ce _{0,55} Dy _{0,45} O _{1,6}	Dy	0,1296	0,1205
Ce _{0,50} Dy _{0,50} O _{1,6}	Dy	0,1170	0,1330
Ce _{0,45} Dy _{0,55} O _{1,7}	Dy	0,1047	0,1454
Ce _{0,40} Dy _{0,60} O _{1,7}	Dy	0,0924	0,1576
Ce _{0,35} Dy _{0,65} O _{1,7}	Dy	0,0804	0,1696
Ce _{0,30} Dy _{0,70} O _{1,7}	Dy	0,0685	0,1815
Ce _{0,25} Dy _{0,75} O _{1,7}	Dy	0,0567	0,1933
Ce _{0,20} Dy _{0,80} O _{1,7}	Dy	0,0451	0,2049
Ce _{0,15} Dy _{0,85} O _{1,7}	Dy	0,0336	0,2164
Ce _{0,10} Dy _{0,90} O _{1,7}	Dy	0,0223	0,2277
Ce _{0,05} Dy _{0,95} O _{1,7}	Dy	0,0111	0,2389
Ce _{0,95} Ho _{0,05} O _{1,5}	Ho	0,2357	0,0143
Ce _{0,90} Ho _{0,10} O _{1,5}	Ho	0,2217	0,0284
Ce _{0,85} Ho _{0,15} O _{1,5}	Ho	0,2078	0,0422
Ce _{0,80} Ho _{0,20} O _{1,5}	Ho	0,1941	0,0559
Ce _{0,75} Ho _{0,25} O _{1,5}	Ho	0,1807	0,0693
Ce _{0,70} Ho _{0,30} O _{1,5}	Ho	0,1674	0,0826
Ce _{0,65} Ho _{0,35} O _{1,5}	Ho	0,1543	0,0957
Ce _{0,60} Ho _{0,40} O _{1,5}	Ho	0,1414	0,1086
Ce _{0,55} Ho _{0,45} O _{1,5}	Ho	0,1287	0,1213
Ce _{0,50} Ho _{0,50} O _{1,5}	Ho	0,1162	0,1338
Ce _{0,45} Ho _{0,55} O _{1,5}	Ho	0,1039	0,1461
Ce _{0,40} Ho _{0,60} O _{1,5}	Ho	0,0917	0,1583
Ce _{0,35} Ho _{0,65} O _{1,5}	Ho	0,0797	0,1703
Ce _{0,30} Ho _{0,70} O _{1,5}	Ho	0,0678	0,1822
Ce _{0,25} Ho _{0,75} O _{1,5}	Ho	0,0561	0,1939
Ce _{0,20} Ho _{0,80} O _{1,5}	Ho	0,0446	0,2054
Ce _{0,15} Ho _{0,85} O _{1,5}	Ho	0,0332	0,2168
Ce _{0,10} Ho _{0,90} O _{1,5}	Ho	0,0220	0,2280
Ce _{0,05} Ho _{0,95} O _{1,5}	Ho	0,0109	0,2391

Probe	Ln	$m(\text{Ce}_2\text{O}_3) / \text{g}$	$m(\text{Ln}_2\text{O}_3) / \text{g}$
Ce _{0,95} Tm _{0,05} O _{1,5}	Tm	0,2351	0,0149
Ce _{0,90} Tm _{0,10} O _{1,5}	Tm	0,2206	0,0294
Ce _{0,85} Tm _{0,15} O _{1,5}	Tm	0,2063	0,0437
Ce _{0,80} Tm _{0,20} O _{1,5}	Tm	0,1923	0,0577
Ce _{0,75} Tm _{0,25} O _{1,5}	Tm	0,1785	0,0715
Ce _{0,70} Tm _{0,30} O _{1,5}	Tm	0,1651	0,0849
Ce _{0,65} Tm _{0,35} O _{1,5}	Tm	0,1518	0,0982
Ce _{0,60} Tm _{0,40} O _{1,5}	Tm	0,1389	0,1111
Ce _{0,55} Tm _{0,45} O _{1,5}	Tm	0,1261	0,1239
Ce _{0,50} Tm _{0,50} O _{1,5}	Tm	0,1136	0,1364
Ce _{0,45} Tm _{0,55} O _{1,5}	Tm	0,1013	0,1487
Ce _{0,40} Tm _{0,60} O _{1,5}	Tm	0,0893	0,1607
Ce _{0,35} Tm _{0,65} O _{1,5}	Tm	0,0774	0,1726
Ce _{0,30} Tm _{0,70} O _{1,5}	Tm	0,0658	0,1842
Ce _{0,25} Tm _{0,75} O _{1,5}	Tm	0,0543	0,1957
Ce _{0,20} Tm _{0,80} O _{1,5}	Tm	0,0431	0,2069
Ce _{0,15} Tm _{0,85} O _{1,5}	Tm	0,0320	0,2180
Ce _{0,10} Tm _{0,90} O _{1,5}	Tm	0,0212	0,2288
Ce _{0,05} Tm _{0,95} O _{1,5}	Tm	0,0105	0,2395
Ce _{0,95} Lu _{0,05} O _{1,5}	Lu	0,2350	0,0150
Ce _{0,90} Lu _{0,10} O _{1,5}	Lu	0,2203	0,0297
Ce _{0,85} Lu _{0,15} O _{1,5}	Lu	0,2059	0,0441
Ce _{0,80} Lu _{0,20} O _{1,5}	Lu	0,1919	0,0581
Ce _{0,75} Lu _{0,25} O _{1,5}	Lu	0,1780	0,0720
Ce _{0,70} Lu _{0,30} O _{1,5}	Lu	0,1645	0,0855
Ce _{0,65} Lu _{0,35} O _{1,5}	Lu	0,1513	0,0987
Ce _{0,60} Lu _{0,40} O _{1,5}	Lu	0,1383	0,1117
Ce _{0,55} Lu _{0,45} O _{1,5}	Lu	0,1255	0,1245
Ce _{0,50} Lu _{0,50} O _{1,5}	Lu	0,1130	0,1370
Ce _{0,45} Lu _{0,55} O _{1,5}	Lu	0,1007	0,1493
Ce _{0,40} Lu _{0,60} O _{1,5}	Lu	0,0887	0,1613
Ce _{0,35} Lu _{0,65} O _{1,5}	Lu	0,0769	0,1731
Ce _{0,30} Lu _{0,70} O _{1,5}	Lu	0,0653	0,1847
Ce _{0,25} Lu _{0,75} O _{1,5}	Lu	0,0539	0,1961
Ce _{0,20} Lu _{0,80} O _{1,5}	Lu	0,0427	0,2073
Ce _{0,15} Lu _{0,85} O _{1,5}	Lu	0,0318	0,2182
Ce _{0,10} Lu _{0,90} O _{1,5}	Lu	0,0210	0,2290
Ce _{0,05} Lu _{0,95} O _{1,5}	Lu	0,0104	0,2396

Gitterparameter der HT-Diffraktometrie bei der Umsetzung von CeO₂ mit Cer

Tabelle 44: Gitterparameter der bei der Reaktion von CeO₂ und Cer während der HT-Diffraktometrie entstandenen Phasen.

T / °C	CeO ₂	Ce	δ -CeO _{2-δ}						C-Ce ₂ O ₃	A-Ce ₂ O ₃	
	a / Å	a / Å	a / Å	b / Å	c / Å	α / °	β / °	α / °	a / Å	a / Å	c / Å
50	5,1707(3)	5,4227(1)									
100	5,1721(3)	5,4250(1)									
200	5,1777(3)	5,4304(1)	6,757(12)	10,406(17)	6,915(10)	90,6(2)	99,8(2)	95,6(2)			
300	5,1822(3)	5,4366(1)	6,763(6)	10,301(8)	6,729(5)	89,4(1)	99,6(1)	96,2(1)			
400	5,1883(3)	5,4447(1)	6,789(18)	10,360(37)	6,775(17)	90,0(4)	99,6(4)	96,2(5)	3,9282(26)	6,087(6)	
450	5,1915(4)	5,4486(2)	6,783(2)	10,391(3)	6,771(3)	89,8(1)	99,5(4)	96,1(1)	3,9201(15)	6,111(4)	
500	5,1953(5)		6,812(1)	10,383(1)	6,803(1)	90,2(1)	100,0(1)	96,3(1)	11,2129(12)	3,9165(10)	6,125(3)
550	5,2031(9)		6,825(2)	10,429(2)	6,828(2)	90,1(1)	100,1(1)	96,3(1)	11,2249(7)	3,9220(7)	6,125(2)
600	5,2103(17)								11,2532(8)	3,9252(5)	6,134(1)
650									11,2807(3)	3,9255(4)	6,138(2)
700									11,3038(4)	3,9274(3)	6,145(1)
750									11,3190(6)	3,9283(2)	6,151(1)
800									11,3315(9)	3,9298(1)	6,157(1)

Röntgenpulverdaten und Gitterparameter zu den festen Lösungen von Ce₂O₃ mit Ln₂O₃ (mit Ln = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)

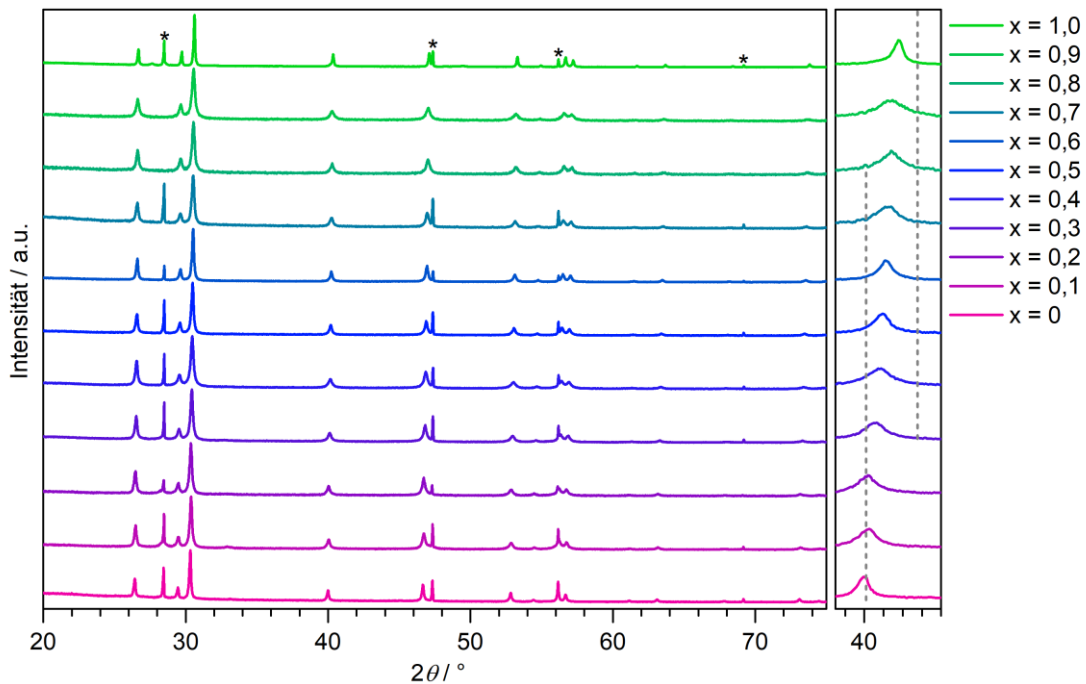


Abbildung 111: Diffraktogramme der Produkte der Substitutionsreihe (1-x)Ce₂O₃-xPr₂O₃ mit unterschiedlichem Neodymium-Gehalt (Reflexe von Si sind mit „*“ gekennzeichnet).

Tabelle 45: Gitterparameter der Produkte der Substitutionsreihe $(1-x)\text{Ce}_2\text{O}_3-x\text{Pr}_2\text{O}_3$.

x	A-(Ce,Pr) ₂ O ₃	
	a / Å	c / Å
0	3,8926(4)	6,0631(7)
0,1	3,8872(1)	6,0592(2)
0,2	3,8848(1)	6,0548(3)
0,3	3,8801(1)	6,0480(2)
0,4	3,8785(1)	6,0454(3)
0,5	3,8754(1)	6,0392(2)
0,6	3,8724(1)	6,0344(1)
0,7	3,8699(1)	6,0308(3)
0,8	3,8658(1)	6,0259(2)
0,9	3,8611(1)	6,0174(2)
1	3,8592(1)	6,0138(1)

Tabelle 46: Gitterparameter der Produkte der Substitutionsreihe $(1-x)\text{Ce}_2\text{O}_3-x\text{Nd}_2\text{O}_3$.

x	A-(Ce,Nd) ₂ O ₃	
	a / Å	c / Å
0	3,8926(4)	6,0631(7)
0,1	3,8853(1)	6,0589(3)
0,2	3,8781(1)	6,0483(2)
0,3	3,8729(1)	6,0450(2)
0,4	3,8670(1)	6,0393(2)
0,5	3,8604(1)	6,0318(2)
0,6	3,8527(1)	6,0227(2)
0,7	3,8484(1)	3,0179(2)
0,8	3,8430(1)	6,0130(2)
0,9	3,8352(1)	6,0031(2)
1	3,8286(1)	5,9950(1)

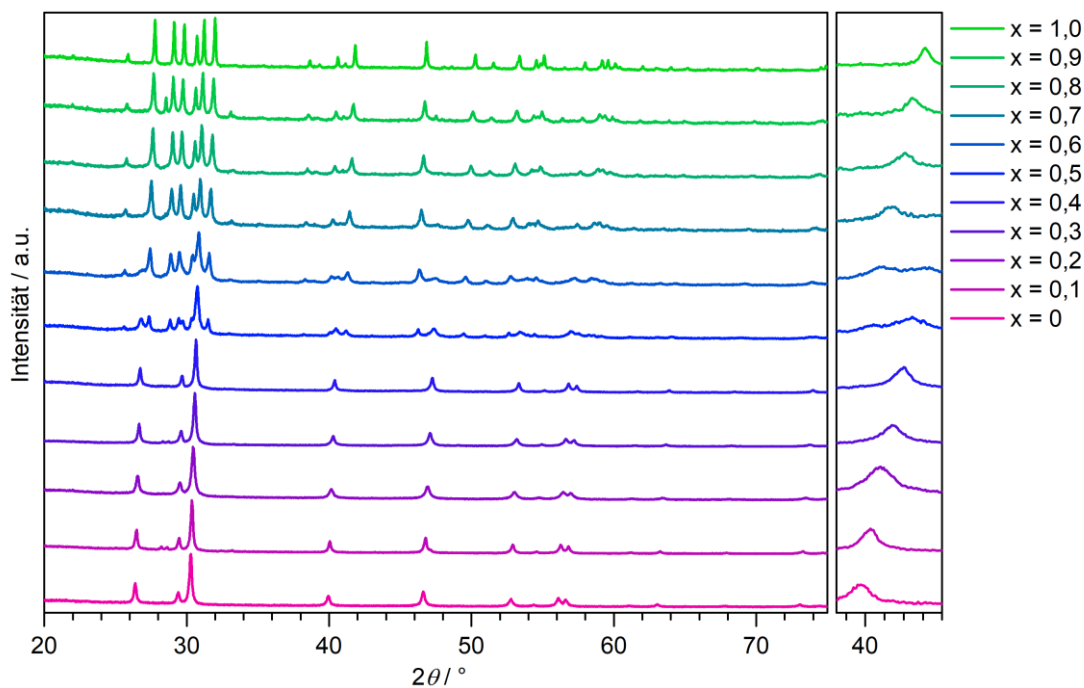


Abbildung 112: Diffraktogramme der Produkte der Substitutionsreihe $(1-x)\text{Ce}_2\text{O}_3-x\text{Sm}_2\text{O}_3$ mit unterschiedlichem Samarium-Gehalt.

Tabelle 47: Gitterparameter der Produkte der Substitutionsreihe $(1-x)\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-}x\text{Sm}_2\text{O}_3$.

x	A-(Ce,Sm) ₂ O ₃		B-(Ce,Sm) ₂ O ₃			
	a / Å	c / Å	a / Å	b / Å	c / Å	β / °
0	3,8926(4)	6,0631(7)	-	-	-	-
0,1	3,8786(2)	6,0489(3)	-	-	-	-
0,2	3,8680(2)	6,0392(4)	-	-	-	-
0,3	3,8555(2)	6,0258(3)	-	-	-	-
0,4	3,8422(2)	6,0083(3)	14,388(9)	3,7059(22)	8,9761(67)	100,30(9)
0,5	3,8345(5)	6,0042(8)	14,334(2)	3,6838(4)	8,9682(9)	100,25(1)
0,6	3,8249(5)	5,9957(12)	14,303(1)	3,6741(3)	8,9484(7)	100,24(1)
0,7	3,7985(10)	6,0052(52)	14,274(2)	3,6607(4)	8,9208(7)	100,19(1)
0,8	-	-	14,236(1)	3,6465(3)	8,8939(6)	100,14(1)
0,9	-	-	14,209(1)	3,6367(2)	8,8748(5)	100,09(1)
1	-	-	14,175(1)	8,6256(5)	8,8523(2)	100,02(1)

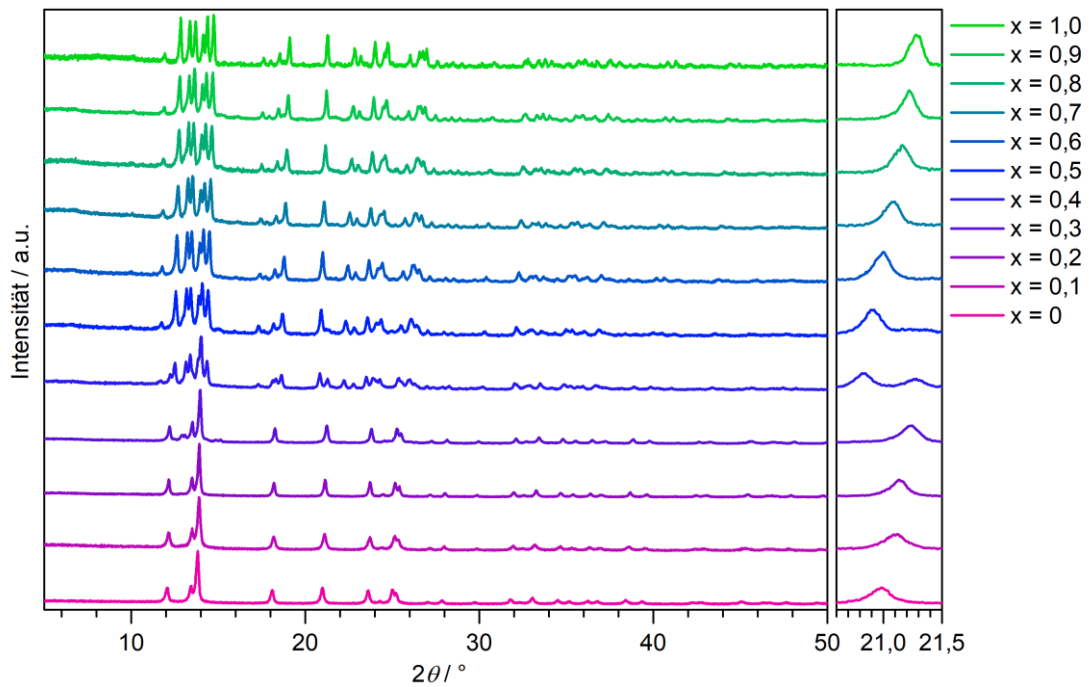


Abbildung 113: Diffraktogramme der Produkte der Substitutionsreihe $(1-x)\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-}x\text{Gd}_2\text{O}_3$ mit unterschiedlichem Gadolinium-Gehalt.

Tabelle 48: Gitterparameter der Produkte der Substitutionsreihe $(1-x)\text{Ce}_2\text{O}_3-x\text{Gd}_2\text{O}_3$.

x	A-(Ce,Gd) ₂ O ₃		B-(Ce,Gd) ₂ O ₃			
	a / Å	c / Å	a / Å	b / Å	c / Å	β / °
0	3,8926(4)	6,0631(7)	-	-	-	-
0,1	3,8795(8)	6,0568(14)	-	-	-	-
0,2	3,8664(1)	6,0387(2)	-	-	-	-
0,3	3,8474(5)	6,0190(8)	-	-	-	-
0,4	3,8388(3)	6,0054(6)	14,370(1)	3,6792(2)	8,9762(6)	100,35(7)
0,5	-	-	14,340(2)	3,6617(6)	8,9438(14)	100,37(1)
0,6	-	-	14,300(1)	3,6416(3)	8,9108(7)	100,33(1)
0,7	-	-	14,253(1)	3,6238(2)	8,8728(5)	100,29(1)
0,8	-	-	14,198(1)	3,6048(2)	8,8324(5)	100,21(1)
0,9	-	-	14,156(1)	3,5923(2)	8,8053(4)	100,15(1)
1	-	-	14,117(2)	3,5802(4)	8,7795(9)	100,04(1)

Tabelle 49: Gitterparameter der Produkte der Substitutionsreihe $(1-x)\text{Ce}_2\text{O}_3-x\text{Tb}_2\text{O}_3$.

x	A-(Ce,Tb) ₂ O ₃		B-(Ce,Tb) ₂ O ₃			
	a / Å	c / Å	a / Å	b / Å	c / Å	β / °
0	3,8926(4)	6,0631(7)	-	-	-	-
0,1	3,8713(2)	6,0414(3)	-	-	-	-
0,2	3,8557(1)	6,0261(2)	14,408(27)	3,7073(7)	9,0019(22)	100,55(2)
0,3	3,8435(4)	6,0116(10)	14,337(4)	3,6980(86)	8,9976(270)	100,50(1)
0,4	-	-	14,375(1)	3,6549(2)	8,9541(3)	100,53(1)
0,5	-	-	14,331(1)	3,6356(2)	8,9164(5)	100,51(1)
0,6	-	-	14,282(1)	3,6141(1)	8,8759(3)	100,48(1)
0,7	-	-	14,226(1)	3,5955(1)	8,8367(3)	100,40(1)
0,8	-	-	14,164(1)	3,5742(1)	8,7931(2)	100,34(1)
0,9	-	-	14,104(1)	3,5563(1)	8,7542(3)	100,22(1)
1	-	-	14,033(1)	3,5356(1)	8,7113(1)	100,08(1)

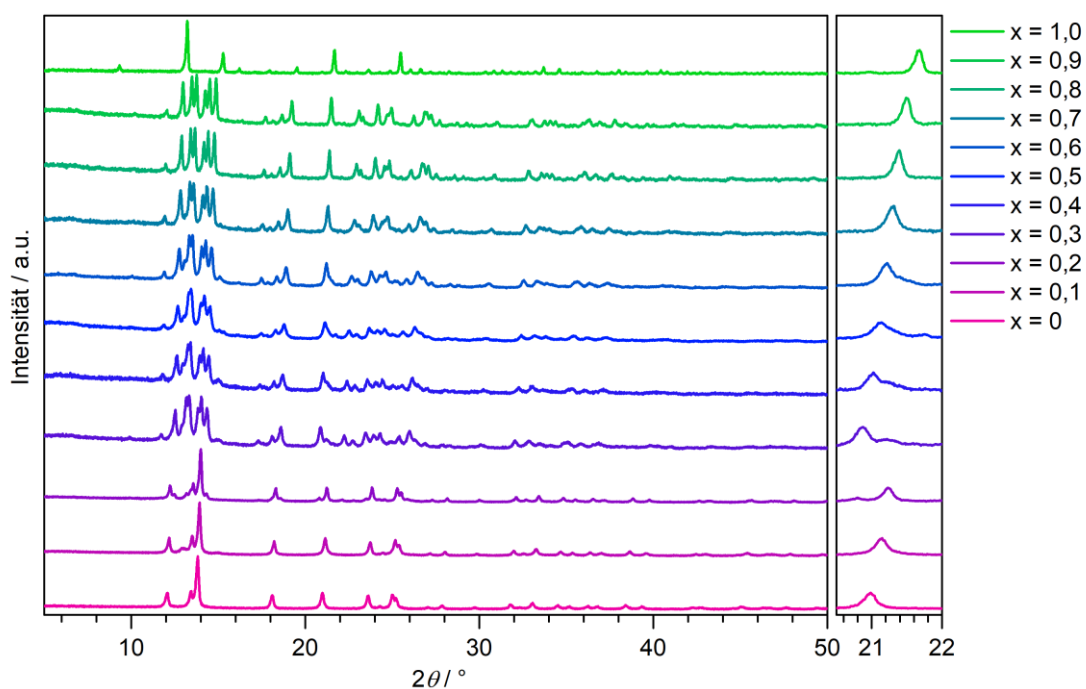


Abbildung 114: Diffraktogramme der Produkte der Substitutionsreihe $(1-x)\text{Ce}_2\text{O}_3-x\text{Dy}_2\text{O}_3$ mit unterschiedlichem Dysprosium-Gehalt.

Tabelle 50: Gitterparameter der Produkte der Substitutionsreihe $(1-x)\text{Ce}_2\text{O}_3-x\text{Dy}_2\text{O}_3$.

x	A-(Ce,Dy) ₂ O ₃		B-(Ce,Dy) ₂ O ₃				C-(Ce,Dy) ₂ O ₃
	a / Å	c / Å	a / Å	b / Å	c / Å	β / °	a / Å
0	3,8926(4)	6,0631(7)	-	-	-	-	-
0,1	3,8716(1)	6,0462(3)	-	-	-	-	-
0,2	3,8556(1)	6,0261(2)	14,408(3)	3,7073(7)	9,0019(22)	100,55(2)	-
0,3	3,8302(11)	6,0298(31)	14,395(2)	3,6776(4)	8,9864(9)	100,70(1)	-
0,4	-	-	14,327(2)	3,6529(4)	8,9363(11)	100,84(1)	-
0,5	-	-	14,260(2)	3,6336(4)	8,8949(10)	100,97(1)	-
0,6	-	-	14,233(1)	3,6055(2)	8,8495(6)	100,68(1)	-
0,7	-	-	14,177(1)	3,5824(2)	8,8079(5)	100,55(1)	-
0,8	-	-	14,112(1)	3,5632(2)	8,7641(5)	100,47(1)	-
0,9	-	-	14,417(1)	3,5428(2)	8,7179(4)	100,34(1)	-
1	-	-	-	-	-	-	10,6705(4)

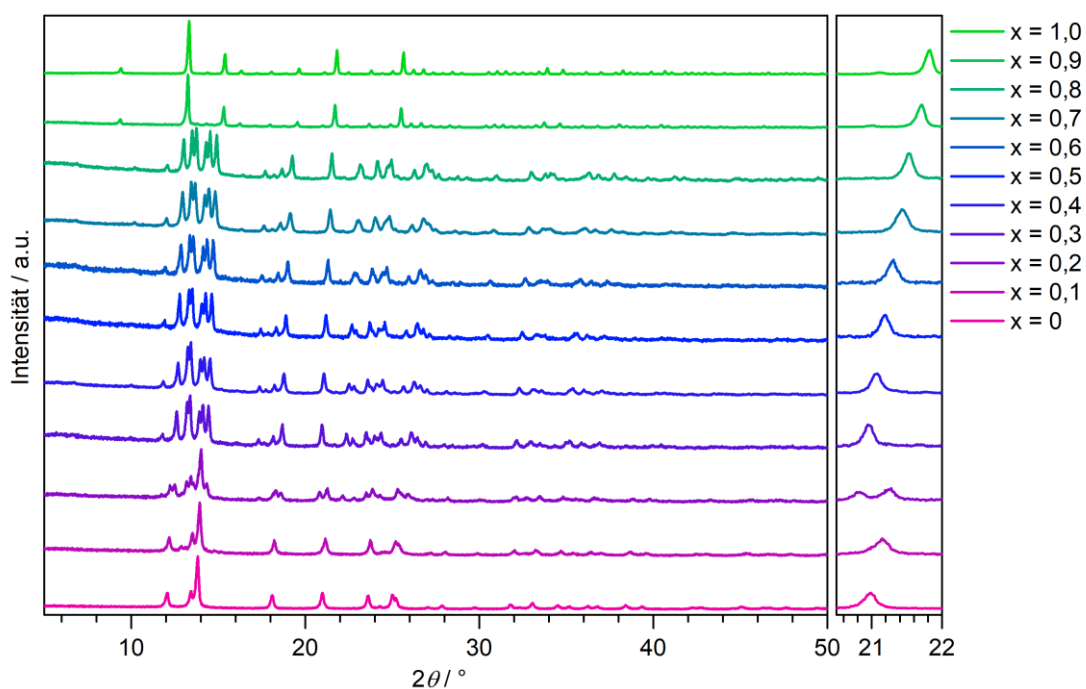


Abbildung 115: Diffraktogramme der Produkte der Substitutionsreihe $(1-x)\text{Ce}_2\text{O}_3-x\text{Ho}_2\text{O}_3$ mit unterschiedlichem Holmium-Gehalt.

Tabelle 51: Gitterparameter der Produkte der Substitutionsreihe $(1-x)\text{Ce}_2\text{O}_3-x\text{Ho}_2\text{O}_3$.

x	A-(Ce,Ho) ₂ O ₃		B-(Ce,Ho) ₂ O ₃				C-(Ce,Ho) ₂ O ₃
	a / Å	c / Å	a / Å	b / Å	c / Å	β / °	a / Å
0	3,8926(4)	6,0631(7)	-	-	-	-	-
0,1	3,8708(4)	6,0437(6)	-	-	-	-	-
0,2	3,8528(4)	6,0202(76)	14,381(2)	3,7017(6)	9,0093(13)	100,55(2)	-
0,3	-	-	14,415(1)	3,6624(3)	8,9711(8)	100,70(1)	-
0,4	-	-	14,370(1)	3,6367(3)	8,9280(7)	100,84(1)	-
0,5	-	-	14,309(1)	3,6118(3)	8,8753(7)	100,97(1)	-
0,6	-	-	14,240(2)	3,5872(3)	8,8252(9)	100,64(1)	-
0,7	-	-	14,159(1)	3,5623(2)	8,7690(6)	100,55(1)	-
0,8	-	-	14,094(1)	3,5414(2)	8,7225(4)	100,47(1)	-
0,9	-	-	13,999(8)	3,5305(18)	8,6868(50)	100,34(1)	10,6139(2)
1	-	-	-	-	-	-	10,6705(4)

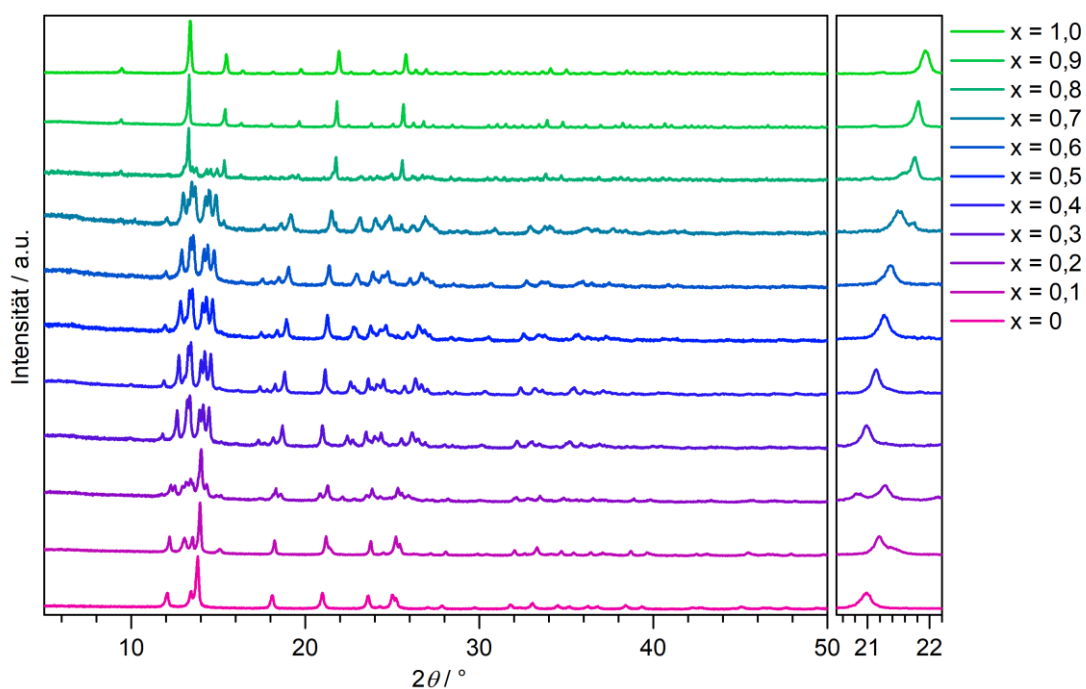


Abbildung 116: Diffraktogramme der Produkte der Substitutionsreihe $(1-x)\text{Ce}_2\text{O}_3-x\text{Er}_2\text{O}_3$ mit unterschiedlichem Erbium-Gehalt.

Tabelle 52: Gitterparameter der Produkte der Substitutionsreihe $(1-x)\text{Ce}_2\text{O}_3-x\text{Er}_2\text{O}_3$.

x	A-(Ce,Er) ₂ O ₃		B-(Ce,Er) ₂ O ₃				C-(Ce,Er) ₂ O ₃
	a / Å	c / Å	a / Å	b / Å	c / Å	β / °	a / Å
0	3,8926(4)	6,0631(7)	-	-	-	-	-
0,1	3,8662(2)	6,0442(3)	-	-	-	-	-
0,2	3,8506(4)	6,0233(10)	14,375(1)	3,6979(3)	8,9989(8)	100,00(1)	-
0,3	-	-	14,427(2)	3,6563(3)	8,9686(8)	100,51(1)	-
0,4	-	-	14,361(1)	3,6252(1)	8,9107(3)	100,89(1)	-
0,5	-	-	14,298(1)	3,5977(2)	8,8552(6)	100,86(1)	-
0,6	-	-	14,235(3)	3,5748(8)	8,8075(7)	100,76(1)	-
0,7	-	-	14,147(2)	3,5459(4)	8,7431(9)	100,68(1)	10,6590(10)
0,8	-	-	14,107(3)	3,5321(6)	8,7132(15)	100,58(2)	10,6489(6)
0,9	-	-	-	-	-	-	10,6199(2)
1	-	-	-	-	-	-	10,5584(4)

Tabelle 53: Gitterparameter der Produkte der Substitutionsreihe $(1-x)\text{Ce}_2\text{O}_3-x\text{Tm}_2\text{O}_3$.

x	A-(Ce,Tm) ₂ O ₃		B-(Ce,Tm) ₂ O ₃				C-(Ce,Tm) ₂ O ₃
	a / Å	c / Å	a / Å	b / Å	c / Å	β / °	a / Å
0	3,8926(4)	6,0631(7)	-	-	-	-	-
0,1	3,8791(1)	6,0518(2)	-	-	-	-	-
0,2	3,8326(9)	6,0404(14)	14,439(2)	3,6804(4)	8,9919(7)	100,76(1)	-
0,3	-	-	14,411(8)	3,6450(2)	8,9469(5)	100,92(1)	-
0,4	-	-	14,344(1)	3,6136(2)	8,8864(4)	100,94(1)	-
0,5	-	-	14,279(1)	3,5855(2)	8,8308(4)	100,92(1)	-
0,6	-	-	14,211(1)	3,5595(2)	8,7767(4)	100,86(1)	-
0,7	-	-	14,218(1)	3,5611(1)	8,7806(2)	100,85(1)	10,6025(2)
0,8	-	-	14,193(1)	3,5594(3)	8,7730(7)	100,83(1)	10,5959(1)
0,9	-	-	-	-	-	-	10,5582(1)
1	-	-	-	-	-	-	10,4864(1)

Tabelle 54: Gitterparameter der Produkte der Substitutionsreihe $(1-x)\text{Ce}_2\text{O}_3-x\text{Yb}_2\text{O}_3$.

x	A-(Ce,Yb) ₂ O ₃		B-(Ce,Yb) ₂ O ₃				CeYbO ₃			C-(Ce,Yb) ₂ O ₃
	a / Å	c / Å	a / Å	b / Å	c / Å	β / °	a / Å	b / Å	c / Å	a / Å
0	3,8926(4)	6,0631(7)	-	-	-	-	-	-	-	-
0,1	3,8691(3)	6,0400(4)	-	-	-	-	-	-	-	-
0,2	3,8460(4)	6,0279(6)	14,376(1)	3,6997(6)	9,0025(13)	100,55(1)	-	-	-	-
0,3	-	-	14,400(1)	3,6486(3)	8,9519(6)	101,05(1)	-	-	-	-
0,4	-	-	14,378(4)	3,6728(10)	8,9541(30)	101,31(1)	6,006(1)	8,3805(6)	5,8139(4)	-
0,5	-	-	-	-	-	-	6,007(1)	8,3774(7)	5,8066(5)	-
0,6	-	-	-	-	-	-	5,991(1)	8,3647(3)	5,7846(2)	10,5537(4)
0,7	-	-	-	-	-	-	5,990(1)	8,3646(7)	5,7909(5)	10,5431(2)
0,8	-	-	-	-	-	-	5,982(1)	8,3597(11)	5,7810(8)	10,5346(11)
0,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10,5539(2)
1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10,4386(3)

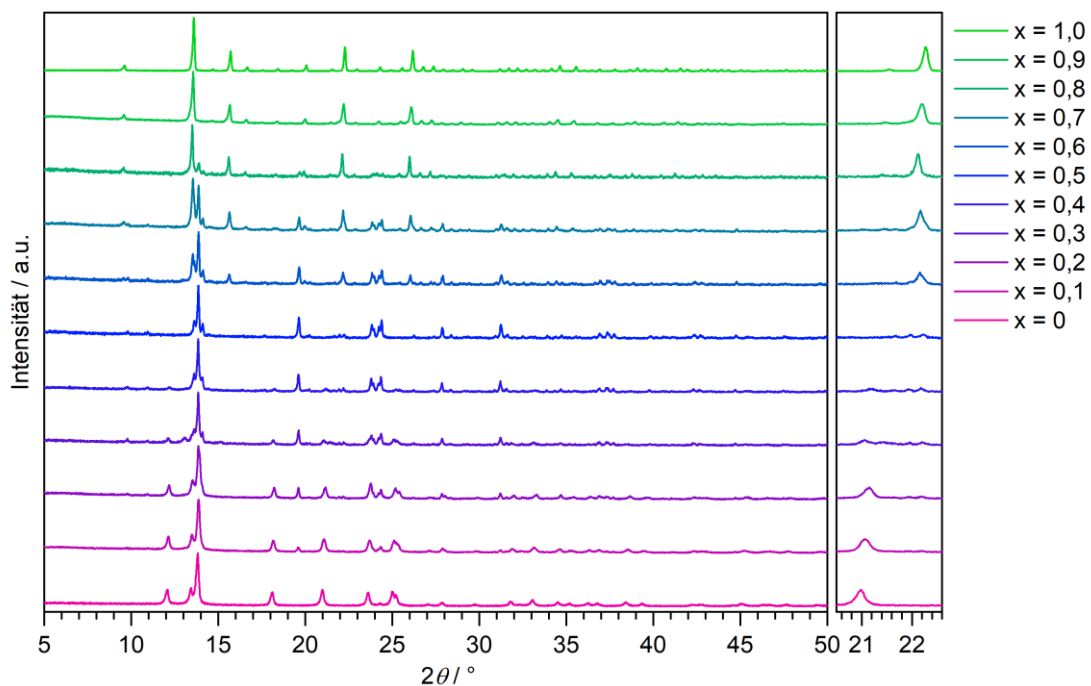


Abbildung 117: Diffraktogramme der Produkte der Substitutionsreihe $(1-x)\text{Ce}_2\text{O}_3-x\text{Lu}_2\text{O}_3$ mit unterschiedlichem Lutetium-Gehalt.

Tabelle 55: Gitterparameter der Produkte der Substitutionsreihe $(1-x)\text{Ce}_2\text{O}_3-x\text{Lu}_2\text{O}_3$.

x	A-(Ce,Lu) ₂ O ₃		CeLuO ₃			C-(Ce,Lu) ₂ O ₃
	a / Å	c / Å	a / Å	b / Å	c / Å	a / Å
0	3,8926(4)	6,0631(7)	-	-	-	-
0,1	3,8842(2)	6,0560(4)	6,011(1)	8,3511(9)	5,8034(6)	-
0,2	3,8714(2)	6,0475(4)	6,007(1)	8,3518(5)	5,8008(3)	-
0,3	3,8874(4)	6,0624(10)	6,006(1)	8,3516(6)	5,8010(4)	-
0,4	3,8662(6)	6,0461(15)	6,008(1)	8,3543(5)	5,8027(3)	-
0,5	-	-	5,999(1)	8,3448(7)	5,7926(4)	-
0,6	-	-	5,994(1)	8,3410(5)	5,7885(3)	10,4587(5)
0,7	-	-	5,995(1)	8,3443(5)	5,7914(3)	10,4539(4)
0,8	-	-	5,985(2)	8,3340(12)	5,7742(9)	10,4747(5)
0,9	-	-	-	-	-	10,4363(4)
1	-	-	-	-	-	10,3968(2)

Erklärung

Lea Totzauer

Erklärungen

§8 Abs. 1 lit. c der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Ich versichere hiermit, dass die elektronische Version meiner Dissertation mit der schriftlichen Version übereinstimmt und für die Durchführung des Promotionsverfahrens vorliegt.

§8 Abs. 1 lit. d der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Ich versichere hiermit, dass zu einem vorherigen Zeitpunkt noch keine Promotion versucht wurde und zu keinem früheren Zeitpunkt an einer in- oder ausländischen Hochschule eingereicht wurde. In diesem Fall sind nähere Angaben über Zeitpunkt, Hochschule, Dissertationsthema und Ergebnis dieses Versuchs mitzuteilen.

§9 Abs. 1 der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Ich versichere hiermit, dass die vorliegende Dissertation selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen verfasst wurde.

§9 Abs. 2 der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Die Arbeit hat bisher noch nicht zu Prüfungszwecken gedient.

Darmstadt,

Lea Totzauer

Erklärung der Übereinstimmung

Lea Totzauer

Ich erkläre hiermit, dass die elektronische Version der Doktorarbeit mit der schriftlichen Version übereinstimmt.
Die elektronische Version liegt dem Prüfungssekretariat vor.

Darmstadt,

Lea Totzauer