

Eingeschlossene Lanthanoide als lumineszierende Materialien

Huib Maas, Antonio Currao und Gion Calzaferri*

Professor Roald Hoffmann zum 65. Geburtstag gewidmet

Materialien, die organische Farbstoffe, Seltene Erden, Komplexe oder Nanopartikel in einer Matrix mit spezifischen chemischen und optischen Eigenschaften einschließen, bieten einen vielversprechenden Ansatz zur Entwicklung neuartiger chemischer und optischer Anwendungen. Sie haben das Potenzial für eine Verwendung in der Mikrooptik und Optoelektronik, als Lasermaterialien, Solarzellen, Sensoren, Batterieelektroden sowie in der Photokatalyse. In diesem Highlight legen wir den Schwerpunkt auf Lanthanoide, die in Zeolithen, Glasfilmen (hergestellt durch Sol-Gel-Verfahren) und Halbleitern eingeschlossen sind.

Die Forschung zu den einzigartigen Lumineszenzeigenschaften von Lanthanoiden in unterschiedlichen Matrices ist geprägt durch ihre technologische Bedeutung für optoelektronische Bauelemente.^[1] Diese Materialien emittieren über einen breiten Spektralbereich von NIR (Nd^{3+} , Er^{3+}) über rot (Eu^{3+} , Pr^{3+} , Sm^{3+}) und grün (Er^{3+} , Tb^{3+}) bis blau (Tm^{3+} , Ce^{3+}). An den optischen Übergängen sind ausschließlich 4f-Orbitale beteiligt, die durch $5s^2$ - und $5p^6$ -Elektronen von der chemischen Umgebung gut abgeschirmt sind. Die f-f-Übergänge sind paritätsverboten, und infolgedessen sind die Absorptionskoeffizienten sehr klein und die Emissionsraten niedrig, Eigenschaften, die zu langlebigen und linienförmigen Lumineszenzbanden führen. Eine direkte Anregung der Lanthanoide ist deshalb ungünstig. Ein anderes Problem liegt in der schnellen thermischen (strahlungslosen) Relaxation der Anregungsenergie bei Lanthanoiden, die durch Wechselwirkung der Elektronenniveaus der Chromophore mit passenden Schwingungsmodi der Umgebung begünstigt wird.^[2] Die Effizienz dieser Prozesse hängt von der Energielücke zwischen Grund- und angeregtem Zustand und von der Schwingungsenergie des Oszillators ab. Betrachten wir z. B. Lösungsmittelmoleküle mit O-H-Gruppen: Bei Koordination mit Lanthanoidionen findet eine effiziente strahlungslose Desaktivierung durch Kopplung mit den Schwingungszuständen der O-H-Oszillatoren statt. Ersetzt man jedoch die O-H durch die niederfrequenten O-D-Oszillatoren, sinkt die Desaktivierungsgeschwindigkeit.^[3] Es gibt unterschiedliche Ansätze, mit denen das Problem der niedrigen Extinktionskoeffizienten und der thermischen Relaxation gelöst werden kann; die wichtigsten sind in Abbildung 1 dargestellt: a) Matrixanregung und Energieübertragung zum Lanthanoidion, b) Ligand \rightarrow Metall-Ladungstransfer und Lanthanoid-f-f-Emission, c) Absorption durch den Liganden und Energieübertragung zum Lanthanoidion.

Wir behandeln zunächst die Verwendung von Liganden als Sensibilisatoren: Nach Lichtabsorption durch den Liganden

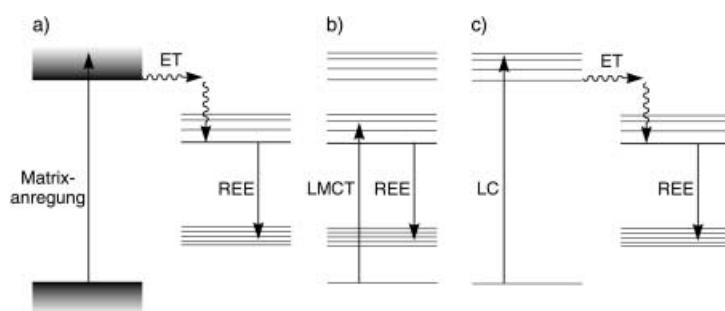


Abbildung 1. Drei Wege zur effizienten Lumineszenz von Lanthanoiden (ET = Energieübertragung, REE = Seltenerd-Emission, LMCT = Ligand \rightarrow Metall-Ladungstransfer, LC = ligandenzentrierte Absorption). a) Matrixanregung oberhalb der Bandlückenenergie, dann Energieübertragung zum Lanthanoidion mit anschließender Emission; b) Ligand \rightarrow Metall-Ladungstransfer unter Bildung eines angeregten Lanthanoidions und anschließende Lumineszenz; c) ligandenzentrierte Absorption, dann Energieübertragung zum Lanthanoidion und anschließende Lumineszenz.

wird die elektronische Anregungsenergie auf das Lanthanoidion übertragen, das anschließend unter Lumineszenz in einen energetisch niedrigeren Zustand übergeht (Abbildung 1c). Vögtle und Balzani et al. beschreiben z. B. ein eigens dafür entworfenes Dendrimer, das sowohl die Funktion des Liganden für Lanthanoidionen als auch die einer Antenne übernimmt.^[4] Das Dendrimer wurde u. a. als Lichtsammel-einheit zur Erhöhung der NIR-Lumineszenz von Nd^{3+} -Ionen genutzt.

Zeolithe haben eine Hohlraumstruktur, in der sie Gastmoleküle und Ionen aufnehmen können. Kationen in den Hohlräumen oder Kanälen von Zeolithen, zuständig für den Ladungsausgleich, lassen sich im Allgemeinen leicht austauschen. Seltene Erden und einige ihrer Komplexe können auf diese Weise durch Ionenaustausch in die Zeolithhohlräume eingeführt werden.^[5] Liganden können Lanthanoidionen vor Wassermolekülen schützen, die in Zeolithen bei Umgebungsbedingungen enthalten sind.^[2a] Das Zeolithgerüst besteht aus einem Netzwerk eckenverknüpfter TO_4 -Tetraeder ($\text{T} = \text{Si}$, Al , P , Ga , B , Be , Ti). Die energiearmen Schwingungszustände des Gerüsts tragen wenig zur strahlungslosen Relaxation der angeregten Lanthanoide bei. Liganden mit organischen chromophoren Gruppen können nach den in Abbildung 1b und c dargestellten Mechanismen zur Anregung von Lanthanoiden eingesetzt werden.^[2a, 5b] Da Lanthanoidionen aufgrund ihrer Elektronenkonfiguration nur eine schwache Koordinationsfähigkeit haben, bilden herkömmliche Liganden meist keine inertten Komplexe,^[2b] und Lösungsmittelmoleküle konkurrieren mit den Liganden um die Koordinationsstellen. Nichtkomplexierte Lanthanoidionen in Zeolithporen müssen durch Sensibilisierung durch andere Gastmoleküle angeregt werden. Für diesen Zweck wurde z. B. das Ce^{3+} -Ion eingesetzt, das erlaubte f-d-Übergänge ausführen kann.^[6] Es wurde auch berichtet, dass Intrazeolithübergänge, die bei ca.

[*] Prof. Dr. G. Calzaferri, Dipl.-Chem. H. Maas, Dr. A. Currao
Universität Bern
Departement für Chemie und Biochemie
Freiestrasse 3, 3012 Bern (Schweiz)
Fax: (+41) 31-631-3994
E-mail: gion.calzaferri@iac.unibe.ch

180 nm auftreten, Lanthanoidionen sensibilisieren.^[5a] Es ist jedoch unklar, inwiefern ein (in anderen Fällen bedeutender) Ladungstransfer von Gerüst-Sauerstoffatomen auf Metallkationen beteiligt ist.^[7]

Eine andere Strategie zur Sensibilisierung von Lanthanoiden besteht darin, die hohe Porosität von Glasfilmen, hergestellt durch Sol-Gel-Verfahren, durch Einbau von anorganischen Lumophoren zu nutzen. Als Chromophore dienen Lanthanoidchelatekomplexe mit Cryptanden oder anderen Makrocyclen,^[8] die als effiziente Photonensammler fungieren. Die anschließende Übertragung der elektronischen Anregungsenergie an die Lanthanoidionen führt zu einer intensiven Lumineszenz, die z. B. in Gegenwart eines detektierbaren Moleküls aktiviert oder verstärkt wird. Das betreffende Molekül muss dazu durch das poröse Netzwerk des Glasfilms diffundieren und an ein Lanthanoidzentrum binden, um so die Emission des lichtabsorbierenden Komplexes zu verstärken. Die Funktion des Sensors besteht darin, die Emissionsintensität der Lanthanoidzentren zu registrieren. Sowohl die vorteilhafte mechanische und chemische Stabilität als auch die optische Transparenz poröser Sol-Gel-Matrizes wurde für optische pH-Sensoren mit lumineszierenden Lanthanoidkomplexen genutzt.^[9] Kürzlich wurde über eine erhöhte Fluoreszenz von Eu^{3+} -dotiertem Silicagel berichtet, die nach Adsorption von CdS-Nanoteilchen auf der porösen Oberfläche des Gels auftritt.^[10] Die fein verteilten CdS-Teilchen können offenbar die Photolumineszenz der Eu^{3+} -Ionen durch Energieübertragung verstärken.

Eine neue Methode ist das Einschließen von Lanthanoidionen in eine Halbleitermatrix. Ladungsträger innerhalb des Halbleiters können an den Lanthanoidstellen in der Matrix rekombinieren und die Rekombinationsenergie auf die Lanthanoidionen übertragen, die dabei angeregt werden und anschließend emittieren. Lanthanoide wurden daher als Verstärker für die Emission von Halbleitern mit indirekter Bandlücke wie Silicium untersucht.^[11] Er^{3+} -dotierte Silicium-Nanoteilchen wurden durch Pyrolyse von Disilan mit einem flüchtigen Er^{3+} -Komplex hergestellt. Die Materialien zeigen eine charakteristische Er^{3+} -Lumineszenz im nahen Infrarot (bei ca. 1540 nm).^[12] Durch optische oder elektrische Erzeugung von Ladungsträgern erhält man photo- bzw. elektrolumineszierende Systeme. Beide Phänomene wurden bei Raumtemperatur an dünnen Eu^{3+} -dotierten GaN-Schichten auf Siliciumträgern beobachtet.^[13] Conde-Gallardo et al. zeigten, dass die Halbleitereigenschaften von TiO_2 , das durch Sol-Gel-Verfahren auf Glas und auf kristallinem Silicium als Träger hergestellt wurde, eine geeignete Umgebung für die Erhöhung der Eu^{3+} -Lumineszenz bereitstellen.^[14] Anregung oberhalb der Bandlückenenergie von Eu^{3+} - TiO_2 -Schichten auf Glas oder Silicium führte zu einer intensiven Eu^{3+} -Emission. Der Prozess scheint dem in Abbildung 1a dargestellten Mechanismus zu entsprechen. Anregung unterhalb der Bandlückenenergie lieferte nur eine schwache Lumineszenz der TiO_2 -Defekte.

Zu den interessantesten und attraktivsten Wirtmatrices gehören thermisch stabile und geordnete mesoporöse Metalloxide wie TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , SiTiO_4 oder ZrTiO_4 . Stucky et al. beschreiben eine einfache und vielseitig anwendbare Synthese für Materialien mit einer Porengröße von bis zu

14 nm.^[15] Als strukturbestimmende Reagentien in nichtwässrigen Lösungen wurden amphiphile Blockcopolymere verwendet und je nach Agens hexagonale oder kubische Anordnungen erhalten. In den relativ dicken amorphen Wänden der mesoporösen Metalloxide sind nanokristalline Domänen enthalten. So wurde z. B. eine wohlgeordnete kubische Anordnung von TiO_2 -Mesoporen mit einem Durchmesser von 7 bis 8 nm erhalten, bei der die Wandstruktur aus 1–5 nm großen Anataskristallen besteht, die in einer amorphen Titandioxidmatrix eingeschlossen sind.^[16] Diese interessante Zweiphasen-Wandstruktur mit geordneten TiO_2 -Nanoteilchen wurde erfolgreich als Wirt für Eu^{3+} -Ionen getestet.^[17] Eine kubische mesostrukturierte Titandioxidmatrix mit einer dreidimensionalen Anordnung von eingeschlossenen Anataskristallen wurde mit einer hohen Konzentration an Eu^{3+} -Ionen dotiert (bis zu 8 Mol-%). Die halbleitenden Anatas-Teilchen sensibilisieren den Eu^{3+} -Aktivator, ein Effekt, der zu der in Abbildung 1a gezeigten Energieübertragung und einer kräftigen roten Lumineszenz bei ca. 614 nm führt. Besonders erstaunlich ist die einfache Herstellung durch Tauchbeschichtung und anschließende Wärmebehandlung der Schichten. Es wird berichtet, dass sich die Filme durch Selbstorganisation bilden, eine hohe Oberfläche aufweisen und luft- und feuchtigkeitsbeständig sind.

- [1] T. Jüstel, H. Nikol, C. Ronda, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3250–3271; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3084–3103.
- [2] a) Y. Wada, T. Okubo, M. Ryo, T. Nakazawa, Y. Hasegawa, S. Yanagida, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8583–8584; b) N. Sabbatini, M. Guardigli, J.-M. Lehn, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *123*, 201–228.
- [3] N. Sabbatini, S. Dellonte, M. Ciano, A. Bonazzi, V. Balzani, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *107*, 212–216.
- [4] F. Vögtle, M. Gorka, V. Vicinelli, P. Ceroni, M. Maestri, V. Balzani, *ChemPhysChem* **2001**, *2*, 769–773.
- [5] a) T. Jüstel, D. U. Wiechert, C. Lau, D. Sendor, U. Kynast, *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 105–110; b) I. L. V. Rosa, O. A. Serra, E. J. Nassar, *J. Lumin.* **1997**, *72–74*, 532–534.
- [6] U. Kynast, V. Weiler, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 937–941.
- [7] a) R. Seifert, A. Kunzmann, G. Calzaferri, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1604–1606; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1521–1524; b) R. Seifert, R. Rytz, G. Calzaferri, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 7473–7483.
- [8] a) C. M. Rudzinski, A. M. Young, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1723–1727; b) „Chemosensors of Ion and Molecule Recognition“: W. K. Hartmann, M. A. Mortellaro, D. G. Nocera, Z. Pikramenou, *NATO ASI Ser. Ser. C* **1997**, *492*, 159–176; c) J. I. Dulebohn, B. Van Vlierberge, K. A. Berglund, R. B. Lessard, J.-A. Yu, D. G. Nocera, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1990**, *180*, 733–740.
- [9] S. Blair, M. P. Lowe, C. E. Mathieu, D. Parker, P. K. Senanayake, R. Katak, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5860–5867.
- [10] S. T. Selvan, T. Hayakawa, M. Nogami, *J. Non-Cryst. Solids* **2001**, *291*, 137–141.
- [11] A. Polman, *J. Appl. Phys.* **1997**, *82*, 1–39.
- [12] J. St. John, J. L. Coffey, Y. Chen, R. F. Pinizzotto, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1888–1892.
- [13] J. Heikenfeld, M. Garter, D. S. Lee, R. Birkhahn, A. J. Steckl, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 1189–1191.
- [14] A. Conde-Gallardo, M. García-Rocha, I. Hernández-Calderón, R. Palomino-Merino, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 3436–3438.
- [15] P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Nature* **1998**, *396*, 152–155.
- [16] a) P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2813–2826; b) P. Alberius-Henning, K. L. Frindell, R. C. Hayward, E. J. Kramer, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, eingereicht.
- [17] K. L. Frindell, M. H. Bartl, A. Popitsch, G. D. Stucky, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1001–1004; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 959–962.