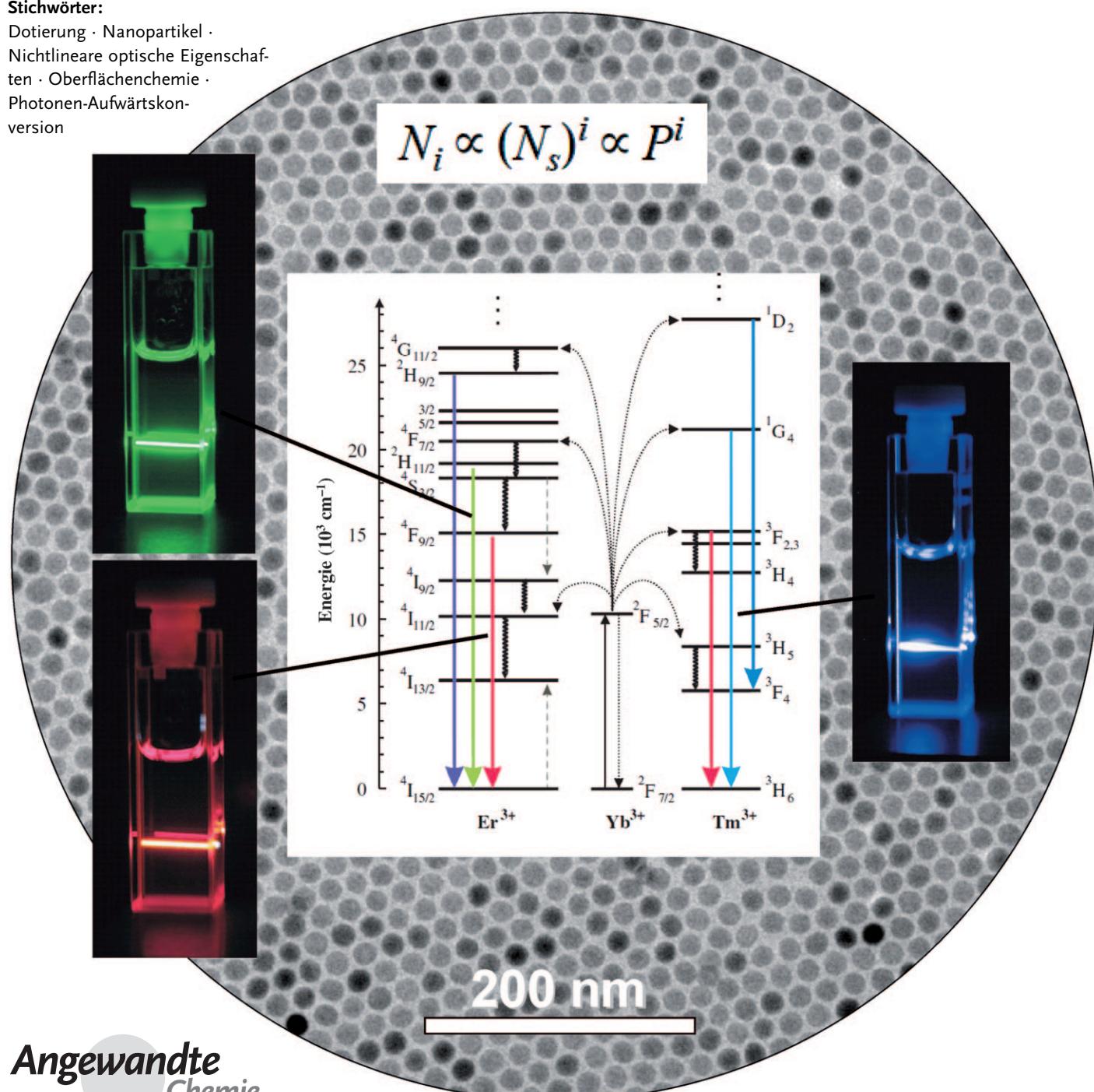


Nanopartikel für die Aufwärtskonversion

Markus Haase und Helmut Schäfer*

Stichwörter:

Dotierung · Nanopartikel ·
Nichtlineare optische Eigenschaf-
ten · Oberflächenchemie ·
Photonen-Aufwärtskon-
version



Mit Upconversion (UC, Aufwärtskonversion) werden nichtlineare optische Prozesse beschrieben, bei denen die aufeinander folgende Absorption von zwei oder mehr Photonen mit vergleichsweise großer Wellenlänge zur Emission von Strahlung mit kürzerer Wellenlänge (Emission vom anti-Stokes-Typ) führt. Im Unterschied zu anderen Emissionen auf Basis einer Mehrphotonenabsorption können UC-Prozesse auch mit niedrigen Energiedichten effizient angeregt werden. Die effizientesten heute bekannten UC-Prozesse werden in Seltenerddotierten Festkörperverbindungen beobachtet. Die Forschungen auf dem Gebiet nanokristalliner Materialien führten schließlich zur Entwicklung von Synthesemethoden für kleine, hocheffiziente UC-Partikel mit enger Partikelgrößenverteilung, die transparente Lösungen in einer Vielzahl von Lösungsmitteln bilden. Mittlerweile gibt es Syntheserouten für qualitativ hochwertige UC-Nanokristalle, die eine Steuerung von kolloidaler Löslichkeit, Partikelgröße, Kristallstruktur, optischen Eigenschaften und Partikelform ermöglichen. Zurzeit werden diese Partikel als vielversprechende Alternative zu organischen Fluorophoren und Halbleiternanopartikeln („Quantenpunkten“) in der medizinischen Bildgebung diskutiert.

1. Einleitung

Die lineare Optik beschreibt Phänomene ausgehend von der Annahme, dass die optischen Eigenschaften eines Systems nicht von der Intensität der einfallenden Strahlung abhängen. Der Begriff „nichtlineare Optik“ wird dagegen zur Beschreibung all der Phänomene verwendet, in denen sich genau solche Abhängigkeiten der optischen Eigenschaften eines Materials von der Flussdichte der Anregungsstrahlung zeigen. Die nichtlineare Optik, integraler Bestandteil der heutigen Optik, widmet sich einer ganzen Reihe von nichtlinearen Phänomenen und Prozessen. Photonen-Upconversion (UC, dt. Photonen-Aufwärtskonversion) ist einer dieser Prozesse und steht für die Umwandlung von langwelliger, z. B. infraroter oder nahinfraroter (NIR-)Strahlung in kurzwelligere Strahlung, hier in der Regel in sichtbares Licht. Zur Beschreibung der eigentlichen Prozesse bei der Aufwärtskonversion gibt es verschiedene Modelle, die in mehreren Übersichtsartikeln detailliert erläutert und zusammengefasst sind.^[1-3] Grundsätzlich werden drei Mechanismen unterschieden: Der APTE-Effekt (Addition de Photon par Transferts d'Energie), später auch als ETU („Energy transfer upconversion“, dt. Energietransfer-Aufwärtskonversion) bezeichnet,^[4,5] „Excited State Absorption“ (ESA, dt. Absorption des angeregten Zustands) und „Photon Avalanche“ (PA, dt. Photonenlawine). Es ist anzumerken, dass der Begriff „Aufwärtskonversion“ sowohl zur Beschreibung des aus den genannten Mechanismen resultierenden Effektes – der Umwandlung von langwelliger in kurzwellige Strahlung – als auch für den jeweiligen Mechanismus selbst verwendet wird.

Grundlage aller drei Mechanismen ist die aufeinander folgende Absorption von zwei oder mehr Photonen durch metastabile, langlebige Energiezustände. Dies führt zur Population eines energetisch höher liegenden angeregten Zu-

standes, der dann unter der UC-Emission relaxiert. Im Fall von ESA absorbiert der Aktivator mindestens zwei Photonen mit passender Energie, um den emittierenden Zustand zu erreichen (Abbildung 1). Dagegen folgt auf die Absorption eines ersten Photons durch den Aktivator im Fall von ETU ein Energieübertrag von Nachbarionen, der zur Besetzung eines energetisch höher liegenden Zustandes des Aktivators führt (Abbildung 1). Ein schrittweiser Energieübertrag zwischen zwei Ionen im angeregten Zustand mit nachfolgender

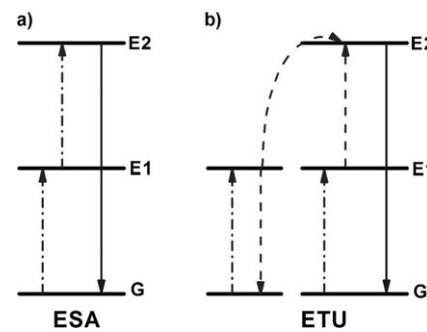


Abbildung 1. UC-Prozesse für Seltenerd-dotierte Kristalle: a) Absorption des angeregten Zustandes, b) Energietransfer-Aufwärtskonversion. —: Photonenanregung, - - -: Energietransfer, —: Emissionsprozesse. Wiedergabe aus Lit. [47] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	5929
2. Einfluss von Wirtgitter und Dotierung	5930
3. Synthese, Wachstum und Eigenschaften Seltenerddotierter Nanokristalle	5932
4. Oberflächenfunktionalisierung durch Modifikation von Ligandenhülle und Partikeloberfläche	5941
5. Anwendungen für aufwärtskonvertierende Nanopartikel	5941
6. Schlussfolgerungen und Ausblick	5943

[*] Prof. Dr. M. Haase, Dr. H. Schäfer
Anorganische Chemie I, Universität Osnabrück
Barbarastraße 7, 49069 Osnabrück (Deutschland)
E-Mail: helmut.schaefer@uos.de

Emission bei kürzerer Wellenlänge wurde das erste Mal 1966 von Auzel beschrieben.^[6,7]

ETU und ESA sollten klar von zwei anderen nichtlinearen optischen Prozessen unterschieden werden: von der simultanen Zweiphotonenabsorption (STPA)^[1,8–10] und der Frequenzverdopplung, die nur bei Verwendung von kohärent emittierenden Anregungsquellen mit genügend hoher Leistung effizient ablaufen.^[11–14] Einige frühe Übersichtsartikel stellten die Synthese und Anwendung von UC-Leuchtstoffen in den Mittelpunkt.^[4,5,15,16]

Bestimmte Ionen der Übergangsmetalle und Lanthanoide erfüllen die Grundvoraussetzungen für UC: Sie haben langlebige angeregte Zustände und gleichmäßig gestaffelte Energiezustände mit ähnlichen Energiedifferenzen. UC-Prozesse konnten in einer großen Anzahl von mit Übergangsmetallionen dotierten Wirtsgittern, z.B. für Ti^{2+} ,^[17,18] Ni^{2+} ,^[19–22] Mo^{3+} ,^[23,24] Re^{4+} ,^[23,25,26] oder Os^{4+} -dotierte Festkörper,^[27–30] nachgewiesen werden. Auch Actinoid-dotierte Materialien wurden auf ihre UC-Eigenschaften untersucht.^[31,32] Die meisten dieser Systeme erfordern niedrige Temperaturen und weisen keine befriedigenden optischen Eigenschaften auf, sodass sie zurzeit in erster Linie Gegenstand der Grundlagenforschung sind.

Für Lanthanoid-dotierte Festkörper können dagegen auch bei Raumtemperatur hohe UC-Effizienzen nachgewiesen werden. Der bisher effizienteste UC-Leuchtstoff, mit Yb^{3+} und Er^{3+} dotiertes $NaYF_4$, wurde erstmals 1972 von Menyuk et al.^[33] und 1973 von Kano et al.^[34] beschrieben. Die Anwendung von UC-Leuchtstoffen wurde wegen deren ungewöhnlichen Eigenschaften in einer Vielzahl von Bereichen, wie der Lasertechnologie,^[11,35–37] Solarzellen,^[38] Wellenleitern^[39,40] oder der Bildschirmtechnologie,^[41] diskutiert.

Die Verfügbarkeit preiswerter Halbleiterlaser, verbunden mit dem Aufschwung in den Nanowissenschaften, verstärkte die Entwicklung von Verfahren zur Synthese nanokristalliner UC-Materialien. Analog zur Historie von Halbleiter-Nanokristallen (Quantenpunkten) bestand das Ziel darin, transparente kolloidale Lösungen von UC-Nanokristallen mit starker UC-Lumineszenz zu realisieren. Eine große Hürde ist dabei, dass die Quantenausbeute von Nanopartikeln deutlich geringer ist als diejenige herkömmlicher, makrokristalliner Leuchtstoffpulver. Mit der Umhüllung des lumineszierenden Kerns durch eine Nanometer-dünne Schicht eines geeigneten Materials ist es jedoch gelungen, die Wirkungsgrade signifi-

kant zu steigern (siehe Abschnitt 3.4). Erste Arbeiten lassen darauf schließen, dass dispergierbare UC-Nanoleuchtstoffe kaum zelltoxisch sind.^[42–46] In Kombination mit der nur geringen Hintergrund-Autofluoreszenz von biologischem Material bei NIR-Anregung könnten diese Konversionsmaterialien eine vielversprechende Alternative zu bekannten organischen Farbstoffen und Quantenpunkten in biochemischen Markierungsexperimenten sein.

Angesichts der rasanten Entwicklung der UC-Nanoleuchtstoffe verwundert es nicht, dass bereits einige Übersichtsartikel zum Thema veröffentlicht wurden.^[47–49,460] Wir schildern in diesem Aufsatz den aktuellen Stand auf dem Gebiet der Lanthanoid-dotierten UC-Nanokristalle und legen besonderes Augenmerk auf deren Synthese und Untersuchung. Trotz der stark ansteigenden Zahl an Publikationen auf diesem Forschungsgebiet und der damit einhergehenden Unübersichtlichkeit streben wir eine umfassende Übersicht und Zusammenfassung auf der Basis der relevanten Literatur an.

2. Einfluss von Wirtsgitter und Dotierung

Grundsätzlich bestehen anorganische UC-Leuchtstoffe aus einem kristallinen Wirtsgitter, das in niedriger Konzentration mit Fremdionen (üblicherweise Lanthanoidionen) dotiert ist. Dabei übernimmt die Dotierung die Rolle des lumineszierenden Aktivators, während das Wirtsgitter mit seinen Kristallpositionen die Matrix für die passende räumliche Anordnung der Aktivatoren zur Verfügung stellt.^[50–52] Die räumliche Anordnung einschließlich der daraus resultierenden Ionenabstände ist besonders für die so genannte sensibilisierte Lumineszenz von Bedeutung, die in Abschnitt 2.2.2 (ETU-Mechanismus) diskutiert wird.^[53] Grundsätzlich zeigt eine Vielzahl Lanthanoid-dotierter Wirtsgitter bei Anregung im NIR-Bereich Emission von sichtbarem Licht, aber eine hohe Konversionseffizienz kann nur bei einer guten Abstimmung zwischen Wirtsgitter und Aktivator sowie einer passenden Dotierungskonzentration erreicht werden.



Markus Haase promovierte 1989 bei Prof. A. Henglein an der TU Berlin. Nach einem Postdoktorat an der UC Berkely bei Prof. A. P. Alivisatos wechselte er in die Philips Forschungslabore Aachen. Ab 1996 forschte er in der Gruppe von Prof. H. Weller an der Universität Hamburg, wo er 2001 habilitierte. Er erhielt 2002 den Nernst-Haber-Bodenstein-Preis der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie. Seit 2004 ist er Professor an der Universität Osnabrück. Seine Forschungsschwerpunkte sind die Synthese und Anwendung anorganischer Nanopartikel und lumineszierender Materialien.



Helmut Schäfer studierte Chemie an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, wo er 2001 bei Prof. M. Weidenbruch über Organogermaniumverbindungen promoviert. Anschließend forschte er als Postdoktorand am Institut für Werkstofftechnik (IWT) Bremen, am Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt in Köln und an der Universität Osnabrück. Seit 2004 ist er wissenschaftlicher Mitarbeiter von Prof. M. Haase. Seine materialwissenschaftlichen Forschungen umfassen die Untersuchung alternativer Syntheserouten zu bekannten Verbindungen sowie die Herstellung neuartiger anorganischer Verbindungen mit besonderen Merkmalen.

2.1. Auswahl des Wirtgitters

Die Wahl eines Wirtgitters legt die chemische Umgebung, die Abstände zwischen den Dotierungssionen, deren relative Anordnung im Raum und deren Koordinationszahl fest. Die Eigenschaften des Wirtgitters und seine Wechselwirkung mit dem Aktivator beeinflussen den Prozess der Aufwärtskonversion daher stark. Gemäß dem ETU-Modell erreicht Er^{3+} seinen $^4\text{F}_{7/2}$ -Zustand in zwei Schritten (Abbildung 2). Infolge

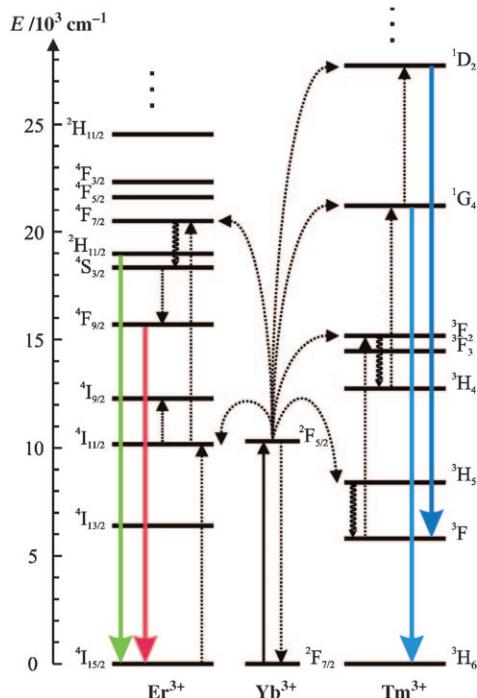


Abbildung 2. Energieniveaudiagramm für UC-Anregung und sichtbare Emission, Modell für mit Yb^{3+} sensibilisierte Er^{3+} - und Tm^{3+} -aktivierte Systeme. Die Pfeile bilden strahlende und nichtstrahlende Energie-Transferprozesse sowie Multiphononenrelaxationsprozesse ab. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [59]. Copyright Wiley-VCH 2004.

von strahlungloser Multiphononenrelaxation werden anschließend die $^2\text{H}_{11/2}$ - und $^4\text{S}_{3/2}$ -Zustände besetzt. Von dort aus relaxiert Er^{3+} entweder unter Emission von grünem Licht direkt oder nach einem erneuten strahlungslosen Übergang in den $^4\text{F}_{9/2}$ -Zustand unter Emission von rotem Licht in den $^4\text{I}_{15/2}$ -Zustand. Voraussetzung für eine effiziente Anregung in den $^2\text{H}_{11/2}$ -Zustand und damit eine intensive UC-Emission ist eine starke Besetzung des $^4\text{I}_{11/2}$ -Zustands. Nur wenn dieser eine lange Lebensdauer aufweist, ist effiziente UC überhaupt möglich.^[2,54] Wegen der niedrigen Phononenenergien (ca. 350 cm^{-1})^[69] werden in Fluoridwirtgittern üblicherweise lange Lebenszeiten der angeregten Zustände beobachtet (Tabelle 1). Verunreinigungen und Störstellen im Kristallgitter begünstigen die strahlunglose Relaxation zwischen den metastabilen Zuständen und führen so zu einer Verringerung der Gesamtemission im sichtbaren Bereich.^[55] In Wirtgittern der schwereren Halogenide werden ebenfalls nur geringe Verluste durch strahlunglose Prozesse beobachtet, jedoch weisen diese Materialien eine geringere chemische Stabilität

Tabelle 1: Höchste Phononenenergien typischer Wirtgitter, die für die Dotierung mit Seltenerd-dotierten Ionen verwendet werden. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [56]. Copyright Wiley-VCH 2007.

Material	Höchste Phononenenergie [cm^{-1}]
Phosphatglas	1200
Silicatglas	1100
Fluoridglas	550
Chalkogenidglas	400
LaPO_4	1050
YAG ^[a]	860
YVO_4	600
LaF_3	300
LaCl_3	240

[a] YAG: Yttrium-Aluminium-Granat.

auf. Im Unterschied dazu sind Metalloxide in der Regel chemisch stabil, zeigen aber häufig höhere Phononenenergien mit Werten über 500 cm^{-1} ^[56] (Tabelle 1).

Fluoridwirtgitter auf der Basis von Na^{+} -, Ca^{2+} - und Y^{3+} -Ionen, die ähnliche Ionenradien wie die Lanthanoid-Ionen aufweisen, zeigen bei Dotierung nur sehr wenige Defekte und Spannungen und sind damit in besonderem Maße als UC-Leuchtstoffe geeignet.^[57-62] So liegt beispielsweise die Konversionseffizienz von $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 20-mal höher als die von $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ und 6-mal höher als die von $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$.^[63] Trotz allem sind auch oxidische $\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ -dotierte Wirtgitter kommerziell verfügbar^[65] und wurden unter anderem von Kuningas et al.^[66,67] eingesetzt.

Unter den Fluoridmaterialien ist zum jetzigen Zeitpunkt das hexagonale NaYF_4 (β - NaYF_4) das Wirtgitter mit der höchsten Effizienz für grüne und blaue UC-Emission.^[1,11,51,68-79] Die Konversionseffizienz für die grüne Emission im $\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ -dotierten hexagonalen NaYF_4 liegt beim Zehnfachen der Effizienz der kubischen Phase.^[50] Güdel et al. haben umfassend untersucht, warum gerade dieses Material hinsichtlich der Konversionseffizienz so überlegen ist, und dabei gezeigt, dass seine generell hohen Emissionsintensitäten auf die Wechselwirkung von Dotierungsatomen auf zwei unterschiedlichen Kristallplätzen zurückzuführen sind.^[51]

Konzentriert man die Betrachtung auf sehr kleine Partikel, müssen zusätzlich weitere Effekte in die Überlegungen einbezogen werden. Gerade für Aktivatoren auf oder in der Nähe der Oberfläche sowie gegebenenfalls auch für Ionen im Kern der Partikel^[80,81] gibt es zusätzliche Pfade für die strahlungslose Relaxation, sodass bei Nanopartikeln deutliche Emissionslöschung auch in reinen Fluoriden möglich ist.^[461]

2.2. Verfügbare Dotierungen für UC

2.2.1. Reine Aktivatordotierung

Die lange Lebensdauer der angeregten Zustände ermöglicht auch bereits angeregten Lanthanoidionen schon bei niedrigen Energiedichten die Absorption eines weiteren Photons, um so einen höheren angeregten Zustand zu erreichen. Voraussetzung dafür ist eine passende elektronische Struktur: Sofern die Energieabstände zwischen drei oder mehr aufeinander folgenden Zuständen nahezu gleich groß

sind, ist die stufenweise Anregung sogar mit einer einzigen monochromatischen Strahlungsquelle möglich, da jeder Absorptionssschritt die gleiche Photonenenergie erfordert. Lanthanoidionen, die diese Anforderung an die Struktur der Energiezustände erfüllen und demzufolge unter passender monochromatischer Anregung UC-Lumineszenz zeigen, sind z.B. Er^{3+} , Tm^{3+} und Ho^{3+} .^[47] Eine besonders hohe UC-Effizienz wird für Er^{3+} beschrieben; hier entspricht der Energieunterschied von 10350 cm^{-1} zwischen dem Grundzustand $^4\text{I}_{15/2}$ und dem angeregten Zustand $^4\text{I}_{11/2}$ fast exakt dem Energieabstand zwischen $^4\text{I}_{11/2}$ und dem energetisch noch höher liegenden Zustand $^4\text{F}_{7/2}$ (Abbildung 2, linke Seite). Zusätzlich liegt auch der Energieabstand zwischen den Zuständen $^4\text{F}_{9/2}$ und $^4\text{I}_{13/2}$ im Bereich von knapp 10000 cm^{-1} , sodass durch entsprechende Infrarotphotonen zumindest drei verschiedene strahlende Übergänge in Er^{3+} induziert werden können. Die aufeinander folgende Absorption von zwei Photonen resultiert in der Emission von grünem und rotem Licht (Abbildung 2, linke Seite, und Abbildung 3a–c). Blaue Emission nach Anregung mit NIR-Strahlung wird im Tm^{3+} -dotierten System nach der aufeinander folgenden Absorption von vier Photonen beobachtet (Abbildung 2, rechte Seite, und Abbildung 3d). Eine Vielzahl von Publikationen ist der Synthese und Untersuchung von (einfach) Lanthanoid-dotierten Verbindungen gewidmet.^[69, 74, 82–174]

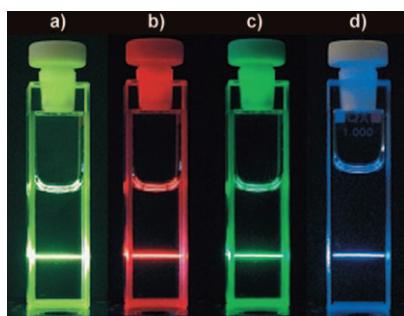


Abbildung 3. Photos der UC-Lumineszenz in kolloidalen Lösungen von Nanokristallen mit einer Konzentration von 1 Gew.-% bei einer Anregung mit Licht der Wellenlänge 973 nm. a) Vollständige UC-Lumineszenz von NaYF_4 :20% Yb^{3+} , 2% Er^{3+} . b, c) Die gleiche Lumineszenz durch einen roten bzw. grünen Farbfilter. d) Vollständige UC-Lumineszenz für eine Yb^{3+} , Tm^{3+} -dotierte Probe. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [59]. Copyright Wiley-VCH 2004.

Da die 4f-4f-Übergänge der Lanthanoidionen Laporte-verboten sind, kann die daraus resultierende, vergleichsweise niedrige Absorptionsstärke besonders bei dünnen Proben zu Problemen führen. Grundsätzlich verstärkt eine Erhöhung der Aktivatorkonzentration die Absorption, führt zugleich aber auch zu vermehrter strahlungsloser Relaxation, z.B. durch Kreuzrelaxation (Cross-Relaxation), sodass die optimale Konzentration des Dotierungsmittels einen Kompromiss zwischen Absorptionsstärke und Emissionsintensität erfordert. In den meisten UC-Materialien liegt die Er^{3+} -Konzentration bei höchstens 3% und die von Tm^{3+} bei höchstens 0.5%, wobei die obere Konzentrationsgrenze unter anderem vom exakten Abstand der durch die Seltenerdionen besetzten Gitterplätze abhängt. Die Absorption ist bei derart

niedrigen Konzentrationen allerdings gering, weshalb diese Leuchtstoffe für die praktische Anwendung fast ohne Bedeutung sind.^[47] In der Codotierung mit stark absorbierenden Sensibilisatoren, die die Anregungsenergie auf den Aktivator übertragen, besteht jedoch eine Möglichkeit, die Absorption von Lanthanoid-dotierten Leuchtstoffen zu verbessern.

2.2.2 Codotierung: Systeme mit Aktivatoren und Sensibilisatoren

Für Er^{3+} - oder Tm^{3+} -aktivierte UC-Leuchtstoffe ist der meistverwendete Sensibilisator für die Anregung bei 980 nm das Seltenerdion Yb^{3+} . Dessen Energieabstand zwischen dem Grundzustand $^2\text{F}_{7/2}$ und dem angeregten Zustand $^2\text{F}_{5/2}$ entspricht recht genau dem Energieunterschied zwischen den bereits erwähnten Zuständen in Er^{3+} ($^4\text{I}_{11/2}$ – $^4\text{I}_{15/2}$; $^4\text{F}_{7/2}$ – $^4\text{I}_{11/2}$), was die Voraussetzung für einen effizienten (quasi)resonanten Energietransfer zwischen beiden Ionen ist. In der Regel wird das Wirtgitter mit Yb^{3+} in vergleichsweise hohen Konzentrationen von 18 bis 20 % dotiert. Auch für Tm^{3+} -dotierte UC-Materialien ist Yb^{3+} der Standardsensibilisator; nach dem Transfer der Energie von vier 980-nm-Photonen auf ein Tm^{3+} -Ion relaxiert dieses unter Emission eines Photons aus dem blauen Spektralbereich in den Grundzustand (Abbildung 2). Für beide Ionenpaare – Er^{3+} , Yb^{3+} und Tm^{3+} , Yb^{3+} – wird die höchste UC-Effizienz in hexagonalem NaYF_4 (β - NaYF_4) beobachtet. Ebenfalls von Vorteil ist die für Er^{3+} , Yb^{3+} -codotierte Leuchtstoffe nachgewiesene, hohe Sättigungsgrenze, die in NaYF_4 : Er^{3+} , Yb^{3+} bei einer Anregungsdichte von 100 W cm^{-2} liegt.^[175] Er^{3+} , Yb^{3+} - und Tm^{3+} , Yb^{3+} -dotierte nanokristalline^[43, 44, 46, 52, 55, 57–62, 64, 71–73, 75, 77–79, 87, 90, 91, 93, 102, 176–262] und mikrokristalline UC-Leuchtstoffe^[33, 50, 65, 66, 68–70, 120, 166, 204, 208, 263–292] sind Gegenstand einer Vielzahl von Veröffentlichungen. Yb^{3+} ist nicht nur für Er^{3+} und Tm^{3+} , sondern auch für Ho^{3+} ^[293] und Pr^{3+} ^[294] als Sensibilisator geeignet. Darüber hinaus ist das Konzept eines Sensibilisator-Aktivator-Systems auch für Übergangsmetallionen anwendbar. Güdel et al. haben z.B. den Energietransfer in den Ionenpaaren Os^{4+} , Er^{3+} bzw. Mo^{3+} , Yb^{3+} für die Verbindungen $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$: Os^{4+} , Er^{3+} bzw. $\text{Cs}_2\text{NaYbCl}_6$: Mo^{3+} untersucht.^[2, 295]

3. Synthese, Wachstum und Eigenschaften Seltenerd-dotierter Nanokristalle

3.1. Oxidnanokristalle

Die Eigenschaften von nanokristallinen, Seltenerd-dotierten UC-Oxidmaterialien werden in einer großen Zahl von Veröffentlichungen beschrieben.^[54, 56, 57, 64, 65, 71, 82, 84, 85, 87–92, 94–96, 98, 105, 127, 128, 167, 180, 181, 197, 199, 305] Dabei wurde eine Vielzahl von Materialklassen untersucht, darunter binäre^[82, 94, 167, 180, 181, 197, 199, 305] und ternäre Oxide,^[85, 198] Phosphate,^[64] Vanadate,^[84] Molybdate,^[278] Titanate,^[88] Zirconate,^[314] Silicate,^[56, 312] Hydroxide^[57, 333] und Oxsulfide.^[197, 333, 334]

2003 haben wir erstmals die Photonen-UC in transparenten Kolloiden beschrieben.^[64] Abbildung 4 zeigt neben dem Absorptionsspektrum auch die grünen und roten Emissionslinien der mit Er^{3+} dotierten YbPO_4 -Nanopartikel.

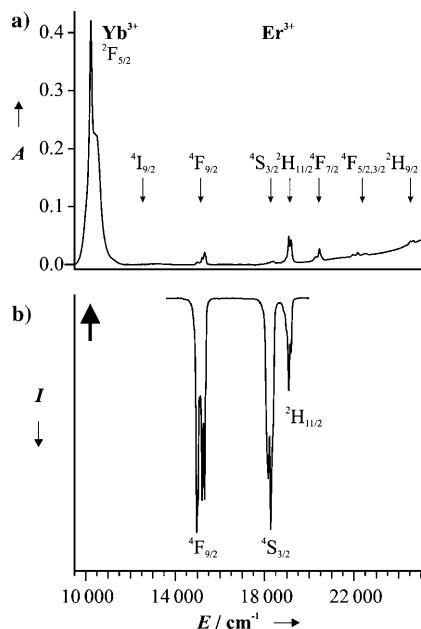


Abbildung 4. a) Absorptionsspektrum mit Zuordnung der Übergänge für ein YbPO_4 :5% Er^{3+} -Kolloid. b) UC-Lumineszenzspektrum mit Zuordnung der Übergänge bei einer Anregung mit 10230 cm^{-1} (siehe Pfeil) durch eine Laserleistung von 300 mW. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [64]. Copyright Wiley-VCH 2003.

Diese wurden durch Copräzipitation analog zu dem für LaPO_4 : Ce^{3+} , Tb^{3+} - und CePO_4 : Tb^{3+} -Nanokristalle beschriebenen Verfahren^[335,336] hergestellt. (Makrokristallines LaPO_4 : Ce^{3+} , Tb^{3+} ist ein großtechnisch verwendeter Lampenleuchtstoff.^[337,338]) Die Herstellung von redispersierbaren, Er^{3+} -dotierten YVO_4 -Nanokristallen über einen hydrothermalen Prozess wurde von Kong et al. beschrieben.^[84] Eine gezielte Modifikation der Oberflächen von Seltenerd-dotierten Y_2O_3 -Nanopartikeln liefert in Wasser redispersierbare Nanopartikel.^[315] Trotz ihrer verhältnismäßig niedrigen UC-Effizienz stehen die Oxidmaterialien weiterhin im Mittelpunkt wissenschaftlicher Untersuchungen^[300,315] und sind auch bereits in der biologischen Bildgebung eingesetzt worden (siehe Abschnitt 5).^[180,315]

3.2. Fluoridnanokristalle

Fluoride bieten als Wirtgitter für UC-Leuchtstoffe eine Reihe von Vorteilen (siehe Abschnitt 2.1), weshalb die meisten hergestellten und untersuchten UC-Systeme auf Fluoridnanomaterialien beruhen.

3.2.1. Seltenerd-dotierte LnF_3 -Nanopartikel

Die optischen Eigenschaften von mikrokristallinem LaF_3 : Yb^{3+} , Er^{3+} ^[339-341] und YF_3 : Yb^{3+} , Er^{3+} ^[272,341,342] wurden bereits Ende der 1960er und Anfang der 1970er Jahre untersucht. Abhängig vom Ionenradius^[343] des Seltenerdkations weisen die Trifluoride entweder eine trigonale (Tysonit vom Typ LaF_3 ; Raumgruppe: $P\bar{3}c1$) oder eine orthorhombische Kristallstruktur (Typ: β - YF_3 ; Raumgruppe: $Pnma$) auf.^[344]

Bei Raumtemperatur kristallisieren die Trifluoride der leichten Lanthanoide ($\text{Ln} = \text{La-Nd}$) ausschließlich in der trigonalen Form,^[345-348] während die schweren Lanthanoide ($\text{Ln} = \text{Dy-Lu}$) und Yttrium orthorhombische Trifluorid-Kristallgitter^[349-352] bilden. Für $\text{Ln} = \text{Sm-Tb}$ sind die entsprechenden Trifluoride LnF_3 dimorph.^[343]

Die ersten Routen zur Synthese von LaF_3 -Nanopartikeln wurden 2001 von Dang et al.^[353] und Zhang et al.^[354] veröffentlicht. Ein Jahr später berichteten van Veggel et al.^[80] über die Synthese von mit Eu^{3+} , Er^{3+} , Nd^{3+} und Ho^{3+} dotierten, redispersierbaren LaF_3 -Nanokristallen. Für diese Nanopartikel wurde NIR-Emission nachgewiesen, die besonders für Anwendungen in der optischen Telekommunikation von Interesse ist.^[80] Die folgenden Jahre waren von einer steigenden Zahl an Publikationen zur Synthese von Seltenerd-dotierten Trifluoriden der Lanthanoide gekennzeichnet. Besonders ausführlich wurden die Eigenschaften von nanokristallinem YF_3 ,^[58,233,262,283,332,356-358] YbF_3 ,^[276] LaF_3 ,^[178,182,193,200,217,253,262,355,359-369] und LuF_3 ,^[370,371] untersucht.

Yan et al. gelang es, durch die Thermolyse von $\text{La}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ in einer heißen Lösung von Ölsäure und Octadecen monodisperse, gleichförmige LaF_3 -Nanoplättchen mit einem Durchmesser von 16 nm herzustellen.^[372] In einem der meistzitierten Artikel aus dem Jahr 2005 beschreiben Li und Yan^[58] eine zweistufige Synthese von YF_3 -Nanopartikeln. Die mit dem Ionenpaar Er^{3+} , Yb^{3+} dotierten und rund 40 nm großen Partikel zeigen außer der roten und grünen auch eine ungewöhnlich intensive blaue UC-Emission bei 411 nm.^[373,374] Wird in einer doppelt-logarithmischen Darstellung die Emissionsintensität über der Anregungsintensität aufgetragen, ergibt sich für die grüne und die rote Emission eine Gerade mit der Steigung zwei, was bedeutet, dass es sich hierbei um einen Zweiphotonenprozess handelt und für jedes emittierte Photon zwei NIR-Photonen absorbiert werden (Abbildung 5a). Für die blaue Emission hat die Steigung bei der oben beschriebenen Auftragung den Wert drei, sodass hier von einem Dreiphotonenprozess auszugehen ist (Abbildung 5b).

Kolloidale Partikel von LaF_3 : Yb^{3+} , Er^{3+} , LaF_3 : Yb^{3+} , Ho^{3+} und LaF_3 : Yb^{3+} , Tm^{3+} mit geringer Partikelgröße und enger Partikelgrößenverteilung standen auch im Zentrum der Untersuchungen von Chow und Yi.^[362] Bis heute werden fluoreszierende nanoskalige UC-Trifluoride intensiv beforscht. So gelang es Hu et al. 2008, sowohl hydrophobe als auch amphiphile LaF_3 : Yb^{3+} , Er^{3+} - und LaF_3 : Yb^{3+} , Ho^{3+} -Nanopartikel mit einem Durchmesser von 15 nm (Abbildung 6) in einem Ölsäure-Wasser-Gemisch herzustellen.^[217] Die publizierten Photos zeigen die UC-Emission der kolloidal in Wasser gelösten LaF_3 : Yb^{3+} , Ho^{3+} -Nanopartikel (Abbildung 7).

3.2.2. Lanthanoid-dotierte $M(\text{SE})\text{F}_4$ -Nanopartikel ($M = \text{Li, Na, K}$; $\text{SE} = \text{seltene Erden}$)

Das Phasengleichgewicht im fluoridischen Wirtgittersystem $\text{MF}(\text{SE})\text{F}_3$ ist in den letzten 60 Jahren ausführlich untersucht worden.^[453-458] UC-Leuchtstoffe auf Basis von makro-, mikro oder submikrokristallinem NaYF_4 wurden detailliert erforscht, und die Resultate finden sich zusammengefasst in mehreren Veröffentlichungen.^[33,34,50,375-378]

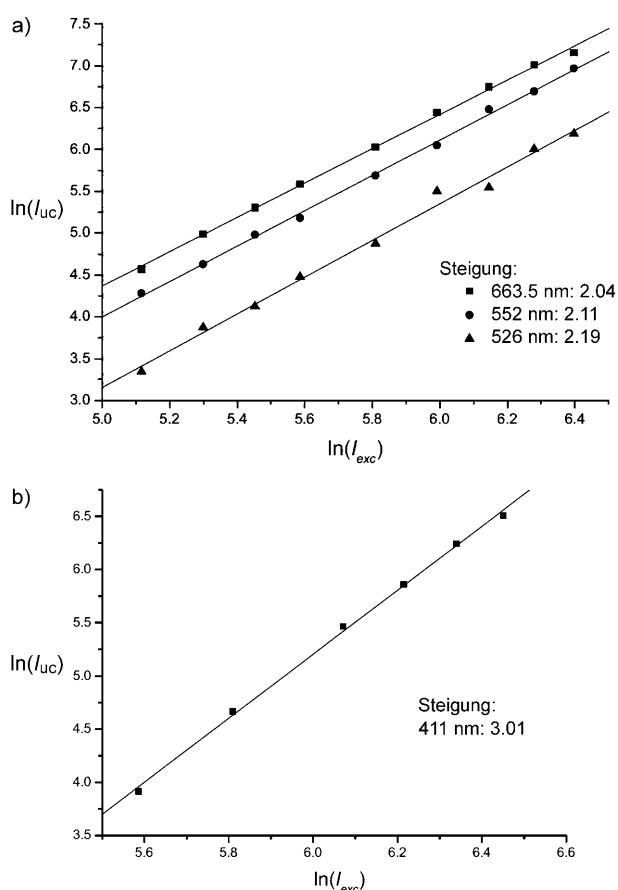


Abbildung 5. Doppelt-logarithmische Darstellung der UC-Emissionsintensität als Funktion der Anregungsleistung für $\text{YF}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$. a) Emissionslinien bei 663.5, 552 und 526 nm. b) Emissionslinie bei 411 nm. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [58]. Copyright Wiley-VCH 2005.

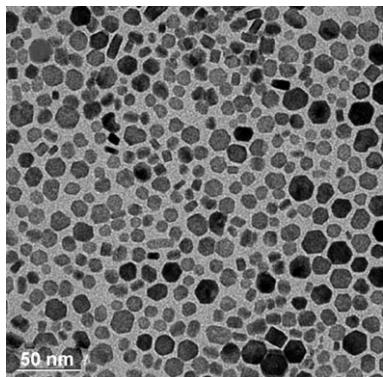


Abbildung 6. Transmissionselektronenmikroskop (TEM)-Bilder von aufwärtskonvertierenden $\text{LaF}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Ho}^{3+}$ -Nanokristallen. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [217]. Copyright American Chemical Society 2008.

Wegen ihrer herausragenden Eigenschaften wurden $\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ - und $\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ -dotiertes NaYF_4 besonders intensiv untersucht. In einer kleineren Zahl von Publikationen wurden auch andere Wirtgitter des Typs $\text{M}(\text{SE})\text{F}_4$ wie NaGdF_4 , LiGdF_4 , KYF_4 und LiLuF_4 sowie andere Dotierungen bezüglich ihrer UC-Eigenschaften behandelt.

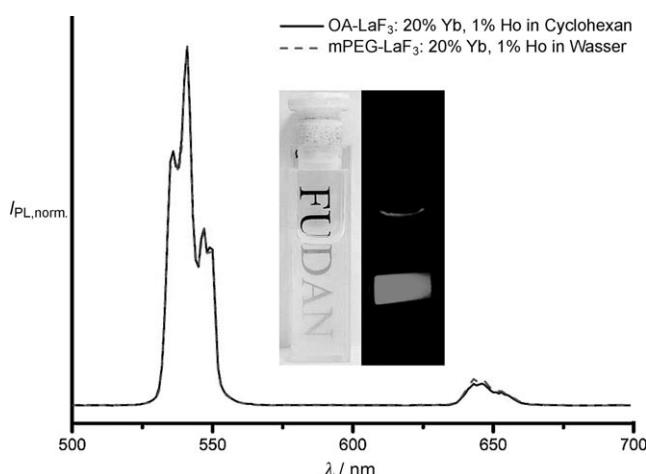


Abbildung 7. UC-Lumineszenzspektren bei Raumtemperatur von mit Öl-säure (OA) behandelten $\text{LaF}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Ho}^{3+}$ -Nanokristallen in Cyclohexan und von mit Glycolmonomethylether behandelten $\text{LaF}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Ho}^{3+}$ -Nanokristallen in Wasser unter CW-Anregung bei 980 nm (Leistung ca. 800 mW); mPEG = Polyethylenglycolmonomethylether. Einstich: Auf dem Photo der mit Glycolmonomethylether behandelten $\text{LaF}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Ho}^{3+}$ -Nanokristalle ist unter der Anregung eine nahezu reine grüne Emission zu erkennen. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [217]. Copyright American Chemical Society 2008.

So wurden undotierte und $\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ -dotierte NaLuF_4 -Mikroplättchen von Li et al.^[379] hergestellt. Erst kürzlich haben Hao et al. nicht nur die optischen, sondern auch die magnetischen Eigenschaften von $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ untersucht.^[380] Aus Trifluoracetaten hergestellte, $\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ -dotierte LiYF_4 -Nanokristalle waren Gegenstand einer Veröffentlichung von Yan et al.^[381]

In makrokristallinem $\text{LiYF}_4:\text{Nd}^{3+}$ wurde der Lawinenefekt – der seinerseits wiederum zu UC führen kann^[382,383] – bei Temperaturen unter 60 K beobachtet.^[384] Sytsma, Khaidukov und Guyot et al. haben die spektroskopischen Eigenschaften von Gd^{3+} in KYF_4 und LiYF_4 sowie von Nd^{3+} in LiYF_4 untersucht,^[385-387] Meijerink et al.^[388] die von Er^{3+} in LiYF_4 . Mit Pr^{3+} aktiviertes KYF_4 und LiLuF_4 wurden von Toncelli et al. hergestellt, charakterisiert und als potenzielle weiße Emitter diskutiert.^[389] Die makrokristallinen Materialien der Zusammensetzung $\text{KYF}_4:\text{Ln}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Er}^{3+}$) sind als UC-gepumpte Festkörperlaser bekannt.^[129,150,390-395] Erwähnenswert ist das von Meijerink et al. studierte, Eu^{3+} -dotierte LiGdF_4 , das Photonenkaskademission (Zweiphotonenemission, „quantum cutting“) im sichtbaren Spektralbereich zeigt.^[396]

2004 berichteten drei Forschungsgruppen über die Herstellung von lumineszierenden NaYF_4 -Nanokristallen in transparenten kolloidalen Lösungen. Die erste, in einer Zusammenarbeit der Gruppen von Haase und Güdel entwickelte Synthese basiert auf der Copräzipitation von nanopartikulärem $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ und $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ im hoch siedenden Lösungsmittel *N*-(2-Hydroxyethyl)ethylenediamin (HEEDA).^[59] Das Produkt dieses Verfahrens ist eine transparente, kolloidale Lösung von Partikeln mit kubischer Kristallstruktur. Die UC-Effizienz dieser Lösungen lag acht Größenordnungen über der Effizienz, die vorher von den-

selben Gruppen für Kolloide aus Lanthanoid-dotierten nanoskaligen Phosphaten erhalten worden war.^[59,64]

Photos, die diese Emission als Lichtbündel in der Lösung zeigen (Abbildung 3), sind seitdem als Blickfang in Veröffentlichungen über UC-Nanopartikel etabliert. Ungeachtet des deutlichen Fortschritts hatte die beschriebene Synthese auch Nachteile: So weist das Produkt eine relativ breite Partikelgrößenverteilung (5–30 nm) auf, und es entsteht die weniger effiziente, kubische α -Modifikation von NaYF_4 . Im selben Jahr publizierten Yi, Chen et al. eine Synthese für $\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ -dotiertes, kubisches NaYF_4 , bei der das Produkt durch eine Fällung der Seltenerdchloride mit NaF unter Zugabe von Ethyldiamintetraessigsäure (EDTA) erhalten wurde.^[62] Die sphärischen Partikel zeigten unbehandelt nach der Synthese eine enge Größenverteilung, mit einem Durchmesser von 32–46 nm. Nach dem Kalzinieren der trockenen Pulver bei 400–600 °C wiesen die jetzt in der hexagonalen Kristallstruktur vorliegenden Partikel intensive UC-Lumineszenz auf, allerdings hatten sich durch das Kalzinieren auch die Partikel vergrößert.

Ebenfalls 2004 stellte die Gruppe um Li in einer essigsauren Lösung nanopartikuläres, $\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ -dotiertes NaYF_4 in der hexagonalen Modifikation (β -Phase) mit einer Partikelgröße um 25 nm her (Abbildung 8a).^[73] Die Qualität der NaYF_4 -Nanokristalle stieg sprunghaft an, als das Verfahren von Yan et al. zur Herstellung homogener LaF_3 -Nanopartikel mit klar definierter Größe und Form auf die Präparation von NaYF_4 und anderen NaLnF_4 -Verbindungen übertragen wurde (Abbildung 8b).^[372] Die Methode, die auf der thermischen Zersetzung von Trifluoracetaten in einem Lösungsmittelgemisch aus Ölsäure und Octadecen basiert, wurde von mehreren Gruppen weiter verfeinert. Heutzutage ist diese Syntheseroute ein vielfach angewendetes Verfahren zu Präparation von monodispersen und gleichförmigen NaYF_4 -Nanokristallen und kann das Produkt sowohl in hexagonaler als auch in kubischer Phase liefern.^[75,79,93,186,192,194,201,207] Erstmals wurde das Syntheseverfahren von Chow und Yi 2006 auf die Präparation von NaYF_4 angewendet.^[186] Die Forscher zeigten die Bildung von sehr kleinen hexagonalen $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ -Nanopartikeln, wenn die Zersetzungsreaktion in reinem Oleylamin bei 330 °C abläuft. Nach unserer Kenntnis war dies

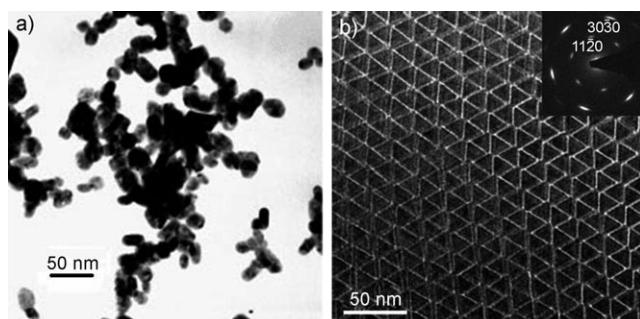


Abbildung 8. a) TEM-Bild von $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ -Nanokristallen, die in Essigsäure unter der Verwendung von EDTA hergestellt wurden. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [73]. Copyright Wiley-VCH 2005. b) TEM-Bilder der Überstruktur von LaF_3 -Nanoplättchen. Oben rechts ist das SAED-Muster abgebildet (SAED = selected area electron diffraction). Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [372]. Copyright American Chemical Society 2005.

das erste Beispiel für die Herstellung von $\beta\text{-NaYF}_4$ -Partikeln mit einer Größe im Bereich von 10 nm. Die Autoren berichteten über eine Dispergierbarkeit in organischen Lösungsmitteln, eine einheitliche Form sowie eine sehr enge Partikelgrößenverteilung, die durch TEM-Messungen ((10.5 ± 0.7) nm) und Größenbestimmung durch dynamische Lichtstreuung ((11.1 ± 1.3) nm) validiert wurde (Abbildung 9). Capobianco et al.^[79] gelang es, Seltenerd-dotierte NaYF_4 -Nanopartikel in Form von Sechsecken mit kubischer Kristallphase und einer durchschnittlichen Größe von 27.6 nm bei einer Standardabweichung von 1.6 nm herzustellen (Abbildung 10).

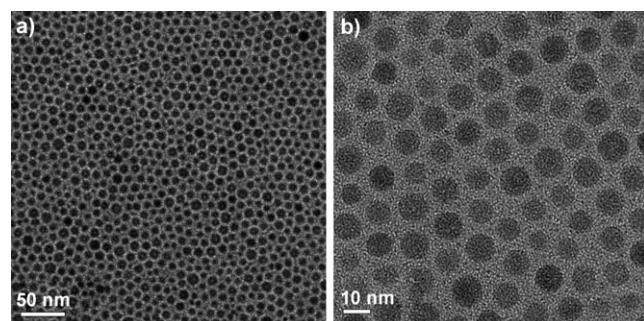


Abbildung 9. TEM-Bild von a) $\text{NaYF}_4:20\% \text{Yb}^{3+}, 2\% \text{Er}^{3+}$ -Nanokristallen bei einer Vergrößerung von 50000x und b) $\text{NaYF}_4:20\% \text{Yb}^{3+}, 2\% \text{Er}^{3+}$ -Nanokristallen bei einer stärkeren Vergrößerung von 150000x. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [186]. Copyright Wiley-VCH 2006.

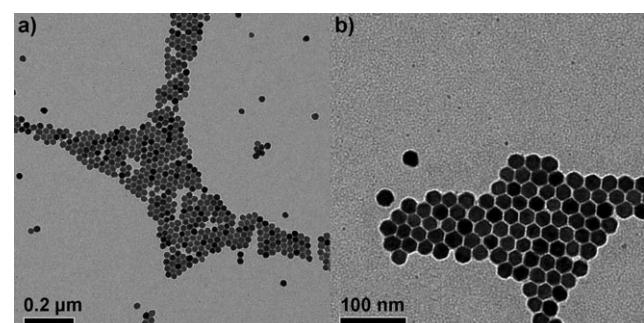


Abbildung 10. TEM-Bilder von sphärischen $\text{NaYF}_4:2\% \text{Er}^{3+}, 20\% \text{Yb}^{3+}$ -Nanokristallen. a) Schwache Vergrößerung; b) starke Vergrößerung. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [79]. Copyright American Chemical Society 2007.

Ein großer Vorteil der Nutzung von Trifluoracetaten als Ausgangsmaterialien liegt in der schnellen Bildung von reaktiven Fluoridzwischenstufen bei erhöhter Temperatur. Nachteile sind laut der Literatur die Freisetzung giftiger Gase, die Notwendigkeit hoher Temperaturen und das verhältnismäßig kleine Temperaturfenster von weniger als 10 K, innerhalb dessen die Zersetzung stattfindet. Als Folge davon können Probleme bei der Reproduzierbarkeit der Synthesen auftreten.^[245] Daraus erklärt sich der Aufwand, mit dem alternative Syntheseverfahren untersucht wurden, die ebenfalls eine genaue Steuerung von Kristallstruktur, Form und Größe der Partikel ermöglichen.

2008 berichteten Li und Zhang über verschiedene Methoden zur Synthese von phasenreinen hexagonalen NaYF_4 -Nanokristallen in Mischungen von Ölsäure und Octadecen bei 300°C. Statt der Trifluoracetate setzten die Autoren *in situ* hergestellte Seltenerdoleate, NaOH und NH_4F ein.^[61] Alternativ können die Ölsäure auch durch Stearinsäure und Trioctylphosphinoxid (TOPO) sowie das Octadecen als hoch siedendes Lösungsmittel durch Eicosen und Trioctylamin substituiert werden.^[215] Die Reaktionsprodukte waren von sehr hoher Qualität hinsichtlich der Partikelgrößenverteilung (mittlere Größe: 21 nm) und Partikelform (je nach Anteil der Ölsäure kugelförmige Partikel oder hexagonale Plättchen; Abbildung 11).^[215] Chen et al. gelang 2009 die Herstellung

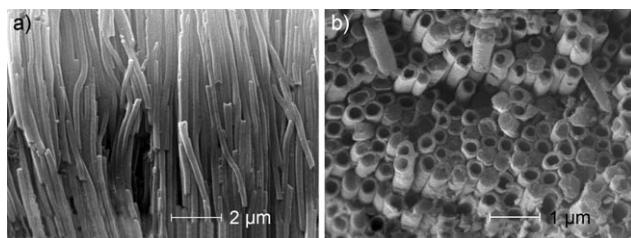


Abbildung 12. a) Vergrößertes Rasterelektronenmikroskop (SEM)-Bild eines Querschnitts durch eine Anordnung von Seltenerdfluorid-Nanoröhren nach der Entfernung des AAO-Templats. b) Das SEM-Bild der Unterseite der Seltenerdfluorid-Nanoröhren zeigt die senkrechte Anordnung auf dem Substrat. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [285]. Copyright Springer 2009.

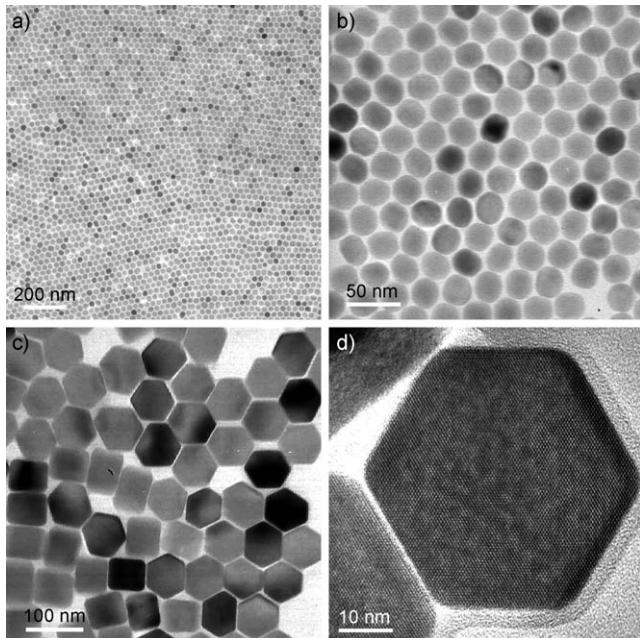


Abbildung 11. TEM-Bilder von a,b) kugelförmigen $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ -Nanopartikeln und c,d) $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ -Nanoplättchen bei unterschiedlichen Vergrößerungen. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [215]. Copyright IOP Publishing 2008.

von dotierten β - NaYF_4 -Nanopartikeln mit sehr homogener Größe und einer sehr engen Größenverteilung von (28.25 ± 0.76) nm ausgehend von NaF und Seltenerdoleaten.^[245] Nanoröhren aus dichtgepackten Nanokristallen (Abbildung 12) können durch Tränken einer Templates aus porösem, anodisch oxidiertem Aluminiumoxid (AAO) mit α - $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ -Nanopartikeln erhalten werden.^[285]

Die Dotierung von kubischen oder hexagonalen NaYF_4 -Nanopartikeln mit $\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ bzw. $\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ resultiert in Emissionslinien im roten und grünen bzw. im blauen Spektralbereich (Abbildung 3). In zahlreichen Veröffentlichungen werden Strategien zur Erweiterung des Emissionsbereiches und damit der emittierten Wellenlänge untersucht. Die Gruppe um Nann demonstrierte 2008, dass eine Vielzahl von Emissionswellenlängen durch die einfache Kombination von verschiedenen Kolloiden mit UC-Nanopartikeln mit verschiedenen Dotierungen erreicht werden kann. Die Forscher synthetisierten Kolloide mit $\text{NaYbF}_4:\text{Er}^{3+}$, $\text{NaYbF}_4:\text{Tm}^{3+}$,

$\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$ - und $\text{NaYbF}_4:\text{Ho}^{3+}$ -Partikeln, deren Emissionen im grünen und roten ($\text{NaYbF}_4:\text{Er}^{3+}$ und $\text{NaYbF}_4:\text{Ho}^{3+}$), überwiegend im blauen und infraroten ($\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$) sowie im blauen und infraroten Spektralbereich ($\text{NaYbF}_4:\text{Tm}^{3+}$) liegen, und stellten verschiedene Kombinationen dieser Kolloide her.^[211] Durch den gleichzeitigen Einbau von Yb^{3+} , Tm^{3+} und Er^{3+} in ein und dasselbe Wirtgitter und eine Anpassung der einzelnen Konzentrationen gelang es Wang und Liu, Kolloide mit bläulicher bis weißlicher ($\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+},\text{Er}^{3+}$) und grün-gelblicher bis rötlicher Gesamtemission ($\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$) zu erzeugen (Abbildung 13).^[60]

Die Vorteile der Oleat-basierten Synthese liegen in der engen Partikelgrößenverteilung, der hohen Effizienz der Lumineszenz und der hohen Phasenreinheit der Partikel. Obwohl die hexagonale makrokristalline Phase bei niedrigen Temperaturen thermodynamisch bevorzugt ist,^[407] wird bei Prozesstemperaturen unterhalb von 300°C die kubische Phase gebildet. Dies lässt darauf schließen, dass die Reaktion in Ölsäure kinetisch kontrolliert abläuft. Im Unterschied dazu entsteht bei der einfachen Festkörperreaktion von NH_4F , Na_2CO_3 und Seltenerdcarbonaten die nanokristalline β -Phase von NaYF_4 schon bei Raumtemperatur.^[228] Sofern die gleiche Reaktion in Oleylamin oder einer Mischung aus Oleylamin und Ölsäure abläuft, entstehen NaYF_4 -Nanokristalle mit hexagonaler Kristallstruktur und einer breiten Partikelgrößenverteilung von 4–10 nm.

Ein leistungsfähiges Hilfsmittel bei der Steuerung von kristallographischer Phase und Partikelgröße ist die Dotierung mit Gd^{3+} -Ionen.^[399] Wang et al. trugen Gd^{3+} zusätzlich zu Yb^{3+} und Er^{3+} in verschiedenen Konzentrationen in NaYF_4 ein und erhielten so das dreifach dotierte System $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+},\text{Gd}^{3+}$.^[399] Ohne die Gd^{3+} -Ionen bildete sich unter den gegebenen Reaktionsbedingungen eine Mischung aus hexagonaler und kubischer Phase. Mit steigender Gd^{3+} -Konzentration nimmt der Anteil der kubischen Phase zu gunsten der hexagonalen ab, darüber hinaus ist eine Verkleinerung der Partikel zu beobachten. Die Zugabe von Gd^{3+} zum binär dotierten $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ und zum ternär dotierten $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ wurde außerdem genutzt, um die Emissionsfarbe im sichtbaren Bereich für die Lanthanoid-dotierten, nun ternären bzw. quaternären Fluoridsysteme genau einzustellen.^[399]

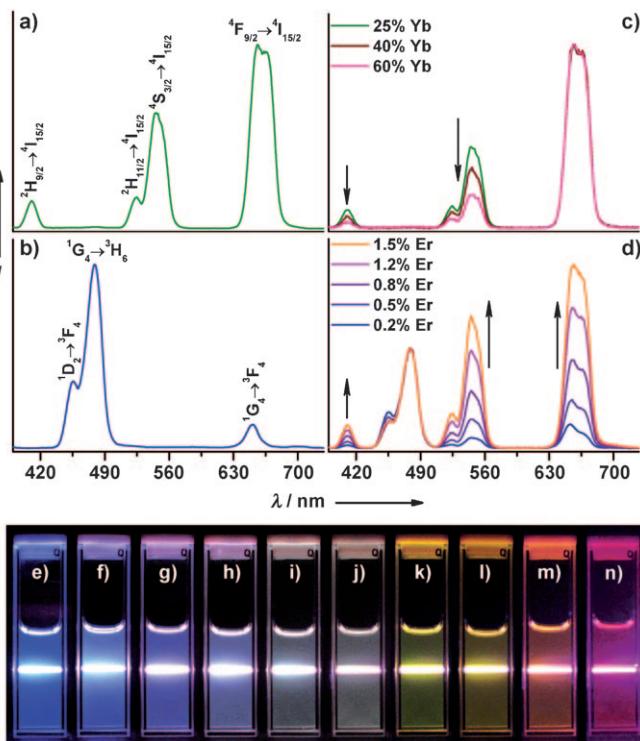


Abbildung 13. Bei Raumtemperatur gemessene UC-Emissionsspektren von a) $\text{NaYF}_4\text{:Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ (18 und 2 Mol-%), b) $\text{NaYF}_4\text{:Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ (20 und 0.2 Mol-%), c) $\text{NaYF}_4\text{:Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ (25-60 und 2 Mol-%) und d) $\text{NaYF}_4\text{:Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+},\text{Er}^{3+}$ (20, 0.2 und 0.2-1.5 Mol-%) in Ethanol-Lösungen. Die Photos zeigen die entsprechenden kolloidalen Lösungen von e) $\text{NaYF}_4\text{:Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ (20 und 0.2 Mol-%), f)-j) $\text{NaYF}_4\text{:Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+},\text{Er}^{3+}$ (20, 0.2 und 0.2-1.5 Mol-%) und k)-n) $\text{NaYF}_4\text{:Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ (18-60 und 2 Mol-%). Die Proben wurden bei 980 nm mit einem 600-mW-Diodenlaser angeregt. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [60]. Copyright American Chemical Society 2008.

Mittlerweile gibt es eine Vielzahl von Publikationen zur Synthese und Untersuchung von qualitativ hochwertigen Lanthanoid-dotierten NaYF_4 -Nanopartikeln mit kubischer^[44,46,55,59-63,71,72,75,78,79,93,117,177,186,187,189,194,196,200,201,204,208,212,213,222,224,226,261,262,275,283,397-404] und hexagonaler Kristallstruktur.^[46,62,72,73,78,93,117,176,177,183,186,191,192,194-196,201,203,204,207,215,216,221,225,399-401,405,462]

Besonders die Entwicklung eines geeigneten Verfahrens zur Synthese von nanopartikulären Partikeln mit hexagonaler Kristallstruktur stand wegen der Tendenz zur Bildung gleichförmiger Plättchen oder Fasern im Mikrometer- und Submikrometerbereich immer wieder vor Problemen.^[93]

2008 widmeten wir uns der Untersuchung von $\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ -dotiertem, kubischem KYF_4 mit einer Partikelgröße von ca. 13 nm, das über die HEEDA-Route hergestellt wurde.^[214] Die Nanokristalle zeigten eine geringe Lumineszenzeffizienz, die aber signifikant durch eine Umhüllung mit undotiertem Material verbessert werden konnte (siehe Abschnitt 3.4.1).

Komplexbildner sowie Donorliganden wie EDTA, Citrate, Trioctylphosphinoxid, Trioctylphosphin (TOP) oder Polyvinylpyrrolidon (PVP) wurden eingesetzt, um die Wirkung des amphiphilen Oberflächenreagens bezüglich der Verringerung der Partikelgröße und der Verhinderung einer Agglomeration zu verstärken.^[61,62,187,201,408]

3.2.3. Seltenerd-dotierte Fluoridnanokristalle mit anderer Stöchiometrie: MF_2 , MYF_5 , MY_2F_7

Die meisten Forschungen zu UC-Nanokristallen befassen sich mit dem Fluoridsystem $\text{M}(\text{SE})\text{F}_4$. Einige Arbeiten behandeln jedoch UC-Fluoridnanomaterialien, die nicht den in Abschnitt 3.2.1 und 3.2.2 diskutierten Zusammensetzungen $(\text{SE})\text{F}_3$ oder $\text{M}(\text{SE})\text{F}_4$ entsprechen.

Das kubische NaYF_4 (Raumgruppe $Fm\bar{3}m$, Nr. 225) ist isomorph zu CaF_2 . Im System $\text{NaF}-\text{MF}_3$ wird die Ladung auf dem Lanthanoidplatz durch die passende Zahl an Na^+ -Ionen im Gitter kompensiert. Dies trifft nicht nur auf die Struktur vom Fluorit-Typ zu, sondern auch auf die nichtstöchiometrischen Phasen der Zusammensetzung $\text{Na}_{0.5-x}\text{M}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ mit $0 \leq x \leq 1/7$.^[409] Mehrere Gruppen untersuchten nanokristalline Lanthanoid-dotierte Erdalkalimetallfluoride, von denen einige eine effiziente UC zeigten. Li et al. berichteten 2009 über die Herstellung von ca. 10 nm großen, qualitativ hochwertigen $\text{CaF}_2\text{:Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ -Nanokristallen durch eine Hydrothermalsynthese in einer Mischung aus Wasser und Ethanol (Abbildung 14).^[77] Die Autoren fanden, dass die UC-Effizi-

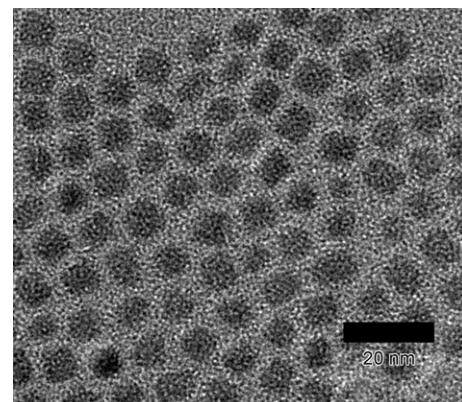


Abbildung 14. TEM-Bilder von $\text{CaF}_2\text{:Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ -Nanokristallen. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [77]. Copyright American Chemical Society 2009.

enz der CaF_2 -Nanopartikel jene des kubischen, $\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ -dotierten NaYF_4 gleicher Größe übersteigt. Der hier angewendete LSS-Prozess (LSS: liquid solid solution, dt. Flüssig-fest-Lösung) basiert auf einem Phasentransfer der Reaktanten zwischen den Grenzflächen, einer von Wang, Li et al. entwickelten Methode.^[262] Die Gruppe von Yan wandelte die Trifluoracetatmethode für NaYF_4 -Nanopartikel zur Herstellung von Erdalkalimetalldifluoriden ab. Gleichförmige Erdalkalimetallfluoride MF_2 ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$) mit verschiedenen Partikelgeometrien (dreidimensionale Netzwerke von Nanonadeln aus tetragonalem MgF_2 ; Nanoplättchen und -polyeder aus kubischem CaF_2 ; Nanoplättchen und -fasern aus kubischem SrF_2) wurden durch die thermische Zersetzung von Erdalkalimetalltrifluoracetaten ($\text{M}(\text{CF}_3\text{COO})_2$) in einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus Ölsäure, Oleylamin und Octadecen gewonnen. Die besten UC-Eigenschaften zeigten oberflächenmodifizierte $\text{SrF}_2\text{:Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ -Partikel.^[223] Die Teilchen hatten Abmessungen von 13 nm \times (80-

170 nm) (MgF_2), 33×45 nm (CaF_2), 36×25 nm (SrF_2 ; Abbildung 15) und 1000 nm (BaF_2). Kumar et al. beschrieben die optischen Eigenschaften von $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}$ -Nanokristallen, die in

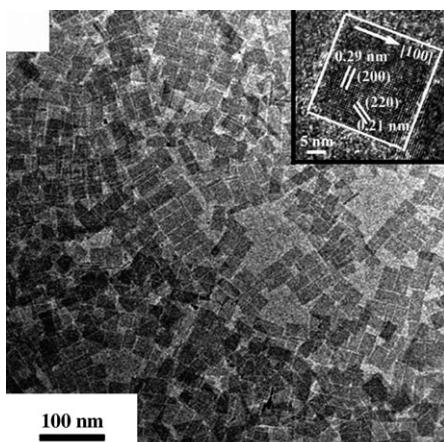


Abbildung 15. TEM-Bilder und hochauflöste (HR)-TEM-Bilder (Einschub) von SrF_2 -Nanoplättchen. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [223]. Copyright American Chemical Society 2009.

ein auf Hexafluorisopropyliden basierendes Polymerkompositmaterial eingebettet worden waren.^[99,410] Unter Anwendung der Langmuir-Blodgett-Technik (LB-Technik) präparierten Yan et al. Schichten aus CaF_2 -Partikeln mit Abmessungen von 9.5×2 nm.^[239]

Capobianco et al. gelang es, durch thermische Zersetzung von Seltenerdtrifluoracetaten in einer Mischung aus Ölsäure und Octadecen in Gegenwart von Bariumacetylacetonat kleine Partikel (15×5 nm) mit der Zusammensetzung $\text{BaYF}_5:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ herzustellen.^[227] In transparenter Lösung konnte unter Anregung in der NIR-Region eine intensive Emission im blauen Spektralbereich entsprechend dem Tm^{3+} -Übergang $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ nachgewiesen werden.

Die Synthese und optischen Eigenschaften von $\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ -dotierten RbY_2F_7 - und CsY_2F_7 -Nanopartikeln waren Gegenstand einer unserer Veröffentlichungen.^[259,411] Wir haben zwei Syntheserouten beschrieben, die zu Produkten mit einer breiten Partikelgrößenverteilung führen (Durchmesser 6–60 nm für die Rubidium- und 8–50 nm für die Caesiumverbindung). Capobianco et al. publizierten Untersuchungen zur Struktur und den optischen Eigenschaften kolloidaler $\text{Ln}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ -dotierter KY_3F_{10} -Nanokristalle.^[412]

Darüber hinaus gibt es noch mehrere Berichte über Glaskeramiken, für die z. B. nanoskaliges Seltenerd-dotiertes PbF_2 als Ursache für die Emission von sichtbarem Licht unter NIR-Anregung diskutiert wird.^[102,123,124,413,414]

3.3. Untersuchung einzelner UC-Nanokristalle

Lumineszierende Nanopartikel werden in der Regel über eine Mittelung der optischen Eigenschaften einer großen Zahl von Partikeln charakterisiert. Die Gruppen von Wu und Nann haben 2008 bzw. 2009^[234,415] einzelne Nanopartikel auf ihre UC-Lumineszenzeigenschaften untersucht. Dafür

wurden einzelne $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ -Partikel auf einer Si_3N_4 -Membran^[234] bzw. einer Goldnanokugel^[415] fixiert und anschließend spektroskopisch analysiert. Die Autoren berichteten, dass die untersuchten Partikel nicht blinken und photostabil sind (Abbildung 16).^[234]

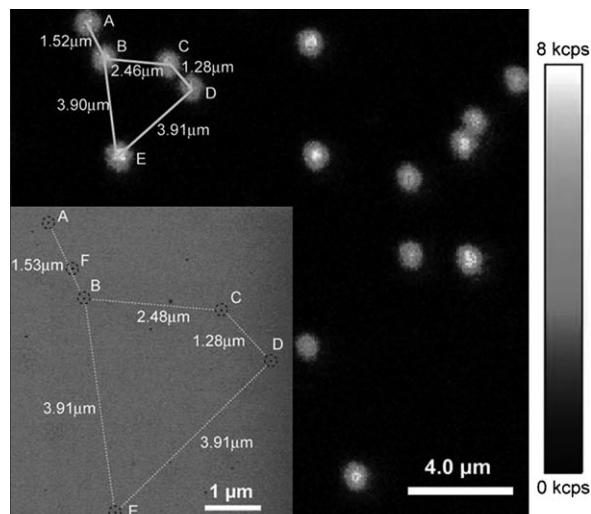


Abbildung 16. Einzelne UC-Nanopartikel auf einer Siliciumnitridmembran. Konfokales UC-Lumineszenz-Bild der einzelnen UC-Nanopartikel. Das TM-SEM-Bild (Einschub) des oberen linken Bereichs zeigt, dass die einzelnen beugungsbegrenzten Lumineszenzpunkte von einzelnen UC-Nanopartikeln erzeugt werden. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [234]. Copyright National Academy of Science (USA) 2009.

3.4. Das Kern-Schale-Konzept

Wegen ihres großen Oberfläche/Volumen-Verhältnisses liegt die Lumineszenzeffizienz von Nanopartikeln in der Regel deutlich unterhalb derjenigen des entsprechenden makrokristallinen Materials. Im Fall von UC-Lanthanoidmaterialien kann die Gegenwart von Oberflächenliganden wie OH^- oder NH_2 -Gruppen, die hochenergetische Schwingungsmoden aufweisen, zur Lösung der angeregten Lanthanoidzustände durch Multiphononenrelaxation führen. Bei vergleichsweise hohen Dotierungsgraden, wie im Fall von Yb^{3+} , kann der Energietransfer vom Kern zur Oberfläche über benachbarte Ionen in einer weiteren Verringerung der Effizienz resultieren. Die Standardmethode, um diese Energieverluste an der Oberfläche der Nanopartikel zu verringern, ist die Umhüllung mit einer geeigneten Beschichtung. Bei den hier diskutierten Lanthanoid-dotierten Nanopartikeln muss das Schalenmaterial so ausgewählt werden, dass möglichst jeglicher Energietransfer vom Kern auf die äußere Oberfläche des Partikels ausgeschlossen werden kann. Selbst dann ist mit einer Steigerung der Lumineszenz oder UC-Effizienz nur zu rechnen, wenn die Grenzfläche zwischen dem Kern und der Hülle wesentlich weniger löschen wirkende Defekte oder Störstellen aufweist als das Partikel auf seiner Außenoberfläche vor der Beschichtung.

In den vergangenen Jahren haben verschiedene Gruppen begonnen, die Effizienz der Strahlungskonversion in den hergestellten UC-Leuchtstoffen und -Nanopartikeln zu

quantifizieren.^[59,69,175,214,228,259,411,416] Wir haben für verschiedene UC-Nanopartikel die Ausbeute an sichtbarem Licht relativ zu makrokristallinem, hexagonalem NaYF_4 :18% Yb^{3+} ,2% Er^{3+} -Referenzmaterial bestimmt.^[59,214,259,411] Die ermittelten Intensitätsverhältnisse zwischen Referenz und nanopartikulären UC-Leuchtstoffproben zeigen eine starke Abhängigkeit von der Laserleistung, dem Zustand und der Größe der Nanopartikel und bewegen sich im Bereich von 100 bis 150000.^[59,214,259,411] 2009 verglichen wir die Emissionsintensität von hexagonalem, $\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ -dotiertem NaYF_4 mit einer Partikelgröße von 7 nm mit der von gleich zusammengesetzten, kubischen Partikeln mit einer Größe von 28 nm. Bei einer Laserleistung von 1.78 W wurde ein Effizienzverhältnis von etwa 10 ermittelt.^[228] Wegweisende Arbeiten zur Bestimmung der absoluten Quantenausbeute (QA) von makrokristallinen UC-Leuchtstoffen stammen von Page et al.^[175] Diesen zufolge ergibt sich für $\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ -dotiertes, hexagonales NaYF_4 eine QA von 4%. Auf der Grundlage des von Page et al. beschriebenen Messaufbaus wurde kürzlich von Boyer und van Veggel die absolute QA von kolloidalen, hexagonalen $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ -Nanopartikeln bestimmt; abhängig von der Partikelgröße wurden Werte von 0.005 bis 0.3 ermittelt.^[416]

3.4.1. Partikel mit einer passivierenden Umhüllung aus undotiertem Material

Wenn der Transfer der Anregungsenergie zur Partikeloberfläche in erster Linie über benachbarte Aktivatoren oder Sensibilisatoren erfolgt, ist eine Beschichtung des dotierten Kerns mit dem gleichen, aber undotierten Material der naheliegendste Ansatz. Die Bildung von Kern-Schale-Partikeln aus Materialien mit nur kleinen Unterschieden in den Gitterkonstanten der Kristallstruktur ist intensiv untersucht worden, vor allem für Halbleiterpartikel und einige dotierte Nanomaterialien mit großer Bandlücke.^[336,367,417] Verfahren zur Herstellung von Kern-Schale-Partikeln aus Seltenerdfuoriden wurden erst in den letzten Jahren entwickelt. Studien zur Bildung von passivierenden Umhüllungen auf nanopartikulärem, Seltenerd-dotiertem LaF_3 ,^[178] NaYF_4 ,^[61,72,192,221,224,463] KYF_4 ,^[214] NaGdF_4 ,^[418] undotiertem YF_3 ^[419] und ebenfalls undotiertem NaYF_4 ^[420] wurden in einer Reihe von Publikationen veröffentlicht. Yang et al. untersuchten dagegen NaYF_4 -Partikel mit invertierter Struktur, d.h. aus einem undotierten Kern und einer $\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ -dotierten Hülle.^[421]

Eine signifikante Verbesserung der UC-Fluoreszenz von Seltenerd-dotiertem NaYF_4 durch die Beschichtung mit undotiertem Kernmaterial wurde erstmals von Chow und Yi nachgewiesen (Abbildung 17).^[192] Die Forscher berichteten von einer Steigerung um den Faktor 30, wenn der dotierte Kern von einer 1.5 nm dicken Schicht von undotiertem NaYF_4 (β -Modifikation) umhüllt wird. Dieser Artikel gehört zu den meistzitierten Veröffentlichungen auf diesem Forschungsgebiet.

$\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ / NaYF_4 -Kern-Schale-Nanopartikel mit unterschiedlichen Kristallphasen des Kern- und Hüllensmaterials wurden 2007 von Mai et al. diskutiert.^[72] Ein Verfahren zur Synthese von β - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ / α - NaYF_4 -Kern-Schale-

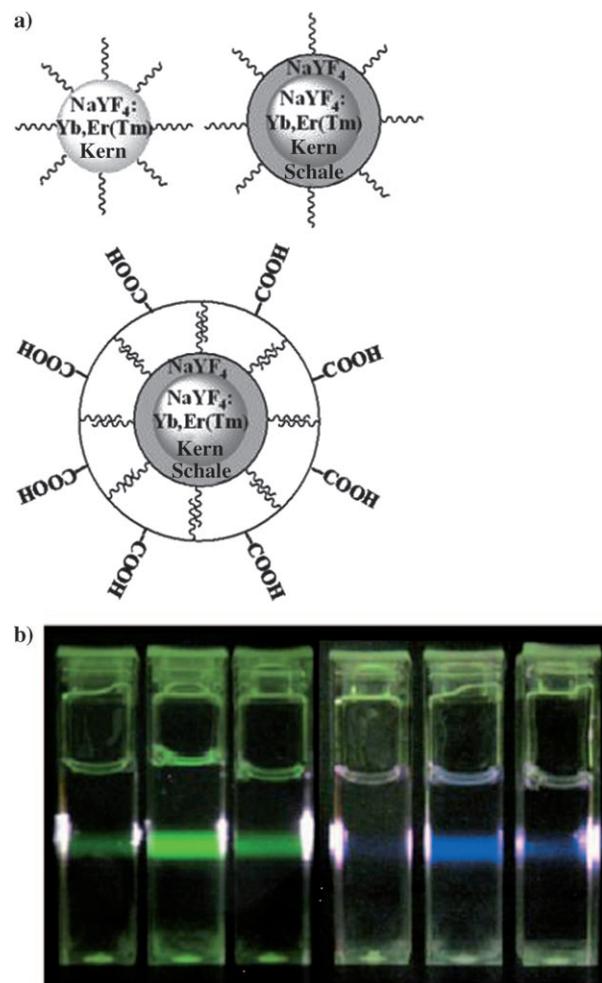


Abbildung 17. a) Struktur von UC-Nanopartikeln. b) Photos der UC-Lumineszenz: grün von $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ - und blau von $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ -Nanopartikeln in Lösung. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [192]. Copyright American Chemical Society 2007.

Partikeln mit einer Größe von rund 30 nm wird beschrieben, jedoch ist die Existenz zweier kristallographischer Phasen innerhalb eines Partikels nicht eindeutig nachgewiesen.

Üblicherweise wird aus einer Steigerung der durchschnittlichen Partikelgröße bei gleichzeitiger Erhöhung der Lumineszenzeffizienz auf die erfolgreiche Anlagerung von undotiertem Material an die Oberfläche des dotierten Primärpartikels geschlossen.^[192,214] Alternativ wurde die Gitterplatz-selective Spektroskopie genutzt, um zum einen Dotierungsatome auf Kristallgitterplätzen an der Partikeloberfläche zu identifizieren und zum anderen nachzuweisen, dass diese Plätze nach der Ablagerung von undotiertem Material zu innenliegenden Gitterplätzen werden.^[422] Sofern Kern und Hülle bei der Elektronenmikroskopie unterschiedliche Kontraste aufweisen, wie es z.B. bei $\text{NaYF}_4/\text{SiO}_2$ -Kern-Schale-Partikeln der Fall ist, können die Kern-Schale-Struktur sowie die Homogenität der Schichtdicke direkt visualisiert werden (Abbildung 18). Die Qualität der Kern-Schale-Struktur kann darüber hinaus auch durch Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) bestimmt werden.^[423-426] Idealerweise kommt eine Quelle für Synchrotronstrahlung zum Einsatz,

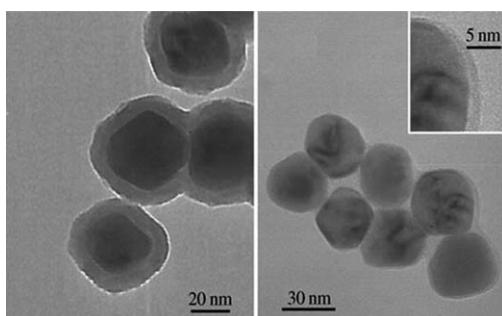


Abbildung 18. TEM-Bilder von SiO_2 -beschichteten Polyvinylpyrrolidon/ $\text{NaYF}_4\text{:Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ -Nanokristallen. Links mit einer Schichtdicke von ca. 10 nm, rechts mit einer sehr dünnen SiO_2 -Schicht. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [179]. Copyright Wiley-VCH 2006.

sodass die Probe mit Röntgenphotonen unterschiedlicher Energie angeregt werden kann. Bei niedrigen Photonenenergien erreichen nur Elektronen der in den äußersten Schichten lokalisierten Elemente den Detektor, während mit steigender Photonenenergie zunehmend auch Elektronen aus dem Kern der Partikel zum Detektor gelangen. Auf diese Weise ist es möglich, die Zusammensetzung von Hülle und Kern zu untersuchen.^[336,427] Kürzlich haben van Veggel et al.^[420] diese Technik in Kombination mit der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) verwendet, um die Kern-Schale-Struktur von $\beta\text{-NaYF}_4/\beta\text{-NaGdF}_4$ -Nanokristallen nachzuweisen.

3.4.2. Partikel mit Dotierungen in der Hülle

In der überwiegenden Zahl der Publikationen zu Kern-Schale-Partikel hat die inerte Hülle lediglich die Funktion, die Lumineszenzeffizienz des Kerns zu erhöhen (siehe Abschnitt 3.4.1). Seit 2008 gibt es jedoch auch Berichte über Kern-Schale-Nanopartikel, in denen auch die Hülle optisch aktive Zentren enthält.^[209,221,251,428] Mit diesen Ansatz werden unterschiedliche Ziele verfolgt, z.B. die Verbesserung der optischen Eigenschaften oder die Abstimmung der UC-Fluoreszenz.

So konnte durch die Dotierung des Partikelkerns mit Tm^{3+} und der Hülle mit Er^{3+} eine mehrfarbige Fluoreszenz erzeugt werden, ohne dass für die Emission von Tm^{3+} Lösungseffekte auftraten. Zhang et al. studierten hexagonale, nanokristalline $\text{NaYF}_4\text{:Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}/\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ -Kern-Schale-Partikel (AB)^[251] und $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}/\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}/\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ -Kern-Schale-Schale-Partikel (ABA).^[251] Die ABA-Nanokristalle mit Sandwichstruktur zeigen eine bemerkenswerte Intensivierung der Er^{3+} -Fluoreszenz.

Die Gruppe um Capobianco zeigte eine starke Erhöhung der grünen und roten Emission von $\text{NaGdF}_4\text{:Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ -Partikeln nach der Beschichtung mit Yb^{3+} -dotiertem NaGdF_4 .^[428] Hier wirkt sich ein zusätzlicher Energietransfer von angeregten Yb^{3+} -Ionen in der Hülle auf die Er^{3+} -Ionen im Kern günstig auf die Gesamteffizienz der Partikel aus (Abbildung 19). Die Emissionsintensität der Partikel mit aktiviertem Kern und aktivierter Hülle erhöht sich bezogen auf die herkömmlichen Partikel mit aktiviertem Kern und inerter

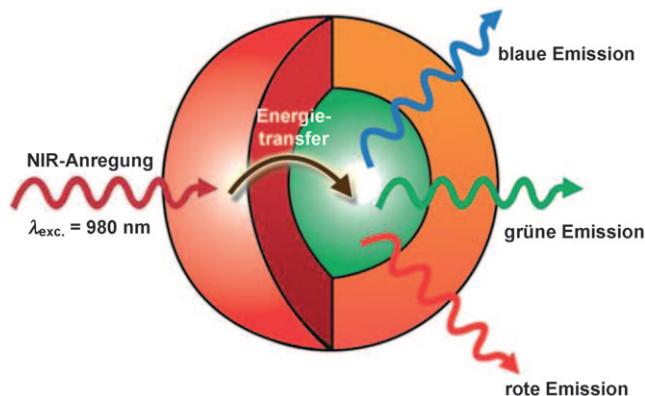


Abbildung 19. Aktiver-Kern/Aktiver-Schale-Nanopartikelstruktur mit Abbildung der Absorption von NIR-Strahlung durch die Yb^{3+} -reiche Schale (rot) und anschließendem Energietransfer zum Er^{3+} , Yb^{3+} -dotierten Kern (grün), der dann zu blauer, grüner und roter UC-Emission führt. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [428]. Copyright Wiley-VCH 2009.

Hülle um ca. den Faktor 3 für die grüne und um den Faktor 10 für die rote Emission.

3.4.3. Partikel mit Hüllen aus Siliciumdioxid

Eine große Zahl kolloidaler Nanomaterialien wurde mit amorphem SiO_2 beschichtet. Diese Hülle werden üblicherweise durch Reaktionen nach Stöber – also durch die kontrollierte Hydrolyse von Tetraalkoxysilanen – erzeugt. SiO_2 als Beschichtungsmaterial bietet eine Reihe von Vorteilen: chemische Beständigkeit, optische Transparenz und, besonders interessant, die Möglichkeit der Funktionalisierung der SiO_2 -Oberfläche durch eine Vielzahl von Verfahren. Diese Modifizierbarkeit ermöglicht auch eine Biofunktionalisierung der SiO_2 -beschichteten Nanopartikel;^[45] außerdem kennt man eine Vielzahl von Vorschriften für die Konjugation von Biomolekülen an eine SiO_2 -Oberfläche.^[429–431]

Nann und Darbandi übertrugen 2005 diese Technik der Beschichtung mit SiO_2 auf Fluoridnanopartikel, um die Oberfläche von YF_3 zu modifizieren.^[419] Die Oberflächenmodifikation von Seltenerd-dotierten NaYF_4 -Nanopartikeln wurde ein Jahr später von Zhang und Li beschrieben.^[61] Ihnen gelang die Abscheidung von SiO_2 -Schichten mit einstellbarer Dicke zwischen 2 und 10 nm auf PVP-stabilisierte, $\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ - oder $\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ -dotierte, kubische NaYF_4 -Nanokristalle (Abbildung 18).

Durch die Einlagerung von Tetramethylrhodaminothiocyanat (TRITC), Fluoresceinethiocyanat (FITC) oder Quantenpunkten in die auf $\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ - oder $\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ -dotierten NaYF_4 -Nanopartikeln abgeschiedenen SiO_2 -Schichten konnten Zhang und Li die Emissionsspektren der Nanopartikel beeinflussen.^[221] Die Besonderheit dieses Ansatzes liegt im beobachteten resonanten Förster-Energietransfer (FRET) zwischen den angeregten Aktivatoren und organischen Farbstoffen oder Quantenpunkten in der SiO_2 -Schicht. Als Resultat zeigen die Farbstoffe oder Quantenpunkte Emission unter Anregung der Kern-Schale-Partikel im NIR-Bereich.

4. Oberflächenfunktionalisierung durch Modifikation von Ligandenhülle und Partikeloberfläche

Rasante Fortschritte bei der Diagnose und Überwachung von ansteckenden und genetisch bedingten Krankheiten sind eine der Triebkräfte für die Entwicklung von empfindlicheren und effizienteren Markern für Markierungsexperimente. Die Eigenschaft von aufwärtskonvertierenden Nanopartikeln (UCNPs), unter Niedrig-Energie-Anregung im Nahinfrarotbereich im sichtbaren Spektralbereich zu emittieren, sollte in Biomarkierungsexperimenten für eine deutliche Verringerung der störenden Hintergrund-Autofluoreszenz von biologischem Material sorgen. Für einen Einsatz bei solchen Markierungsexperimenten müssen die Partikel mit biologischen Substraten kompatibel und in wässrigem Medium lösbar oder dispergierbar sein sowie selektiv an das biologische Ziel binden.

Ohne eine Nachbehandlung sind die bekannten UCNPs nicht in polaren Medien dispergierbar.^[432,433] Die angestrebten Eigenschaften können durch den Austausch oder die Modifikation der organischen Oberflächenliganden, durch die Zugabe von amphiphilen Polymeren, die mit den unpolaren Gruppen der Oberflächenliganden wechselwirken, oder durch die Silanisierung der Oberfläche erreicht werden. Für diese Methoden gibt es bereits eigene Übersichtsartikel von Liu und Wang sowie von Vetrone und Capobianco.^[47,48] Daher sollen an dieser Stelle nur einige sehr aktuelle Befunde angeführt werden.

Die meistverwendete Methode, um die Dispergierbarkeit von NaYF_4 -Nanopartikeln in Wasser zu erreichen, ist die Beschichtung der Teilchen mit einer über ein Sol-Gel-Verfahren erzeugten SiO_2 -Hülle.^[42,45,62,201,221,246,464] Um die so modifizierten Partikel anschließend an Biomoleküle zu binden, sind reaktive Reste wie Amino- oder Carboxygruppen erforderlich. Im Fall von SiO_2 -beschichteten Partikeln können biofunktionale Aminogruppen durch die Reaktion der SiO_2 -Oberfläche mit 3-Aminopropyltrimethoxysilan eingeführt werden, wie Shan und Ju gezeigt haben.^[201] Jiang et al. zufolge kann ebenso *N*-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamin (AEAPTM)^[246] verwendet werden. Mit Carboxygruppen functionalisierte NaYF_4 -Nanoleuchtstoffe können über die direkte Oxidation der Ölsäureliganden durch das Lemieux-von-Rudloff-Reagens erhalten werden.^[206] Das Vorhandensein von Carboxygruppen stellt auf der einen Seite die kolloidale Löslichkeit der Partikel in Wasser sicher und ermöglicht auf der anderen Seite die einfache Anbindung von Streptavidin über kovalente Bindungen (Abbildung 20). Das Ersetzen von unpolaren Liganden an der Oberfläche durch Liganden mit polaren Gruppen nach der Synthese ist eine weitere Möglichkeit, die Löslichkeit in Wasser zu gewährleisten. Gemäß unseren Befunden bindet 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) stark an die Oberfläche von $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ -Nanokristallen und führt zu einer hohen kolloidalen Löslichkeit der Partikel in Wasser.^[55] Von van Veggel et al.^[406] wurde schließlich der Austausch der Ölsäureliganden auf der Oberfläche $\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ - oder $\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ -dotierter NaYF_4 -Partikel gegen Polyethylenglycolphosphat beschrieben.

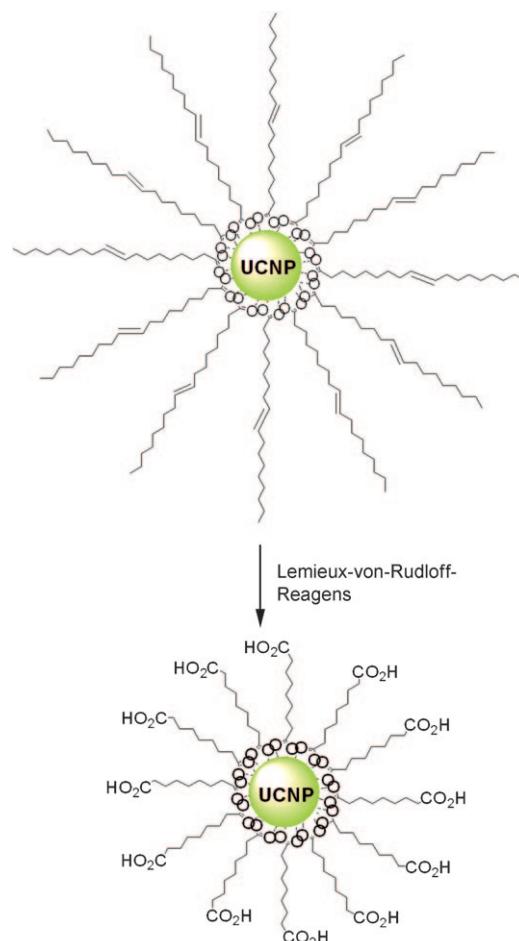


Abbildung 20. Mechanismus der Herstellung Carbonsäure-funktionalisierter UC-Nanopartikel aus Ölsäure-bedeckten Partikeln. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [206]. Copyright American Chemical Society 2008.

5. Anwendungen für aufwärtskonvertierende Nanopartikel

5.1. Anwendungen in Biologie und Diagnose

Viele Diagnosetechniken basieren auf der spezifischen Bindung von Reagentien – den so genannten Reportermolekülen – an die Zielmoleküle. Heutzutage wird eine Vielzahl unterschiedlicher Reportermolekülen eingesetzt, darunter Radioisotope, Enzyme und Fluoreszenzmarker. Qualitativ hochwertige, an biologische Makromoleküle gebundene UCNPs werden ebenfalls als Fluoreszenzmarker für die Visualisierung von biologischen Prozessen untersucht, da sie eine enge Partikelgrößenverteilung, eine hohe Photostabilität, schmale Emissionsbanden, eine gute Biokompatibilität sowie, wegen der unter NIR-Anregung schwachen Hintergrund-Autofluoreszenz, ein hohes Signal/Rausch-Verhältnis aufweisen.^[460] Darüber hinaus dringt NIR-Strahlung tief in biologisches Gewebe ein. Mögliche Anwendungen von UCNPs in der Biologie reichen vom einfachen Einschleusen lumineszierender Nanopartikel in biologische Systeme bis hin zum spezifischen Nachweis von Biomolekülen durch unter-

schiedliche Techniken wie FRET-basierte Chemosensoren. Abhängig von der Art des zu untersuchenden Gewebes wird die Detektion von Biomolekülen in „in vivo“ und „in vitro“ unterschieden. Biologische Anwendungen von UCNPs wurden erst kürzlich von Liu et al.^[460] und Wolfbeis et al.^[465] zusammengefasst.

5.1.1. In-vitro-Untersuchungen

Die erste Demonstration des Potenzials von UC-Materialien für diagnostische Zwecke von Tanke et al. und Hampl et al. – hier für Seltenerd-dotierte Yttriumoxysulfide – ist etwa zehn Jahre her.^[297,434-436] Zu jener Zeit bewegte sich der Durchmesser von UCNPs im Bereich von einigen Hundert Nanometern, sodass nur Oberflächenmarkierungen durchgeführt werden konnten.^[434] Zusätzlich war der Anteil an unspezifischen Bindungsreaktionen hoch, was die Detektionsempfindlichkeit verringerte. Es gelang jedoch, das Signal/Rausch-Verhältnis deutlich gegenüber dem konventioneller Reportermoleküle zu steigern. Bei der Verwendung von 400 nm großen UC-Partikeln erreichte die Gruppe um Hampl eine Nachweisgrenze von 10 pg humanem Choriongonadotropin (hCG) in einer 100- μ l-Probe, was einer Verbesserung um den Faktor zehn gegenüber herkömmlichen Reportersystemen wie kolloidalem Gold entspricht.^[436] Um UC-Partikel analog zu lumineszierenden Farbstoffmolekülen nutzen zu können, werden sehr kleine UCNPs (< 30 nm) benötigt, die aber zu jener Zeit nicht zur Verfügung standen. Tatsächlich vergingen noch mehrere Jahre, bevor für diesen Zweck zugeschnittene UCNPs hergestellt werden konnten.

Die starke Wechselwirkung zwischen Biotin und Avidin (oder Streptavidin) wird in der Bioanalytik vielfach genutzt.^[437-442] So wurde z.B. die Biokonjugation von SiO_2 -beschichteten $\text{LaF}_3:\text{Ln}^{3+}$ -Nanopartikeln mit FITC demonstriert.^[178] FITC kann bei 480 nm direkt angeregt werden. Die erfolgreiche Biokonjugation der biotinylierten $\text{LaF}_3/\text{SiO}_2$ -UC-Kern-Schale-Partikel an das FITC-Avidin (Abbildung 21) wurde anhand der um den Faktor 25 höheren FITC-Fluoreszenz gegenüber derjenigen nichtbiotinylierter Partikel nachgewiesen.^[178] In einer zeitgleich erschienenen Veröffentlichung berichtete die gleiche Gruppe, dass die optischen Eigenschaften der biotinylierten anorganischen Nanopartikel nahezu identisch mit denen der nichtfunktionalisierten sind, was wiederum eine Voraussetzung für die Entwicklung eines auf UCNPs basierenden Biosensors ist.^[443]

Ein weiterer Biosensor beruht auf dem FRET zwischen biokonjugierten UCNPs und Goldnanopartikeln und wurde von der Gruppe um Li entwickelt.^[184] Nach unserem Kenntnisstand ist dies das erste Beispiel für die Nutzung von FRET in einem Bioassay auf der Basis von UCNPs. Das FRET-System besteht hier aus 50 nm großen, biotinylierten $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ -Nanopartikeln und 7 nm großen, biotinylierten Goldnanopartikeln. Das Emissionsband der UCNPs bei 520 nm überlappt sehr gut mit der Plasmonabsorption der Goldnanopartikel. Folglich tritt Lumineszenzlösung auf, sobald der Abstand zwischen beiden Partikelarten klein genug ist. Wird das als spezifisches Kupplungsreagens (d.h. Netzwerkbildner) wirkende Avidin hinzugefügt, entsteht genau diese räumliche Nähe zwischen den jetzt über Avidin

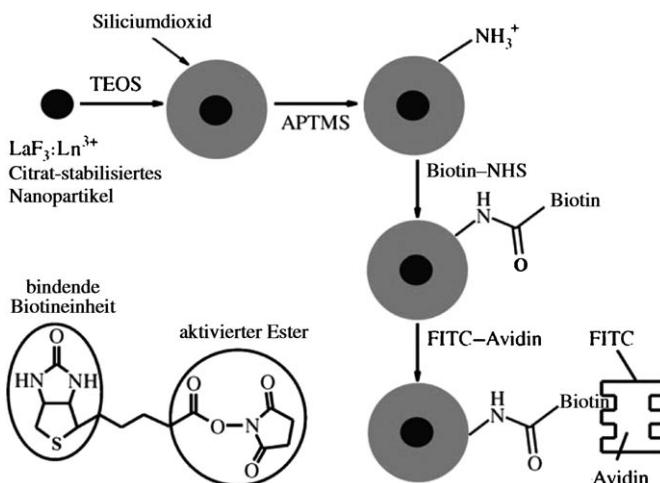


Abbildung 21. Strategie zur Präparation und Biokonjugation SiO_2 -beschichteter $\text{LaF}_3:\text{Ln}^{3+}$ -Nanopartikel an FITC-Avidin (nicht maßstabsgetreu). APTMS = $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$, TEOS = $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$, Biotin-NHS = durch Biotin-N-hydroxysuccinimid aktivierter Ester (unten links). Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [178]. Copyright Wiley-VCH 2006.

verbundenen, biotinylierten Spezies. Folglich nimmt die durch NIR angeregte Emissionsintensität mit steigender Avidinkonzentration ab, sodass auch geringe Spuren von Avidin nachzuweisen sind.

5.1.2. In-vivo-Untersuchungen

Die einfachste In-vivo-Anwendung von UCNPs ist ihre Freisetzung in lebenden Organismen und die folgende Messung der Nanopartikelverteilung innerhalb der Organismen. Für nanopartikuläres, $\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ -dotiertes Y_2O_3 wurde z.B. eine gute Biokompatibilität nachgewiesen, als Würmer damit geimpft wurden und nach der Anregung mit NIR-Strahlung entsprechende Agglomerate der Partikel deutlich detektierbar waren.^[180] In größeren Organismen wie Mäusen können UCNPs noch in Tiefen bis ca. 10 mm nachgewiesen werden.^[43]

RNA-Interferenz (RNAi) ist eine leistungsfähige genetische Methode zum Nachweis der spezifischen Suppression von Genen, die breite Anwendung von der funktionellen Genanalyse bis zur zielgerichteten Therapie, finden kann.^[444-446] Grundlage der Methode sind kurze Stücke doppelsträngiger RNA mit einer Länge von 21 bis 23 Nukleotiden (siRNA, small interference RNA). Für die Bildgebung der siRNA kommt ein spezielles FRET-System zum Einsatz, das auf einem die siRNA anfärbenden Akzeptorfarbstoff basiert. In der Regel wird dieser Akzeptorfarbstoff mit einem organischen Donorfarbstoff kombiniert, der auch durch Quantenpunkte ersetzt werden kann, wie Gao et al. gezeigt haben.^[447] Ein Problem bei der In-vivo-Anwendung sind die mögliche Toxizität sowie die starke Hintergrund-Autofluoreszenz der Quantenpunkte.^[184,448,449] Kürzlich berichteten Zhang und Jiang über die Nutzung von Seltenerd-codotierten NaYF_4 -UCNPs für die Untersuchung von siRNA in lebenden Zellen.^[450] Die UCNPs (Emissionswellenlänge 540 nm) fungieren dabei als FRET-Donor, und der in die siRNA interk-

aleriende Farbstoff BOBO-3 (breite Absorptionsbande bei 550 nm) wirkt als FRET-Akzeptor. Ist der Abstand zwischen der siRNA mit eingelagertem BOBO-3 und den modifizierten UCNPs klein genug, wird der Energietransfer von den NIR-angeregten Nanopartikeln auf BOBO-3 effizient und resultiert in einer Emission bei ca. 600 nm (Abbildung 22).

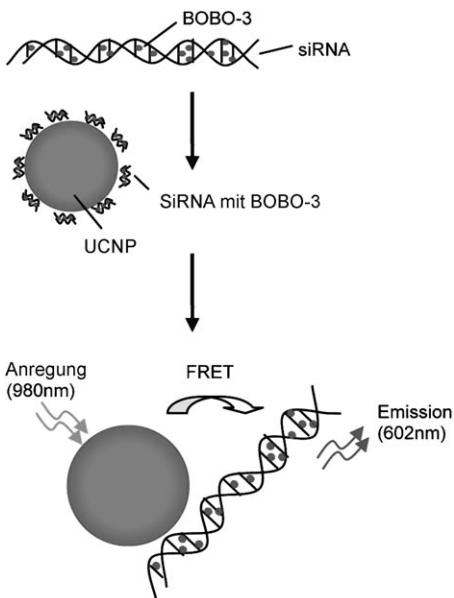


Abbildung 22. FRET-basierter UCNP/siRNA-BOBO3-Komplex. Unter Anregung der Nanopartikel bei 980 nm wird die Energie vom Donor (UCNP) auf den Akzeptor (BOBO-3) transferiert. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [450]. Copyright Wiley-VCH 2006.

5.2. Weitere Anwendungen

Über biologische Anwendungen hinaus sind UCNPs auch für andere Anwendungen in der Diskussion.^[466,467] In aktuellen Publikationen wird über die Anwendung einer Kombination von UCNPs und Dithienylethenen (DTE) für optische Speicheranwendungen und photochrome Schalter diskutiert.^[238,363,459] Diese beruhen auf Ringschluss- und Ringöffnungsreaktionen des DTE-Moleküls, die durch UV-Strahlung oder sichtbares Licht induziert werden. Um dieses System auch für NIR-Strahlung empfindlich zu machen, haben Branda et al. Kompositsschichten aus DTE und $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ oder $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ entwickelt.^[238] Die von den UCNPs unter NIR-Anregung emittierte, je nach Dotierung sichtbare oder ultraviolette Strahlung wird auf das DTE-Molekül übertragen und induziert dort eine Ringöffnung oder einen Ringschluss (Abbildung 23a). Der Wechsel zwischen den beiden Zuständen des Systems geht mit einer Farbänderung entlang des Weges der NIR-Strahlung einher (Abbildung 23b). Lichtempfindliche Strukturen auf der Basis von UCNPs, mit einer möglichen Anwendung in der Sicherheitstechnik, wurden von Kim et al. entwickelt.^[451]

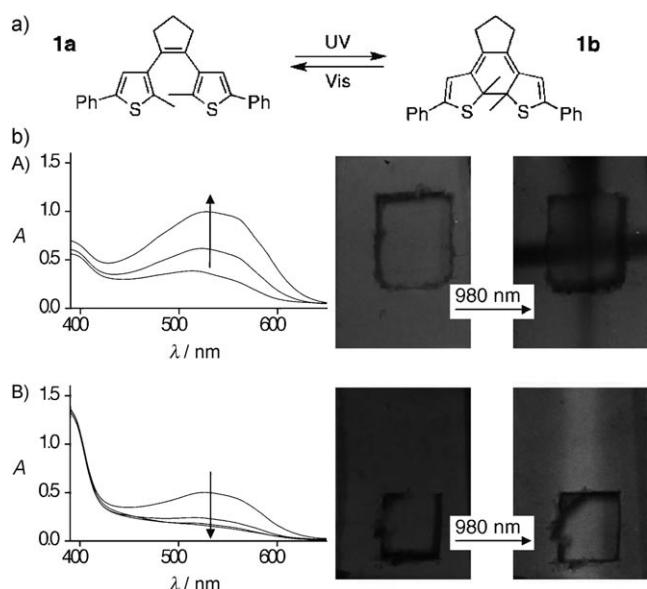


Abbildung 23. a) Photochromes Schalten durch Übergang zwischen elektronisch und strukturell unterschiedlichen DTE-Isomeren. b) Reaktionen A) $1\text{a} + \text{NaYF}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Yb}^{3+} \rightarrow 1\text{b}$ und B) $1\text{b} + \text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+} \rightarrow 1\text{a}$ bei Bestrahlung mit NIR-Licht (980 nm). Die Lichtstrahlen in den Photos rechts neben (A) und (B) entsprechen der Richtung des Laserstrahls. In (A) erfolgte die Bestrahlung zweimal in zueinander senkrechten Richtungen. Die Quadrate in den Photos sind die Durchlässe in den Probenhaltern, durch die die Absorption gemessen wurde. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [238]. Copyright American Chemical Society 2009.

6. Schlussfolgerungen und Ausblick

Im Hinblick auf ihre biologischen Anwendungen profitieren UCNPs von einer Reihe einzigartiger Eigenschaften, wie 1) der hohen Nachweisempfindlichkeit wegen der kaum vorhandenen Hintergrund-Autofluoreszenz, 2) der geringeren Toxizität gegenüber der von Quantenpunkten sowie 3) der großen Eindringtiefe in Kombination mit Photostabilität und optischer Durchstimmbarkeit. Mehrere Aktivator-Wirtgitter-Kombinationen wurden entwickelt und intensiv untersucht. Die meisten Wissenschaftler stimmen darin überein, dass für biomedizinische Anwendungen zurzeit die hexagonale Modifikation des Seltenerd-dotierten NaYF_4 am vielversprechendsten ist.

Mittlerweile gibt es eine große Zahl an Veröffentlichungen zur Herstellung von qualitativ hochwertigen, Seltenerd-dotierten, hexagonalen NaYF_4 -Nanopartikeln mit enger Partikelgrößenverteilung und hoher Lumineszenzeffizienz. Aus dieser kaum überschaubaren Menge an Publikationen mit diversen Syntheseverfahren können jedoch letztlich nur zwei extrahiert werden, die zu Partikeln führen, die den Anforderungen genügen. In den allermeisten Fällen werden die Partikel entweder über die Trifluoracetatroute (Übertragung auf NaYF_4 durch Chow und Yi) oder über die Ölsäureroute (von Zhang und Li) präpariert.^[186,215] Zusätzlich zur weiteren Verbesserung der Verfahren für die Synthese von Seltenerd-dotierten $\beta\text{-NaYF}_4$ -Nanopartikeln mit engen Partikelgrößenverteilungen, passenden optischen Eigenschaften und Partikelgrößen sowie einer verbesserten Anwender-

freundlichkeit wird vor allem die Suche nach bisher unentdeckten UC-Ionen und neuen Kombinationen von Aktivatoren und Wirtgittern im Mittelpunkt der Forschung stehen.

In den letzten fünf Jahren wurde der Nutzen von UCNPs in Nukleinsäure- und Immunassays für In-vivo und In-vitro-Verfahren beschrieben, allerdings sind die Anwendungen bisher vielfach auf das simple Einbringen von lumineszierenden Nanopartikeln in biologische Systeme und den Nachweis der Partikel selbst beschränkt. Um molekulare Fluoreszenzmarker (Molekulargewicht um 300 g mol^{-1})^[452] mit der Möglichkeit der Positionsbestimmung von Zellstrukturen im Nanometerbereich zu ersetzen, sind Partikel mit einer Größe von 20 nm oft zu groß.

Die Gesamtqualität der derzeitigen UCNPs ist für das anspruchsvollste Feld der Bildgebung in der Biomedizin – die selektive Darstellung von molekularen und zellulären Geschehnissen in der molekularen Neurobildgebung – bei weitem nicht ausreichend. Generell lässt sich sagen, dass die geringe Reproduzierbarkeit vieler Methoden eine umfassende Kontrolle der Oberflächenchemie und damit der kolloidalen Stabilität sowie der Lumineszenzeffizienz verhindert.

An dieser Stelle wagen wir die Behauptung, dass trotz des bereits beachtlichen Fortschritts noch immer essenzielle Probleme zu lösen sind, bevor die UCNPs ihr volles Potenzial für die praktische Anwendung entfalten und ihren Weg in den Klinikalltag finden werden.

Die Autoren danken den Gutachtern für viele gute Verbesserungsvorschläge und Stephanie Möller für die Übersetzung ins Deutsche.

Eingegangen am 17. August 2010,
veränderte Fassung am 21. Januar 2011
Online veröffentlicht am 30. Mai 2011

- [1] F. Auzel, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 139.
- [2] H. U. Güdel in *Topics in Current Chemistry*, Vol. 214 (Hrsg.: H. Yersin), Springer, New York, **2001**, S. 1.
- [3] D. R. Gamelin, H. U. Güdel, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 235.
- [4] F. Auzel, *Proc. IEEE* **1973**, *61*, 758.
- [5] J. Wright in *Topics in Applied Physics*, Vol. 15 (Hrsg.: D. J. Diestler, F. K. Fong, K. F. Freed, R. Kopelman, J. C. Wright), Springer, New York, **1976**, S. 239.
- [6] F. Auzel, *C. R. Acad. Sci.* **1966**, *262*, 1016.
- [7] F. Auzel, *C. R. Acad. Sci.* **1966**, *263*, 819.
- [8] K. König, *J. Microsc.* **2000**, *200*, 83.
- [9] W. M. McClain, R. E. Harris in *Excited States* (Hrsg.: E. C. Lim), Academic Press, New York, **1978**, S. 1.
- [10] Y. Dong, J. Xu, G. Zhou, G. Zhao, M. Jie, L. Y. Yang, L. Su, J. Qiu, W. Feng, L. Lin, *Opt. Express* **2006**, *14*, 1899.
- [11] R. Scheps, *Prog. Quantum Electron.* **1996**, *20*, 271.
- [12] N. Bloembergen, *Phys. Rev.* **1962**, *127*, 1918.
- [13] L. R. Dalton, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1060.
- [14] W. R. Zipfel, R. M. Williams, R. Christie, A. Yu. Nikitin, B. T. Hyman, W. W. Webb, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2003**, *100*, *12*, 7075.
- [15] Y. Mita, E. Nagasawa, *NEC Res. Dev.* **1974**, *33*, 61.
- [16] G. F. Garlick, *J. Contemp. Phys.* **1976**, *17*, 127.
- [17] O. S. Wenger, H. U. Güdel, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5747.
- [18] S. M. Jacobsen, H. U. Güdel, *J. Lumin.* **1989**, *43*, 125.
- [19] R. Moncorge, F. Auzel, J. M. Breteau, *Philos. Mag. B* **1985**, *51*, 489.
- [20] O. S. Wenger, H. U. Güdel, R. Valiente, *High-Pressure Res.* **2002**, *22*, 57.
- [21] O. S. Wenger, H. U. Güdel, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 157.
- [22] O. S. Wenger, H. U. Güdel, R. Valiente, *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 235116.
- [23] D. R. Gamelin, H. U. Güdel, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12143.
- [24] D. R. Gamelin, H. U. Güdel, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 10222.
- [25] D. R. Gamelin, H. U. Güdel, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5154.
- [26] M. Wermuth, H. U. Güdel, *J. Phys. Condens. Matter* **2001**, *13*, 9583.
- [27] M. Wermuth, H. U. Güdel, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *281*, 81.
- [28] M. Wermuth, H. U. Güdel, *J. Lumin.* **2000**, *87*–89, 1014.
- [29] M. Wermuth, H. U. Güdel, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10102.
- [30] M. Wermuth, H. U. Güdel, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 1393.
- [31] N. A. Stump, G. M. Murray, G. D. Delcul, R. G. Haire, J. R. Peterson, *Radiochim. Acta* **1993**, *61*, 129.
- [32] P. J. Deren, W. Strek, E. Zych, J. Drozdzynski, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *332*, 308.
- [33] N. Menyuk, K. Dwight, J. W. Pierce, *Appl. Phys. Lett.* **1972**, *21*, 4, 159.
- [34] T. Kano, T. Suzuki, A. Suzuki, S. Minagawa, *J. Electrochem. Soc.* **1973**, *120*, C87.
- [35] W. Lenth, R. M. Macfarlane, *Opt. Photon. News* **1992**, *3*, 8.
- [36] W. Lenth, R. M. Macfarlane, *J. Lumin.* **1990**, *45*, 346.
- [37] M. F. Joubert, *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 10031.
- [38] A. Shalav, B. S. Richards, T. Trupke, K. W. Kramer, H. U. Güdel, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 13503.
- [39] C. Strohhofer, A. Polman, *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 4314.
- [40] P. G. Kik, A. Polman, *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 5008.
- [41] E. Downing, L. Hesselink, J. Ralston, R. M. Macfarlane, *Science* **1996**, *273*, 1185.
- [42] A. R. Jalil, Y. Zhang, *Biomaterials* **2008**, *29*, 4122.
- [43] D. K. Chatterjee, A. J. Rufaihah, Y. Zhang, *Biomaterials* **2008**, *29*, 937.
- [44] M. Nyk, R. Kumar, T. Y. Ohulchansky, E. J. Bergey, P. N. Prasad, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3834.
- [45] J. Shan, J. Chen, J. Meng, J. Collins, W. Soboyejo, J. S. Friedberg, Y. Ju, *J. Appl. Phys.* **2008**, *104*, 094308.
- [46] F. Wang, D. K. Chatterjee, Z. Li, Y. Zhang, X. Fan, M. Wang, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 5786.
- [47] F. Wang, X. Liu, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 976.
- [48] F. Vetrone, J. A. Capobianco, *Int. J. Nanotechnol.* **2008**, *5*, 1306.
- [49] P. Rahman, M. Green, *Nanoscale* **2009**, *1*, 214.
- [50] K. W. Kramer, D. Biner, G. Frei, H. U. Güdel, M. P. Hehlen, S. R. Luthi, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1244.
- [51] A. Aebischer, M. Hostettler, J. Hauser, K. Krämer, T. Weber, H.-U. Güdel, H.-B. Bürgi, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2869; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2802.
- [52] A. Aebischer, S. Heer, D. Biner, K. Krämer, M. Haase, H. U. Güdel, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *407*, 124.
- [53] M. P. Hehlen, M. L. F. Phillips, N. J. Cockcroft, H. U. Güdel in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Vol. 10 (Hrsg.: E. J. Kramer), Pergamon/Elsevier, Oxford, **2001**, S. 9456.
- [54] X. Chen, E. Ma, G. Liu, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 10404.
- [55] H. Schäfer, P. Ptacek, K. Kömppe, M. Haase, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 1396.
- [56] R. Diamente, M. Raudsepp, F. C. J. M. van Veggel, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 363.
- [57] Z. Xu, C. Li, P. Yang, C. Zhang, S. Huang, J. Lin, *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 4752.
- [58] R. Yan, Y. Li, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, *5*, 763.
- [59] S. Heer, K. Kömppe, M. Haase, H. U. Güdel, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 2102.
- [60] F. Wang, X. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5642.

- [61] Z. Li, Y. Zhang, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7896; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7732.
- [62] G. Yi, H. Lu, S. Zhao, Y. Ge, W. Yang, D. Chen, L.-H. Gu, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 2191.
- [63] G. Blasse, B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, 1. Aufl., Springer, Berlin, **1994**, S. 1.
- [64] S. Heer, O. Lehmann, M. Haase, H. U. Güdel, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3288; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3179.
- [65] T. Soukka, K. Kuningas, T. Rantanen, V. Haaslahti, T. Lövgren, *J. Fluoresc.* **2005**, *15*, 513.
- [66] K. Kuningas, T. Rantanen, T. Ukonaho, T. Lövgren, T. Soukka, *Anal. Chem.* **2005**, *77*, 7348.
- [67] K. Kuningas, T. Ukonaho, H. Päkkilä, T. Rantanen, J. Rosenberg, T. Lövgren, T. Soukka, *Anal. Chem.* **2006**, *78*, 4690.
- [68] J. F. Suyver, J. Grimm, K. W. Kramer, H. U. Güdel, *J. Lumin.* **2005**, *114*, 53.
- [69] J. F. Suyver, J. Grimm, M. K. van Veen, D. Biner, K. W. Krämer, H. U. Güdel, *J. Lumin.* **2006**, *117*, 1.
- [70] J. F. Suyver, A. Aebischer, S. García-Revilla, P. Gerner, H. U. Güdel, *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 125123.
- [71] J. F. Suyver, A. Aebischer, D. Biner, P. Gerner, J. Grimm, S. Heer, K. W. Krämer, C. Reinhard, H. U. Güdel, *Opt. Mater.* **2005**, *27*, 1111.
- [72] H.-X. Mai, Y.-W. Zhang, L.-D. Sun, C.-H. Yan, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 13721.
- [73] J. H. Zeng, J. Su, Z.-H. Li, R.-X. Yan, Y.-D. Li, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2119.
- [74] P. Boutinaud, R. Mahiou, N. Martin, M. Malinowski, *J. Lumin.* **1997**, *72*–74, 809.
- [75] J.-C. Boyer, F. Vetrone, L. A. Cuccia, J. A. Capobianco, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7444.
- [76] R. Kumar, M. Nyk, T. Y. Ohulchansky, C. A. Flask, P. N. Prasad, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 853.
- [77] G. Wang, Q. Peng, Y. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14200.
- [78] L. Wang, Y. Li, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 727.
- [79] J.-C. Boyer, L. A. Cuccia, J. A. Capobianco, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 847.
- [80] J. W. Stouwdam, F. C. J. M. van Veggel, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 733.
- [81] B. M. Tissie, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2837.
- [82] S. Polizzi, S. Bucella, A. Speghini, F. Vetrone, R. Naccache, J. C. Boyer, J. A. Capobianco, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1330.
- [83] H. Lai, B. Chen, W. Xu, X. Wang, Y. Yang, Q. Meng, *J. Alloys Compd.* **2005**, *395*, 181.
- [84] Y. Sun, H. Liu, X. Wang, X. Kong, H. Zhang, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2726.
- [85] F. Vetrone, J.-C. Boyer, J. A. Capobianco, A. Speghini, M. Bettinelli, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 10747.
- [86] Z. Xu, X. Kang, C. Li, Z. Hou, C. Zhang, D. Yang, G. Li, J. Lin, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 6706.
- [87] H. Guo, N. Dong, M. Yin, W. Zhang, L. Lou, S. Xia, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 19205.
- [88] A. Patra, C. S. Friend, R. Kapoor, P. N. Prasad, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3650.
- [89] A. Patra, P. Ghosh, P. S. Chowdhury, M. A. R. C. Alencar, W. Lozano, B. N. Rakov, G. S. Maciel, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 10142.
- [90] A. Patra, C. S. Friend, R. Kapoor, P. N. Prasad, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 1909.
- [91] G. Chen, G. Somesfalean, Y. Liu, Z. Zhang, Q. Sun, F. Wang, *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 195204.
- [92] X. Wang, X. Kong, Y. Yu, Y. Sun, H. Zhang, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 15119.
- [93] H.-X. Mai, Y.-W. Zhang, R. Si, Z.-G. Yan, L.-D. Sun, L.-P. You, C.-H. Yan, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6426.
- [94] F. Vetrone, J.-C. Boyer, J. A. Capobianco, A. Speghini, M. Bettinelli, *Nanotechnology* **2004**, *15*, 75.
- [95] K. Soga, A. Okada, Y. Saito, Y. Kameyama, T. Konishi, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2007**, *20*, 7.
- [96] Y. Suna, Y. Chena, L. Tian, Y. Yub, X. Kong, Q. Zengb, Y. Zhang, H. Zhang, *J. Lumin.* **2008**, *128*, 15.
- [97] G. A. Kumar, C. W. Chen, R. E. Rimann, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 093123.
- [98] Y. Bai, K. Yang, Y. Wang, X. Zhang, Y. Song, *Opt. Commun.* **2008**, *281*, 2930.
- [99] G. A. Kumar, C. W. Chen, J. Ballato, R. E. Rimann, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 1523.
- [100] R. Naccache, F. Vetrone, A. Speghini, M. Bettinelli, J. A. Capobianco, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 7750.
- [101] M. Yu, J. Lin, Z. Wang, J. Fu, S. Wang, H. J. Zhang, Y. C. Han, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2224.
- [102] V. K. Tikhomirov, M. Mortier, P. Gredin, G. Patriarche, C. Görller-Walrand, V. V. Moshchalkov, *Opt. Express* **2008**, *16*, 19, 14544.
- [103] Y. Mao, T. Tran, X. Guo, J. Y. Huang, C. K. Shih, K. L. Wang, J. P. Chang, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 748.
- [104] P. Zhang, S. Rogelj, K. Nguyen, D. Wheeler, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12410.
- [105] J. A. Capobianco, F. Vetrone, T. D. Alesio, G. Tessari, A. Speghini, M. Bettinelli, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 3203.
- [106] S. Q. Man, E. Y. B. Pun, P. S. Chung, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 483.
- [107] I.-I. Oprea, H. Hesse, K. Betzler, *Phys. Status Solidi B* **2005**, *242*, 12, R109.
- [108] A. S. Oliveira, M. T. de Araujo, A. S. Gouveia-Neto, J. A. Medeiros Neto, A. S. B. Sombra, Y. Messaddeq, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*, 753.
- [109] C. B. de Araujo, L. S. Menezes, G. S. Maciel, L. H. Acioli, A. S. L. Gomes, Y. Messaddeq, A. Florez, M. A. Aegerter, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *68*, 602.
- [110] M. Shojiya, M. Takahashi, R. Kanno, Y. Kawamoto, K. Kadono, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *67*, 2453.
- [111] A. Remillieux, B. Jacquier, *J. Lumin.* **1996**, *68*, 279.
- [112] J. Fernandez, R. Balda, M. Sanz, L. M. Lacha, A. Oleaga, J. L. Adam, *J. Lumin.* **2001**, *94*–95, 325.
- [113] L. H. Acioli, J. T. Guo, C. B. de Araujo, T. Messaddeq, M. A. Aegerter, *J. Lumin.* **1997**, *72*–74, 68.
- [114] R. Balda, M. Sanz, A. Mendorioz, J. Fernandez, L. S. Griscom, J. L. Adam, *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 144101.
- [115] Jacquier, *J. Lumin.* **1994**, *60*, 175.
- [116] Y. G. Choi, K. H. Kim, B. J. Lee, Y. B. Shin, Y. S. Kim, J. Heo, *J. Non-Cryst. Solids* **2000**, *278*, 137.
- [117] F. Liu, E. Ma, D. Chen, Y. Yu, Y. Wang, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 20843.
- [118] X. Fan, J. Wang, X. Qiao, M. Wang, J.-L. Adam, X. Zhang, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 5950.
- [119] H. Yang, Z. Dai, J. Li, Y. Tian, *J. Non-Cryst. Solids* **2006**, *352*, 5469.
- [120] Y. Kishi, S. Tanabe, *J. Alloys Compd.* **2006**, *408*–412, 842.
- [121] Z. Pan, A. Ueda, R. Mu, S. H. Morgan, *J. Lumin.* **2007**, *126*, 251.
- [122] N. Rakov, G. S. Maciel, M. L. Sundheimer, L. de S. Menezes, A. S. L. Gomes, Y. Messaddeq, F. C. Cassanjes, G. Poirier, S. J. L. Ribeiro, *J. Appl. Phys.* **2002**, *92*, 16337.
- [123] V. D. Rodriguez, V. K. Tikhomirov, J. Mendez-Ramos, J. del-Castillo, C. Görller-Walrand, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2009**, *9*, 2072.
- [124] J. Mendez-Ramos, V. K. Tikhomirov, V. D. Rodriguez, D. Fur-niss, *J. Alloys Compd.* **2007**, *440*, 328.
- [125] B. Henke, B. Ahrens, P. T. Miclea, C. Eisenschmidt, J. A. Johnson, S. Schweizer, *J. Non-Cryst. Solids* **2009**, *355*, 1916.
- [126] M. Yin, V. N. Makhov, N. M. Khaidukov, J. C. Krupa, *J. Alloys Compd.* **2002**, *341*, 362.
- [127] J. A. Capobianco, F. Vetrone, J. C. Boyer, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 1181.

- [128] F. Vetrone, J. C. Boyer, J. A. Capobianco, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 5622.
- [129] G. Huber, E. Heumann, T. Sandrock, K. Petermann, *J. Lumin.* **1997**, *72*–74, 1.
- [130] T. Riedener, P. Egger, J. Hulliger, H. U. Güdel, *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, 1800.
- [131] J. Grimm, E. Beurer, P. Gerner, H. U. Güdel, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 1152.
- [132] O. S. Wenger, C. Wickleder, K. W. Krämer, H. U. Güdel, *J. Lumin.* **2001**, *94*–95, 101.
- [133] E. Beurer, J. Grimm, P. Gerner, H. U. Güdel, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3110.
- [134] R. Balda, J. Fernandez, I. Saez de Ocariz, M. Voda, A. Garcia, *J. Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 9972.
- [135] J. J. Ju, J. H. Ro, M. Cha, *J. Lumin.* **2000**, *87*–89, 1045.
- [136] M. Malinowski, M. F. Joubert, B. Jacquier, *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 12367.
- [137] J. Fernandez, M. Sanz, A. Mendorioz, R. Balda, J. P. Chaminade, J. Ravez, L. M. Lacha, M. Voda, M. A. Arriandiaga, *J. Alloys Compd.* **2001**, *323*–324, 267.
- [138] M. Malinowski, B. Jacquier, B. , M. Bouazaoui, M. F. Joubert, C. Linares, *Phys. Rev. B* **1990**, *41*, 31.
- [139] K. Holliday, D. L. Russell, B. Henderson, *J. Lumin.* **1997**, *72*, 927.
- [140] M. Wermuth, T. Riedener, H. U. Güdel, *Phys. Rev. B* **1998**, *57*, 4369.
- [141] P. Müller, M. Wermuth, H. U. Güdel, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *290*, 105.
- [142] R. Burlot-Loison, M. Pollnau, K. Krämer, P. Egger, J. Hulliger, H. U. Güdel, *J. Opt. Soc. Am. B* **2000**, *17*, 2055.
- [143] T. Riedener, H. U. Güdel, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 2169.
- [144] X. Li, Q. Li, J. Wang, L. Li, *J. Lumin.* **2007**, *124*, 351.
- [145] X. B. Chen, G. Y. Zhang, Y. H. Mao, Y. B. Hou, Y. Feng, Z. Hao, *J. Lumin.* **1996**, *69*, 151.
- [146] A. S. L. Gomes, C. B. de Araujo, *J. Lumin.* **1991**, *48*, 876.
- [147] Y. Wang, J. Ohwaki, *J. Appl. Phys.* **1993**, *74*, 1272.
- [148] Y. Wang, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1994**, *33*, L334.
- [149] R. M. Macfarlane, F. Tong, A. J. Silversmith, W. Lenth, *Appl. Phys. Lett.* **1988**, *52*, 1300.
- [150] R. Brede, E. Heumann, J. Koetke, T. Danger, G. Huber, B. Chai, *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *63*, 2030.
- [151] J.-Y. Allain, M. Monerie, H. Poignant, *Electron. Lett.* **1990**, *26*, 166.
- [152] J.-Y. Allain, M. Monerie, H. Poignant, *Electron. Lett.* **1990**, *26*, 261.
- [153] M. Bresler, O. Gusev, E. Terukov, Y. Undalov, *Phys. Status Solidi B* **2005**, *242*, R82.
- [154] R. Balda, J. Fernández, E. E. Nyein, U. Hömmrich, *Opt. Express* **2006**, *14*, 3993.
- [155] P. Gerner, C. Reinhard, H. U. Güdel, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4735.
- [156] X. Wang, J. Song, H. Sun, Z. Xu, J. Qiu, *Opt. Express* **2007**, *15*, 1384.
- [157] S. Chen, M. Wu, L. An, Y. Li, S. Wang, *J. Am. Ceram. Soc.* **2007**, *90*, 664.
- [158] D. Dosev, I. M. Kennedy, M. Godlewski, I. Gryczynski, K. Tomśia, E. M. Goldys, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 011906.
- [159] E. Beurer, J. Grimm, P. Gerner, H. U. Güdel, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9901.
- [160] C. Reinhard, R. Valiente, H. U. Güdel, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 10051.
- [161] P. Gerner, O. S. Wenger, R. Valiente, H. U. Güdel, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4534.
- [162] S. R. Lüthi, M. Pollnau, H. U. Güdel, *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 162.
- [163] T. Riedener, K. Krämer, H. U. Güdel, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2745.
- [164] M. P. Hehlen, G. Frei, H. U. Güdel, *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 16264.
- [165] M. P. Hehlen, R. A. McFarlane, R. N. Schwarz, H. U. Güdel, *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 12475.
- [166] P. Gerner, H. U. Güdel, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *413*, 105.
- [167] F. Vetrone, J.-C. Boyer, J. A. Capobianco, A. Speghini, M. Bettinelli, R. Krsmanovic, S. Polizzic, *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, H19.
- [168] M. Bouffard, T. Duvaut, J. P. Jouart, N. M. Khaidukov, M. F. Joubert, *J. Phys. Condens. Matter* **1999**, *11*, 4775.
- [169] E. Sani, A. Toncelli, M. Tonelli, *J. Phys. Condens. Matter* **2006**, *18*, 2057.
- [170] Y. Le Fur, N. M. Khaidukov, S. Aleonard, *Acta Crystallogr. C* **1992**, *48*, 2062.
- [171] D. Wang, Y. Guo, G. Sun, J. Li, L. Zhao, G. Xu, *J. Alloys Compd.* **2008**, *451*, 122.
- [172] X. Wang, S. Xiao, X. Yang, J. W. Ding, *J. Mater. Sci.* **2008**, *43*, 1354.
- [173] C. Ma, P. A. Tanner, S. Xia, M. Yin, *Optical Materials* **2007**, *29*, 1620.
- [174] N. M. Khaidukov, S. K. Lam, D. Lo, V. N. Makhov, N. V. Suetin, *Opt. Mater.* **2002**, *19*, 365.
- [175] R. H. Page, K. I. Schaffers, P. A. Waide, J. B. Tassano, S. A. Payne, W. F. Krupke, W. K. Bischel, *J. Opt. Soc. Am. B* **1998**, *15*, 3, 996.
- [176] L. Wang, Y. Li, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 1645.
- [177] Y. Wei, F. Lu, X. Zhang, D. Chen, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5733.
- [178] S. Sivakumar, P. R. Diamente, F. C. J. M. van Veggel, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5878.
- [179] F. Tao, F. Pan, Z. J. Wang, W. L. Cai, L. Z. Yao, *CrystEngComm* **2010**, *12*, 4263.
- [180] S. F. Lim, R. Riehn, W. S. Ryu, N. Khanarian, C.-K. Tung, D. Tank, R. H. Austin, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 169.
- [181] F. Vetrone, J. C. Boyer, J. A. Capobianco, A. Speghini, M. Bettinelli, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 1107.
- [182] Y. Wei, F. Lu, X. Zhang, D. Chen, *Mater. Lett.* **2007**, *61*, 1337.
- [183] Y. Wei, F. Lu, X. Zhang, D. Chen, *J. Alloys Compd.* **2007**, *427*, 333.
- [184] L. Wang, R. Yan, Z. Huo, L. Wang, J. Zeng, J. Bao, X. Wang, Q. Peng, Y. Li, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6208; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6054.
- [185] G.-S. Yi, G.-M. Chow, *Molecular Engineering of Biological and Chemical Systems (MEBCS)* **2006**, <http://hdl.handle.net/1721.1/30391>.
- [186] G. S. Yi, G. M. Chow, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 2324.
- [187] Y. Sun, Y. Chen, L. Tian, Y. Yu, X. Kong, J. Zhao, H. Zhang, *Nanotechnology* **2007**, *18*, 275609.
- [188] Z. Duan, J. Zhang, W. Xiang, H. Sun, L. Hu, *Mater. Lett.* **2007**, *61*, 2200.
- [189] X. Liang, X. Wang, J. Zhuang, Q. Peng, Y. Li, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6050.
- [190] X. Bai, H. Song, G. Pan, Y. Lei, T. Wang, X. Ren, S. Lu, B. Dong, Q. Dai, L. Fan, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 13611.
- [191] C. Li, J. Yang, Z. Quan, P. Yang, D. Kong, J. Lin, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4933.
- [192] G.-S. Yi, G.-M. Chow, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 341.
- [193] C. Liu, D. Chen, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3875.
- [194] H.-X. Mai, Y.-W. Zhang, L.-D. Sun, C.-H. Yan, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 13730.
- [195] C. Li, Z. Quan, J. Yang, P. Yang, J. Lin, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6329.
- [196] J. Zhuang, L. Liang, H. H. Y. Sung, X. Yang, M. Wu, I. D. Williams, S. Feng, Q. Su, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5404.
- [197] A. M. Pires, S. Heer, H. U. Güdel, O. A. Serra, *J. Fluoresc.* **2006**, *16*, 461.

- [198] F. Pandozzi, F. Vetrone, J.-C. Boyer, R. Naccache, J. A. Capobianco, A. Speghini, M. Bettinelli, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 17400.
- [199] F. Vetrone, J.-C. Boyer, J. A. Capobianco, A. Speghini, M. Bettinelli, *J. Appl. Phys.* **2004**, *96*, 1, 661.
- [200] Y. Wang, W. Qin, J. Zhang, C. Cao, J. Zhang, Y. Jin, P. Zhu, G. Wei, G. Wang, L. Wang, *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 912.
- [201] J. Shan, Y. Ju, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 123103.
- [202] A. Bessiere, F. Pelle, C. Mathieu, B. Viana, P. Vermaut, *Mater. Sci. Forum* **2007**, *555*, 383.
- [203] C.-J. Sun, Z. Xu, B. Hu, G. S. Yi, G. M. Chow, J. Shen, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 191113.
- [204] F. Zhang, Y. Wan, T. Yu, F. Zhang, Y. Shi, S. Xie, Y. Li, L. Xu, B. Tu, D. Zhao, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8122; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7976.
- [205] G. Y. Chen, Y. Liu, Y. G. Zhang, G. Somesfalean, Z. G. Zhang, Q. Sun, F. P. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 133103.
- [206] Z. Chen, H. Chen, H. Hu, M. Yu, F. Li, Q. Zhang, Z. Zhou, T. Yi, C. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3023.
- [207] J. Shan, X. Qin, N. Yao, Y. Ju, *Nanotechnology* **2007**, *18*, 445607.
- [208] Z. Wang, F. Tao, W. Cai, L. Yaob, X. Lib, *Solid State Commun.* **2007**, *144*, 255.
- [209] P. Ghosh, J. Oliva, E. de la Rosa, K. Kanta Haldar, D. Solis, A. Patra, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 9650.
- [210] Z. Liu, G. Yi, H. Zhang, J. Ding, Y. Zhang, J. Xue, *Chem. Commun.* **2008**, 694.
- [211] O. Ehlert, R. Thomann, M. Darbandi, T. Nann, *ACS Nano* **2008**, *2*, 120.
- [212] Y. Wei, F. Lu, X. Zhang, D. Chen, *J. Alloys Compd.* **2008**, *455*, 376.
- [213] J. Zhao, Y. Sun, X. Kong, L. Tian, Y. Wang, L. Tu, J. Zhao, H. Zhang, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 15666.
- [214] H. Schäfer, P. Ptacek, O. Zerzouf, M. Haase, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 2913.
- [215] Z. Li, Y. Zhang, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 345606.
- [216] M. Wang, J.-L. Liu, Y.-X. Zhang, W. Hou, X.-L. Wu, S.-K. Xu, *Mater. Lett.* **2009**, *63*, 325.
- [217] H. Hu, M. Yu, F. Li, Z. Chen, X. Gao, L. Xiong, C. Huang, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 7003.
- [218] Wie Lit. [45].
- [219] H. Liang, G. Chen, H. Liu, Z. Zhang, *J. Lumin.* **2009**, *129*, 197.
- [220] G. Chen, H. Liu, H. Liang, G. Somesfalean, Z. Zhang, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 12030.
- [221] Z. Li, Y. Zhang, S. Jiang, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4765.
- [222] N. O. Nuñez, H. Míguez, M. Quintanilla, E. Cantelar, F. Cussó, M. Ocaña, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4517.
- [223] Y.-P. Du, X. Sun, Y.-W. Zhang, Z.-G. Yan, L.-D. Sun, C.-H. Yan, *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 2013.
- [224] H. Hu, L. Xiong, J. Zhou, F. Li, T. Cao, C. Huang, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3577.
- [225] Y. Wang, L. Tu, J. Zhao, Y. Sun, X. Kong, H. Zhang, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 7164.
- [226] J. H. Zeng, Z. H. Li, J. Su, L. Wang, R. Yan, Y. Li, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 3549.
- [227] F. Vetrone, V. Mahalingam, J. A. Capobianco, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1847.
- [228] H. Schäfer, P. Ptacek, H. Eickmeier, M. Haase, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 3091.
- [229] V. K. Tikhomirov, K. Driesen, V. D. Rodriguez, P. Gredin, M. Mortier, V. V. Moshchalkov, *Opt. Express* **2009**, *17*, 11794.
- [230] M. Wang, W. Hou, C.-C. Mi, W.-X. Wang, Z.-R. Xu, H.-H. Teng, C.-B. Mao, S.-K. Xu, *Anal. Chem.* **2009**, *81*, 8783.
- [231] T. A. A. Assumpção, D. M. da Silva, L. R. P. Kassab, C. B. de Araujo, *J. Appl. Phys.* **2009**, *106*, 063522.
- [232] Z. Li, Y. Zhang, B. Shuter, N. M. Idris, *Langmuir* **2009**, *25*, 12015.
- [233] K. Tsujiuchi, A. Okada, D. Matsuura, K. Soga, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2009**, *22*, 541.
- [234] S. Wu, G. Hana, D. J. Millirona, S. Alonia, V. Altoea, D. V. Talapin, B. E. Cohen, P. J. Schucka, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, *106*, 10917.
- [235] S. Schietinger, L. de S. Menezes, B. Lauritzen, O. Benson, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 2477.
- [236] W. Feng, L.-D. Sun, Y.-W. Zhang, C.-H. Yan, *Small* **2009**, *5*, 2057.
- [237] T. Rantanen, M.-L. Järvenpää, J. Vuojola, R. Arppe, K. Kuningas, T. Soukka, *Analyst* **2009**, *134*, 1713.
- [238] C.-J. Carling, J.-C. Boyer, N. R. Branda, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10838.
- [239] H.-P. Zhou, C. Zhang, C.-H. Yan, *Langmuir* **2009**, *25*, 12914.
- [240] W. Feng, L.-D. Sun, C.-H. Yan, *Chem. Commun.* **2009**, 4393.
- [241] J. Wu, Q. Tian, H. Hu, Q. Xia, Y. Zou, F. Li, T. Yi, C. Huang, *Chem. Commun.* **2009**, 4100.
- [242] C. T. Xu, J. Axelsson, S. Andersson-Engels, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 251107.
- [243] C. Lin, M. T. Berry, R. Anderson, S. Smith, P. S. May, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 3406.
- [244] Y. Y. Zhang, L. W. Yang, H. L. Han, J. X. Zhong, *Opt. Commun.* **2009**, *282*, 2857.
- [245] C. Liu, H. Wang, X. Li, D. Chen, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 3546.
- [246] S. Jiang, Y. Zhang, K. M. Lim, E. K. W. Sim, L. Ye, *Nanotechnology* **2009**, *20*, 155101.
- [247] J. C. Boyer, N. J. J. Johnson, F. C. J. M. van Veggel, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 2010.
- [248] S.-Z. Zhang, L.-D. Sun, H. Tian, Y. Liu, J.-F. Wang, C.-H. Yan, *Chem. Commun.* **2009**, 2547.
- [249] M. Yu, F. Li, Z. Chen, H. Hu, C. Zhan, H. Yang, C. Huang, *Anal. Chem.* **2009**, *81*, 930.
- [250] C. T. Xu, N. Svensson, J. Axelsson, P. Svenmarker, G. Somesfalean, G. Chen, H. Liang, H. Liu, Z. Zhang, S. Andersson-Engels, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 171103.
- [251] H.-S. Qian, Y. Zhang, *Langmuir* **2008**, *24*, 12123.
- [252] Y. Guo, M. Kumar, P. Zhang, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 6071.
- [253] S. Sivakumar, F. C. J. M. van Veggel, P. S. May, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 620.
- [254] X. Liu, J. Zhao, Y. Sun, K. Song, Y. Yu, C. Du, X. Kong, H. Zhang, *Chem. Commun.* **2009**, 6628.
- [255] Z.-X. Li, L.-L. Li, H.-P. Zhou, Q. Yuan, C. Chen, L.-D. Sun, C.-H. Yan, *Chem. Commun.* **2009**, 6616.
- [256] S. F. Lim, R. Richn, C.-k. Tung, W. S. Ryu, R. Zhuo, J. Dalland, R. H. Austin, *Nanotechnology* **2009**, *20*, 405701.
- [257] J.-C. Boyer, M.-P. Manseau, J. I. Murray, F. C. J. M. van Veggel, *Langmuir* **2010**, *26*, 1157.
- [258] F. Zhang, J. Li, J. Shan, L. Xu, D. Zhao, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 11010.
- [259] H. Schäfer, P. Ptacek, H. Eickmeier, M. Haase, *J. Nanomat. Vol.* **2009**, Article ID 685624, 7 pages.
- [260] V. Mahalingam, F. Vetrone, R. Naccache, A. Speghini, J. A. Capobianco, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4025.
- [261] H.-Q. Wang, T. Nann, *ACS Nano* **2009**, *3*, 3804.
- [262] X. Wang, J. Zhuang, Q. Peng, Y. Li, *Nature* **2005**, *437*, 121.
- [263] J. Silver, M. I. Martinez-Rubio, T. G. Ireland, G. R. Fern, R. Withnall, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 948.
- [264] X. X. Zhang, P. Hong, M. Bass, B. H. T. Chai, *Phys. Rev. B* **1995**, *51*, 9298.
- [265] S. Xu, L. Zhang, S. Zhao, D. Fang, Z. Zhang, Z. Jiang, *J. Mater. Sci.* **2006**, *41*, 1839.
- [266] M. Huang, F. Meng, *Luminescence* **2005**, *20*, 276.
- [267] M. Liao, L. Wen, H. Zhao, Y. Fang, H. Sun, L. Hu, *Mater. Lett.* **2007**, *61*, 470.
- [268] B. Dong, D. P. Liu, X. J. Wang, T. Yang, S. M. Miao, C. R. Li, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 181117.

- [269] T. Kano, H. Yamamoto, Y. Otomo, *J. Electrochem. Soc.* **1972**, *119*, 1561.
- [270] R. Liesiecki, W. Ryba-Romanowski, T. Lukasiewicz, *Appl. Phys. B* **2005**, *81*, 43.
- [271] D. Zhong-Chao, Z. Jun-Jie, H. Dong-Bing, D. Shi-Xun, H. Li-Li, *Chin. Phys.* **2006**, *15*, 209.
- [272] F. W. Ostermeier, J. P. van der Ziel, H. M. Marcos, L. G. Van Uitert, J. E. Geusic, *Phys. Rev. B* **1971**, *3*, 2698.
- [273] W. Wang, M. Wu, C. K. Liu, *Spectrosc. Lett.* **2007**, *40*, 259.
- [274] A. Braud, S. Girard, J. L. Doualan, M. Thuau, R. Moncorgé, A. M. Tkachuk, *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 5280.
- [275] B. Dong, H. Song, H. Yu, H. Zhang, R. Qin, X. Bai, G. Pan, S. Lu, F. Wang, L. Fan, Q. Dai, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 1435.
- [276] C. Li, Z. Quan, P. Yang, J. Yang, H. Liana, J. Lin, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1353.
- [277] P. D. Han, Z. L. Zhang, X. G. Huang, L. X. Wang, Q. T. Zhang, *Spectrosc. Spectral Anal.* **2010**, *30*, 2906.
- [278] Z. Chen, W. Bu, N. Zhang, J. Shi, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 4378.
- [279] L. Han, F. Song, S.-Q. Chen, C.-G. Zou, X.-C. Yu, J.-G. Tian, J. Xu, X.-D. Xu, G.-J. Zhao, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 011110.
- [280] G. Wang, W. Qin, L. Wang, G. Wei, P. Zhu, R. Kim, *Opt. Express* **2008**, *16*, 11907.
- [281] Z. Yang, S. Xu, L. Hu, Z. Jiang, *J. Alloys Compd.* **2004**, *370*, 94.
- [282] X. Chen, W. Wang, X. Chen, J. Bi, L. Wu, Z. Li, X. Fu, *Mater. Lett.* **2009**, *63*, 1023.
- [283] R. Qin, H. Song, G. Pan, L. Hu, H. Yu, S. Li, X. Bai, L. Fan, Q. Dai, X. Ren, H. Zhao, T. Wang, *Mater. Res. Bull.* **2008**, *43*, 2130.
- [284] T. R. Hinklin, S. C. Rand, R. M. Laine, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1270.
- [285] F. Zhang, D. Zhao, *Nano Res.* **2009**, *2*, 292.
- [286] L.-N. Sun, H. Peng, M. I. J. Stich, D. Achatz, O. S. Wolfbeis, *Chem. Commun.* **2009**, 5000.
- [287] J. Zhuang, J. Wang, X. Yang, I. D. Williams, W. Zhang, Q. Zhang, Z. Feng, Z. Yang, C. Liang, M. Wu, Q. Su, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 160.
- [288] S. H. Lee, K. Teshima, N. Shikine, S. Oishi, *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 4078.
- [289] A. Santana-Alonso, A. C. Yanes, J. Mendez-Ramos, J. del-Castillo, V. D. Rodríguez, *Phys. Status Solidi A* **2009**, *206*, 2249.
- [290] L. Gao, X. Ge, Z. Chai, G. Xu, X. Wang, C. Wang, *Nano Res.* **2009**, *2*, 565.
- [291] S. J. Budijono, J. Shan, N. Yao, Y. Miura, T. Hoye, R. H. Austin, Y. Ju, R. K. Prud'homme, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 311.
- [292] L. Wang, W. Qin, Y. Wang, G. Wang, C. Cao, G. Wei, R. Kim, D. Zhang, F. Ding, C. He, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2010**, *10*, 1825.
- [293] R. K. Watts, H. J. Richter, *Phys. Rev. B* **1972**, *6*, 1584.
- [294] B. Jaquier, C. Linares, R. Mahioou, J. L. Adam, E. Denoue, J. Lucas, *J. Lumin.* **1997**, *60*, 175.
- [295] M. Wermuth, A. Schmitz, H. U. Güdel, *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 245118.
- [296] T. Hirai, T. Orikoshi, I. Komatsuwa, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 3576.
- [297] P. Corstjens, M. Zuiderwijk, A. Brink, S. Li, H. Feindt, R. S. Neidbala, H. Tanke, *Clin. Chem.* **2001**, *47*, 1885.
- [298] X. Wang, X. Kong, G. Shan, Y. Yu, Y. Sun, L. Feng, K. Chao, S. Lu, Y. Li, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 18408.
- [299] H. Li, G. Zhu, H. Ren, Y. Li, I. J. Hewitt, S. Qiu, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2033.
- [300] Wie Lit. [103].
- [301] C. Salthouse, S. Hildebrand, R. Weissleder, U. Mahmood, *Opt. Express* **2008**, *16*, 21731.
- [302] H. Guo, Y. M. Qiao, *Opt. Mater.* **2009**, *31*, 583.
- [303] L. Yanhong, Z. Yongming, H. Guangyan, Y. Yingning, *J. Rare Earths* **2008**, *26*, 450.
- [304] L. Qiang, Z. Lian-Cheng, G. Feng-Yun, L. Mei-Cheng, *Chin. Phys.* **2009**, *18*, 4030.
- [305] F. Vetrone, J.-C. Boyer, J. A. Capobianco, A. Speghini, M. Bettinelli, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2737.
- [306] Q. Yanmin, G. Hai, *J. Rare Earths* **2009**, *27*, 406.
- [307] T. Anh, P. Benalloul, C. Barthou, L. K. Giang, N. Vu, L. Minh, *J. Nanomat.* **2007**, 48247.
- [308] Q. Lü, A. Li, F. Guo, L. Sun, L. Zhao, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 145701.
- [309] J. Zhang, S. Wang, T. Rong, L. Chen, *J. Am. Ceram. Soc.* **2004**, *87*, 1072.
- [310] D. Matsuura, T. Ikeuchia, K. Soga, *J. Lumin.* **2008**, *128*, 1267.
- [311] I. Hyppänen, J. Hölsä, J. Kankare, M. Lastusaari, L. Pihlgren, *J. Nanomat.* **2007**, 16391.
- [312] D. Hreniak, P. Gluchowski, W. Strek, M. Bettinelli, A. Kozłowska, M. Kozłowski, *Mater. Sci.-Pol.* **2006**, *24*, 405.
- [313] L. An, J. Zhang, M. Liu, S. Wang, *J. Alloys Compd.* **2008**, *451*, 538.
- [314] A. Patra, C. S. Friend, R. Kapoor, P. N. Prasad, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 284.
- [315] S. A. Hilderbrand, F. Shao, C. Salthouse, U. Mahmood, R. Weissleder, *Chem. Commun.* **2009**, 4188.
- [316] H. Eilers, *J. Alloys Compd.* **2009**, *474*, 569.
- [317] T. Wang, J. Zhou, S. Shi, B. Li, R. Zong, *J. Electroceram.* **2008**, *21*, 765.
- [318] O. Lehmann, H. Meyssamy, K. Kömpe, H. Schnablegger, M. Haase, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 7449.
- [319] L. Yang, S. Quan, Y. Yang, Z. Li, W. Wang, L. Guo, *Solid State Commun.* **2009**, *149*, 1814.
- [320] G. Y. Chen, H. J. Liang, H. C. Liu, G. Somesfalean, Z. G. Zhang, *J. Appl. Phys.* **2009**, *105*, 114315.
- [321] P. Ghosh, E. de La Rosa, J. Oliva, D. Solis, A. Kar, A. Patra, *J. Appl. Phys.* **2009**, *105*, 113532.
- [322] J. Yang, C. Zhang, C. Peng, C. Li, L. Wang, R. Chai, J. Lin, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4649.
- [323] C. Joshi, K. Kumar, S. B. Rai, *J. Appl. Phys.* **2009**, *105*, 123103.
- [324] C. Erk, S. M. Caba, H. Lange, S. Werner, C. Thomsen, M. Steinhart, A. Berger, S. Schlecht, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 3623.
- [325] Y. Li, J. Zhang, X. Zhang, Y. Luo, X. Ren, H. Zhao, X. Wang, L. Sun, C. Yan, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 4413.
- [326] P. Ghosh, S. Sadhu, T. Sen, A. Patra, *Bull. Mater. Sci.* **2008**, *31*, 461.
- [327] G. Feng, S. Liu, Z. Xiu, Y. Zhang, J. Yu, Y. Chen, P. Wang, X. Yu, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 13692.
- [328] Q. Lü, F. Y. Guo, L. Sun, A. Li, L. C. Zhao, *J. Appl. Phys.* **2008**, *103*, 123533.
- [329] H. Liu, L. Wang, S. Chen, *Mater. Lett.* **2007**, *61*, 3629.
- [330] G. De, W. Qin, J. Zhang, J. Zhang, Y. Wang, C. Cao, Y. Cui, *Solid State Commun.* **2006**, *137*, 483.
- [331] R. Jia, W. Yang, Y. Bai, T. Li, *Opt. Mater.* **2006**, *28*, 246.
- [332] S. Xiao, X. Yang, Z. Liu, X. H. Yan, *J. Appl. Phys.* **2004**, *96*, 1360.
- [333] X. Wang, X. Sun, D. Yu, B. Zou, Y. Li, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1442.
- [334] X. Wang, Y. Li, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 5627.
- [335] H. Meyssamy, K. Riwotzki, A. Kornowski, S. Naused, M. Haase, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 840.
- [336] K. Kömpe, H. Borchert, J. Storz, A. Lobo, S. Adam, T. Möller, M. Haase, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5672; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5513.
- [337] J.-C. Bourcet, F. K. Fong, *J. Chem. Phys.* **1974**, *60*, 34.
- [338] N. Hashimoto, Y. Takada, K. Sato, S. Ibuki, *J. Lumin.* **1991**, *48-49*, 893.
- [339] R. A. Hewes, J. F. Sarver, *Bull. Am. Phys. Soc. Ser. II* **1968**, *13*, 687.
- [340] R. A. Hewes, J. F. Sarver, *Phys. Rev.* **1969**, *182*, 427.
- [341] F. Auzel, D. Pecile, *J. Lumin.* **1973**, *8*, 32.

- [342] L. G. Van Uitert, L. Pictroski, W. H. Grodkiewics, *Mater. Res. Bull.* **1969**, 4, 777.
- [343] X. Sun, Y.-W. Zhan, Y.-P. Du, Z.-G. Yan, R. Si, L.-P. You, C.-H. Yan, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 2320.
- [344] A. Zalkin, D. H. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 2453.
- [345] M. Mansmann, *Z. Kristallogr.* **1965**, 122, 375.
- [346] B. A. Maksimov, M. I. Sirota, R. V. Galiulin, B. P. Sobolev, *Kristallografiya* **1985**, 30, 284.
- [347] I. P. Kondratyuk, A. A. Loshmanov, L. A. Muradyan, B. A. Maksimov, M. I. Sirota, E. A. Krivandina, B. P. Sobolev, *Kristallografiya* **1988**, 33, 105.
- [348] H. Müller-Bunz, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1377.
- [349] K. Krämer, H. Romstedt, H. U. Güdel, P. Fischer, A. Murasik, M. T. Fernandez-Diaz, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1996**, 33, 273.
- [350] B. V. Bukvetskii, L. S. Garashina, *Koord. Khim.* **1977**, 3, 1024.
- [351] M. Piotrowski, H. Ptasiewicz-Bak, A. Murasik, *Phys. Status Solidi A* **1979**, 55, K163.
- [352] V. F. Zinchenko, N. P. Efryushina, O. G. Eryomin, V. Ya. Markiv, N. M. Belyavina, O. V. Mozkova, M. I. Zakharenko, *J. Alloys Compd.* **2002**, 347, 1.
- [353] J. Zhou, Z. Wu, Z. Zhang, W. Liu, H. Dang, *Wear* **2001**, 249, 333.
- [354] Z. F. Zhang, L. G. Yu, W. M. Liu, Q. J. Xue, *Tribol. Int.* **2001**, 34, 83.
- [355] J. W. Stouwdam, C. A. Hebbink, J. Huskens, F. C. J. M. van Veggel, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 4604.
- [356] L. Wang, X. Xue, F. Shi, D. Zhao, D. Zhang, K. Zheng, G. Wang, C. He, R. Kim, W. Qin, *Opt. Lett.* **2009**, 34, 2781.
- [357] L. Wang, Y. Zhang, Y. Zhu, *Nano Res.* **2010**, 3, 317.
- [358] S. Zhong, Y. Lu, Z. Huang, S. Wang, J. Chen, *Opt. Mater.* **2010**, 32, 966.
- [359] G. De, W. Qin, J. Zhang, D. Zhao, J. Zhang, *Chem. Lett.* **2005**, 34, 914.
- [360] W. Yan, Q. Wei-Ping, D. Wei-Hua, Z. Ji-Sen, C. Chun-Yan, *Chin. Phys. B* **2008**, 17, 9, 3300.
- [361] A. Y. H. Lo, V. Sudarsan, S. Sivakumar, F. van Veggel, R. W. Schurko, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 4687.
- [362] G.-S. Yi, G.-M. Chow, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 4460.
- [363] Z. Zhou, H. Hu, H. Yang, T. Yi, K. Huang, M. Yu, F. Li, C. Huang, *Chem. Commun.* **2008**, 4786.
- [364] P. R. Diamente, F. C. J. M. van Veggel, *J. Fluoresc.* **2005**, 15, 543.
- [365] W. Yan, Q. Weiping, Z. Jisen, C. Chunyan, Z. Jishuang, J. Ye, *J. Rare. Earths* **2007**, 25, 605.
- [366] S. Sivakumar, F. C. J. M. van Veggel, M. Raudsepp, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 12464.
- [367] J. W. Stouwdam, F. C. J. M. van Veggel, *Langmuir* **2004**, 20, 11763.
- [368] J. Pichaandi, F. C. J. M. van Veggel, M. Raudsepp, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, 2, 157.
- [369] F. Wang, Y. Zhang, X. Fan, M. Wang, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 1031.
- [370] C. Li, Z. Quan, P. Yang, S. Huang, H. Lian, J. Lin, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 13395.
- [371] X. Yang, S. Xiao, J. W. Ding, X. H. Yan, *J. Appl. Phys.* **2008**, 103, 093101.
- [372] Y.-W. Zhang, X. Sun, R. Si, L.-P. You, C.-H. Yan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 3260.
- [373] M. Pollnau, D. R. Gamelin, S. R. Lüthi, M. P. Hehlen, H. U. Güdel, *Phys. Rev. B* **2000**, 61, 3337.
- [374] G. Yi, B. Sun, F. Yang, D. Chen, Y. Zhou, J. Cheng, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 2910.
- [375] K. Zheng, L. Wang, D. Zhang, D. Zhao, W. Quin, *Opt. Express* **2010**, 18, 2934.
- [376] J. Zhao, X. Liu, D. Cui, Y. Sun, Y. Yu, Y. Yang, C. Du, Y. Wang, K. Song, K. Liu, S. Lu, X. Kong, H. Zhang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 1813.
- [377] D. Ma, D. Yang, J. Jiang, P. Cai, S. Huang, *CrystEngComm* **2010**, 12, 1650.
- [378] F. Zhang, D. Zhao, *ACS Nano* **2009**, 3, 159.
- [379] C. Li, J. Yang, P. Yang, X. Zhang, H. Lian, J. Lin, *Cryst. Growth Des.* **2008**, 8, 923.
- [380] Z.-L. Wang, J. H. Hao, H. L. W. Chan, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 3178.
- [381] Y.-P. Du, Y.-W. Zhang, L.-D. Sun, C.-H. Yan, *Dalton Trans.* **2009**, 8574.
- [382] J. S. Chivian, W. E. Case, D. D. Eden, *Appl. Phys. Lett.* **1979**, 35, 124.
- [383] D. B. Gatch, W. M. Dennis, W. M. Yen, *Phys. Rev. B* **2000**, 62, 10790.
- [384] M. F. Joubert, S. Guy, C. Jacquier, C. Linares, *Opt. Mater.* **1994**, 4, 43.
- [385] J. Sytsma, S. J. Kroes, G. Blasse, N. M. Khaidukov, *J. Phys. Condens. Matter* **1991**, 8959.
- [386] J. Sytsma, W. van Schaik, G. Blasse, *J. Phys. Chem. Solids* **1991**, 52, 419.
- [387] Y. Guyot, H. Manaa, J. Y. Rivoire, R. Moncorgé, N. Garnier, E. Descroix, M. Bon, P. Laporte, *Phys. Rev. B* **1995**, 51, 784.
- [388] R. T. Wegh, E. V. D. van Loef, G. W. Burdick, A. Meijerink, *Mol. Phys.* **2003**, 101, 1047.
- [389] A. Toncelli, L. Bonelli, R. Faoro, D. Parisi, M. Tonelli, *Opt. Mater.* **2009**, 1205.
- [390] G. Galzerano, E. Sani, A. Toncelli, G. Della Valle, S. Taccheo, M. Tonelli, P. Laporta, *Opt. Lett.* **2004**, 29, 715.
- [391] P. E. A. Mobert, A. Diening, E. Heumann, G. Huber, B. H. T. Chai, *Laser Phys.* **1998**, 8, 210.
- [392] X. X. Zhang, M. Bass, B. H. T. Chai, *Proc. SPIE* **1993**, 1863, 123.
- [393] E. Sani, A. Toncelli, M. Tonelli, N. Colucelli, G. Galzerano, P. Laporta, *Appl. Phys. B* **2005**, 81, 847.
- [394] S. Aleonard, Y. Le Fur, L. Pontonnier, N. F. Gorius, M. Th. Roux, *Ann. Chim. Fr.* **1978**, 3, 417.
- [395] M. A. Dubinskii, N. M. Khaidukov, I. G. Garipov, L. N. Dem'yanets, A. K. Naumov, V. V. Semashko, V. A. Malyusov, *J. Mod. Opt.* **1990**, 37, 1355.
- [396] R. T. Wegh, H. Donker, K. D. Oskam, A. Meijerink, *Science* **1999**, 283, 663.
- [397] A. Patra, P. Gosh, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 3223.
- [398] J. Zhang, C. M. Shade, D. A. Chengelis, S. Petoud, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 14834.
- [399] F. Wang, Y. Han, C. S. Lim, Y. Lu, J. Wang, J. Xu, H. Chen, C. Zhang, M. Hong, X. Liu, *Nature* **2010**, 463, 1061.
- [400] X. Yu, M. Li, M. Xie, L. Chen, Y. Li, Q. Wang, *Nano Res.* **2010**, 3, 51.
- [401] Q. Wang, M. C. Tan, R. Zhuo, G. A. Kumar, R. E. Riman, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2010**, 10, 1685.
- [402] G. Chen, T. Y. Ohulchanskyy, R. Kumar, H. Ågren, P. N. Prasad, *ACS Nano* **2010**, 4, 3163.
- [403] W. Niu, S. Wu, S. Zhang, L. Li, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 3908.
- [404] N. J. J. Johnson, N. M. Sangeetha, J.-C. Boyer, F. C. J. M. van Veggel, *Nanoscale* **2010**, 2, 771.
- [405] A. Yin, Y. Zhang, L. Sun, C. Yan, *Nanoscale* **2010**, 2, 953.
- [406] Wie Lit. [257].
- [407] R. E. Thoma, G. M. Hebert, H. Insley, C. F. Weaver, *Inorg. Chem.* **1963**, 2, 1005.
- [408] R. Qin, H. Song, G. Pan, H. Zhao, X. Ren, L. Liu, X. Bai, Q. Dai, X. Qu, *J. Cryst. Growth* **2009**, 311, 1559.
- [409] P. P. Fedorov, V. B. Aleksandrov, O. S. Bondareva, I. I. Burchinskaya, M. D. Val'kovski, B. P. Sobolev, *Crystallogr. Rep.* **2001**, 46, 239.

- [410] G. A. Kumar, C. W. Chen, R. Riman, S. Chen, D. Smith, J. Ballato, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 241105.
- [411] H. Schäfer, P. Ptacek, H. Eickmeier, M. Haase, *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 2202.
- [412] V. Mahalingam, F. Vetrone, R. Naccache, A. Speghini, J. A. Capobianco, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 3149.
- [413] F. Zeng, G. Ren, X. Qiu, Q. Yang, J. Chen, *J. Non-Cryst. Solids* **2008**, *354*, 3428.
- [414] A. S. Gouveia-Neto, E. B. da Costa, L. A. Bueno, S. J. L. Ribeiro, *J. Alloys Compd.* **2004**, *375*, 224.
- [415] S. Schietinger, T. Aichele, H.-Q. Wang, T. Nann, O. Benson, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 134.
- [416] J.-C. Boyer, F. C. J. M. van Veggel, *Nanoscale* **2010**, *2*, 1417.
- [417] M. M. Lezhnina, T. Jüstel, H. Kätker, D. U. Wiechert, U. H. Kynast, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 935.
- [418] J.-C. Boyer, J. Gagnon, L. A. Guccia, J. A. Capobianco, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 3358.
- [419] M. Darbandi, T. Nann, *Chem. Commun.* **2006**, 776.
- [420] K. A. Abel, J.-C. Boyer, F. C. J. M. van Veggel, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14644.
- [421] S. Gai, P. Yang, C. Li, W. Wang, Y. Dai, N. Niu, J. Lin, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 1166.
- [422] O. Lehmann, K. Kömpke, M. Haase, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14935.
- [423] J. Li, Y. A. Wang, W. Guo, J. C. Keay, T. D. Mishima, M. B. Johnson, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12567.
- [424] D. S. Koktysh, X. Liang, B.-G. Yun, I. Pastoriza-Santos, R. L. Matts, M. Giersig, C. Serra-Rodriguez, L. M. Liz-Marzan, N. A. Kotov, *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 255.
- [425] M. A. Correa-Duarte, L. M. Liz-Marzán, I. Tunc, S. Suzer, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 7597.
- [426] H. Schäfer, P. Ptacek, K. Hickmann, M. Prinz, M. Neumann, M. Haase, *Russ. J. Inorg. Chem.* **2009**, *54*, 1914.
- [427] C. McGinley, S. Al Moussalami, M. Riedler, M. Pflughoef, H. Borchert, M. Haase, A. R. B. de Castro, H. Weller, T. Möller, *Eur. Phys. J. D* **2001**, *16*, 225.
- [428] F. Vetrone, R. Naccache, V. Mahalingam, C. G. Morgan, J. A. Capobianco, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2924.
- [429] T. Nann, P. Mulvaney, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5511; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5393.
- [430] D. K. Yi, S. T. Selvan, S. S. Lee, G. C. Papaefthymiou, D. Kundaliya, J. Y. Ying, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4990.
- [431] T. J. Yoon, K. N. Yu, E. Kim, J. S. Kim, B. G. Kim, S. H. Yun, B. H. Sohn, M. H. Cho, J. K. Lee, S. B. Park, *Small* **2006**, *2*, 209.
- [432] Y. Liu, W. Chen, S. Wang, A. G. Joly, S. Westcott, B. K. Woo, *J. Appl. Phys.* **2008**, *103*, 063105/1.
- [433] F. Wang, Y. Zhang, Y. , X. Fan, M. Wang, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 1527.
- [434] H. J. M. A. A. Zijlmans, J. Bonnet, J. Burton, K. Kardos, T. Vail, R. S. Niedbala, H. J. Tanke, *Anal. Biochem.* **1999**, *267*, 30.
- [435] F. van de Rijke, H. Zijlmans, S. Li, T. Vail, A. K. Raap, R. S. Niedbala, H. J. Tanke, *Nat. Biotechnol.* **2001**, *19*, 273.
- [436] J. Hampl, M. Hall, N. A. Mufti, Y.-m. Yao, D. B. MacQueen, W. H. Wright, D. E. Cooper, *Anal. Biochem.* **2001**, *288*, 176.
- [437] N. M. Green, *Adv. Protein Chem.* **1975**, *29*, 85.
- [438] E. A. Bayer, M. Wilchek, *J. Chromatogr.* **1990**, *510*, 3.
- [439] E. A. Bayer, M. Wilchek, *Methods Biochem. Anal.* **1980**, *26*, 1.
- [440] M. Wilchek, E. A. Bayer, *Anal. Biochem.* **1988**, *171*, 1.
- [441] E. P. Diamand, T. K. Christopoulos, *Clin. Chem.* **1991**, *37*, 625.
- [442] G. A. Orr, *J. Biol. Chem.* **1981**, *256*, 761.
- [443] P. R. Diamente, R. D. Burke, F. C. J. M. van Veggel, *Langmuir* **2006**, *22*, 1782.
- [444] A. Fire, S. Q. Xu, M. K. Montgomery, S. A. Kostas, S. E. Driver, C. C. Mello, *Nature* **1998**, *391*, 806.
- [445] G. Meister, T. Tuschl, *Nature* **2004**, *431*, 343.
- [446] Y. Dorsett, T. Tuschl, *Nat. Rev. Drug Discovery* **2004**, *3*, 318.
- [447] M. V. Yezhelyev, L. Qi, R. M. O'Regan, S. Nie, X. Gao, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9006.
- [448] M. A. Walling, J. A. Novak, J. R. E. Shepard, *Int. J. Mol. Sci.* **2009**, *10*, 441.
- [449] J. L. Pelley, A. Daar, M. A. Saner, *Toxicol. Sci.* **2009**, *112*, 276.
- [450] S. Jiang, Y. Zhang, *Langmuir* **2010**, *26*, 6689.
- [451] W. J. Kim, M. Nyk, P. N. Prasad, *Nanotechnology* **2009**, *20*, 185301.
- [452] N. S. Badgugar, M. Pazicky, P. Traar, A. Terec, G. Uray, W. Stadlbauer, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 2715.
- [453] F. Hund, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1950**, *263*, 102.
- [454] F. Hund, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1950**, *261*, 106.
- [455] Wie Lit. [407].
- [456] P. P. Fedorov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1999**, *44*, 1703.
- [457] P. P. Fedorov, R. M. Sakaljukin, *Zh. Neorg. Khim.* **2000**, *45*, 1721.
- [458] P. P. Fedorov, T. G. Filatova, *Zh. Neorg. Khim.* **2000**, *45*, 872.
- [459] J.-C. Boyer, C.-J. Carling, B. D. Gates, N. R. Branda, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15766.
- [460] F. Wang, D. Banerjee, Y. Liu, X. Chen, X. Liu, *Analyst* **2010**, *135*, 1839.
- [461] F. Wang, J. Wang, X. Liu, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7618; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7456.
- [462] H.-Y. Si, D. Yuan, J.-S. Chen, G.-M. Chow, H.-Li Zhang, *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *353*, 569.
- [463] L. P. Qian, L. H. Zhou, H.-P. Too, G.-M. Chow, *J. Nanopart. Res.* **2011**, *13*, 499.
- [464] H. S. Mader, M. Link, D. E. Achatz, K. Uhlmann, X. Li, O. S. Wolfbeis, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 5416.
- [465] H. S. Mader, P. Kele, S. M. Saleh, O. S. Wolfbeis, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2010**, *14*, 582.
- [466] H. S. Mader, O. S. Wolfbeis, *Anal. Chem.* **2010**, *82*, 5002.
- [467] R. Ali, S. M. Saleh, R. J. Meier, H. A. Azab, I. I. Abdeltawab, O. S. Wolfbeis, *Sens. Actuators B* **2010**, *1*, 126.