

# **Quantum Cutting in Selten-Erd-dotierten neuen Wirtsgittern**

Inaugural-Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität zu Köln

vorgelegt von

Daniel Schiffbauer  
aus Bergisch Gladbach

Köln 2003

Berichterstatter: Prof. Dr. G. Meyer  
Prof. Dr. U. Ruschewitz

Tag der mündlichen Prüfung: 05.11.2003

*„Die Naturwissenschaften braucht der Mensch zum Erkennen, seinen Glauben und seine Überzeugungen zum Handeln.“*

**Max Planck**

FÜR MEINEN VATER

Die experimentellen Untersuchungen zu dieser Arbeit wurden in der Zeit von Dezember 2000 bis Mai 2003 am Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Meyer durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. G. Meyer danke ich herzlich für seine Unterstützung und für sein stetes Interesse an dieser Arbeit.

## Zusammenfassung

Eine aktuelle Herausforderung auf dem Gebiet lumineszierender Materialien ist die Entwicklung von Leuchtstoffen mit Anregungsenergien im VUV-Bereich, deren sichtbare Quantenausbeute 100 % übersteigt. Viel versprechende Kandidaten für solche so genannten *Quantum Cutter* sind mit dreiwertigen Selten-Erd-Ionen dotierte fluoridische Wirtsverbindungen, deren gezielte Synthese und strukturchemische Charakterisierung anhand von Einkristalldaten ein Ziel dieser Arbeit war. Zum anderen wurden VUV-spektroskopische Untersuchungen an dotierten Systemen vorgenommen, um Schlussfolgerungen bezüglich des Wirtsgittereinflusses auf die elektronischen Übergänge anstellen zu können. Die Synthese erfolgte aus den Schmelzen der jeweiligen binären Fluoride. Dabei konnten die im Elpasolith-Typ kristallisierenden Verbindungen  $\text{K}_2\text{NaYF}_6$ ,  $\text{Cs}_2\text{NaGdF}_6$ ,  $\text{Cs}_2\text{KYF}_6$  und  $\text{Cs}_2\text{KGdF}_6$ , erhalten werden. Als weitere quaternäre Verbindungen wurden  $\text{Na}_2\text{MgInF}_7$  und  $\text{K}_2\text{CaGdF}_7$  dargestellt, von denen die erste im orthorhombischen Weberit-Typ kristallisiert und die zweite eine fehlbesetzte Flussspat-Struktur besitzt.  $\text{Na}_3\text{InF}_6$  und  $\text{K}_3\text{InF}_6$  erwiesen sich als weitere Vertreter des Elpasolith-Typs, wohingegen  $\text{Li}_3\text{InF}_6$  orthorhombisch (Pnma) kristallisiert. Es wurden ferner die ternären Gd-Fluoride  $\text{LiGdF}_4$  (tetragonal,  $I4_1/a$ ),  $\text{NaGdF}_4$  (hexagonal, P6),  $\text{K}_2\text{GdF}_5$  (orthorhombisch, Pnma),  $\text{CsGd}_2\text{F}_7$  (hexagonal,  $P6_3/mmc$ ) und  $\text{Ba}_4\text{Gd}_3\text{F}_{17}$  (trigonal, R3) dargestellt.

Spektroskopische Messungen wurden an  $\text{Pr}^{3+}$ - und  $\text{Eu}^{3+}$ -dotierten Wirtsgittern des Elpasolith-Typs durchgeführt. Erstere zeigten neben einer  $\text{Pr}^{3+}$ -Kaskadenemission auch unerwünschte d-f-Emissionen, was dafür sprechen könnte, dass die  $\text{Pr}^{3+}$ -Ionen nicht nur eine kristallographische Lage einnehmen. Untersuchungen an der Verbindung  $\text{K}_2\text{NaYF}_6:\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  zeigten neben  $\text{Pr}^{3+}$ - auch  $\text{Mn}^{2+}$ -Emission, die jedoch nicht durch Energietransfer von  $\text{Pr}^{3+}$  auf  $\text{Mn}^{2+}$  zustande kommt. Anhand der Spektren der  $\text{Eu}^{3+}$ -dotierten Verbindungen wurde deutlich, dass die  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen nahezu ausschließlich zentrosymmetrische Lagen besetzen. Die Messungen an  $\text{Gd}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ -Systemen ergaben einen effizienten Energietransfer von  $\text{Gd}^{3+}$  auf  $\text{Eu}^{3+}$ , aber kein *Quantum Cutting*, da die  ${}^6\text{G}_J$ -Zustände von  $\text{Gd}^{3+}$  durch  $\text{O}^{2-}$ - $\text{Eu}^{3+}$ -LMCT-Übergänge überlagert werden.

## Abstract

One of the most recent challenges in the field of luminescent materials is the development of compounds with excitation energies in the VUV-range exhibiting a visible quantum yield of more than 100%. Very promising candidates for these so-called *quantum cutters* are fluoridic host lattices doped with trivalent rare-earth ions. The synthesis via the solid state route and the structural characterisation with single crystal X-ray diffraction methods was one aim of this thesis. Another aim was the examination of the doped systems with VUV-spectroscopic methods in order to examine the influence of the host lattice on the electronic transitions. The samples were prepared from mixtures of the corresponding binary fluorides in a melt. The quaternary compounds  $\text{K}_2\text{NaYF}_6$ ,  $\text{Cs}_2\text{NaGdF}_6$ ,  $\text{Cs}_2\text{KYF}_6$  and  $\text{Cs}_2\text{KGdF}_6$  exhibit the elpasolite-type of structure,  $\text{Na}_2\text{MgInF}_7$  the orthorhombic Weberit-type and  $\text{K}_2\text{CaGdF}_7$  a disordered  $\text{CaF}_2$ -type of structure. The ternary compounds  $\text{Na}_3\text{InF}_6$  and  $\text{K}_3\text{InF}_6$  show the Elpasolith structure type, but  $\text{Li}_3\text{InF}_6$  crystallises in the orthorhombic space group  $\text{Pnma}$ . In addition to these a number of further ternary Gd-fluorides has also been synthesised, including  $\text{LiGdF}_4$  (tetragonal,  $I4_1/a$ ),  $\text{NaGdF}_4$  (hexagonal,  $\text{P6}$ ),  $\text{K}_2\text{GdF}_5$  (orthorhombic,  $\text{Pnma}$ ),  $\text{CsGd}_2\text{F}_7$  (hexagonal,  $\text{P6}_3/\text{mmc}$ ) and  $\text{Ba}_4\text{Gd}_3\text{F}_{17}$  (trigonal,  $\text{R3}$ ).

Spectroscopic measurements have been carried out on elpasolite-type host lattices doped with  $\text{Pr}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$ . The  $\text{Pr}^{3+}$  doped samples show a  $\text{Pr}^{3+}$ -cascade emission but also undesired d-f-emissions, leading to the assumption that the  $\text{Pr}^{3+}$  ions occupy more than one crystallographic site. The examination of  $\text{K}_2\text{NaYF}_6:\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  revealed  $\text{Mn}^{2+}$ -emissions in addition to  $\text{Pr}^{3+}$ -emissions which are not due to an energy transfer from  $\text{Pr}^{3+}$  to  $\text{Mn}^{2+}$ . Measurements carried out on  $\text{Gd}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ -systems show that the  $\text{Eu}^{3+}$  ions almost exclusively occupy centrosymmetric lattice sites. These spectra also indicated a very efficient energy transfer from  $\text{Gd}^{3+}$  to  $\text{Eu}^{3+}$ , but no *quantum cutting*, because the  ${}^6\text{G}_J$ -states of  $\text{Gd}^{3+}$  are superimposed by  $\text{O}^{2-}$ - $\text{Eu}^{3+}$ -LMCT-transitions.

# Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung.....	I
Abstract.....	II
Inhaltsverzeichnis.....	III
1 Einleitung und Zielsetzung.....	1
2 Wissensstand und theoretischer Überblick.....	4
2.1 Allgemeine Eigenschaften der Selten-Erd-Metalle.....	4
2.2 Optisches Verhalten von Selten-Erd(III)-Verbindungen.....	6
2.2.1 Einleitung.....	6
2.2.2 f-Zustände und $f \rightarrow f$ -Übergänge.....	7
2.2.3 5d-Zustände und $f \rightarrow d$ -Übergänge.....	10
2.2.4 Ligand-Metall-Charge-Transfer-Übergänge.....	12
2.3 Entladungslampen.....	13
2.3.1 Prinzip der Lichterzeugung.....	13
2.3.2 Quecksilberentladungslampen.....	14
2.3.3 Alternative Entladungstypen.....	15
2.4 Quantum Cutting.....	18
2.4.1 Zwei-Photonen-Emission von einem optischen Zentrum.....	18
2.4.2 Zwei-Photonen-Emission von zwei optischen Zentren.....	20
2.4.3 Anwendung in potentiellen VUV-Leuchtstoffen.....	21
2.5 Aufgabenstellung und Arbeitsweise.....	23
2.5.1 Selten-Erd-Fluoride als Wirtsgitter für VUV-Leuchtstoffe.....	23
2.5.2 Koordinationszahl und Wirtsgitter.....	24

---

3	Experimentelles .....	27
3.1	Synthese der Verbindungen .....	27
3.1.1	Apparative Methoden.....	27
3.1.2	Verwendete Geräte, Materialien und Chemikalien.....	30
3.1.3	Synthese der Ln(III)-Fluoride .....	31
3.2	Kristallstrukturbestimmung.....	32
3.2.1	Röntgenstrahlung .....	32
3.2.2	Grundlagen der Röntgenbeugung an Kristallen.....	33
3.2.3	Pulverdiffraktometrie.....	36
3.2.4	Einkristalldiffraktometrie und -strukturbestimmung .....	36
3.2.5	Verwendete Computerprogramme.....	40
3.3	VUV-Spektroskopie.....	41
3.3.1	Synchrotronstrahlung.....	41
3.3.2	DESY und HASYLAB .....	41
3.3.3	SUPERLUMI-Messplatz .....	43
3.3.4	Anregungs- und Emissionsspektren .....	44
4	Strukturchemische Ergebnisse .....	46
4.1	Einleitung .....	46
4.2	Quaternäre Fluoride des Typs $A_2BM^{III}F_6$ (Elpasolith-Typ) .....	47
4.2.1	Einleitung .....	47
4.2.2	$K_2NaYF_6$ .....	51
4.2.3	$Cs_2NaGdF_6$ .....	55
4.2.4	$Cs_2KMf_6$ (M = Y, Gd) .....	58
4.2.5	Zusammenfassung .....	61
4.3	Ternäre Fluoride mit Alkali- und Erkaliumionen.....	62

---

4.3.1	Einleitung .....	62
4.3.2	$\text{Li}_3\text{InF}_6$ .....	63
4.3.3	$\text{M}_3\text{InF}_6$ (M = Na, K) .....	67
4.3.4	$\text{LiGdF}_4$ .....	71
4.3.5	$\text{NaGdF}_4$ ( $\text{Na}_{1,5}\text{Gd}_{1,5}\text{F}_6$ ) .....	74
4.3.6	$\text{K}_2\text{GdF}_5$ .....	79
4.3.7	$\text{CsGd}_2\text{F}_7$ .....	83
4.3.8	$\text{Ba}_4\text{Gd}_3\text{F}_{17}$ .....	87
4.4	Quaternäre Fluoride des Typs $\text{A}_2\text{B}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_7$ .....	93
4.4.1	Einleitung .....	93
4.4.2	$\text{Na}_2\text{MgInF}_7$ .....	96
4.4.3	$\text{K}_2\text{CaGdF}_7$ .....	100
4.5	Zusammenfassung .....	105
5	Spektroskopische Ergebnisse .....	106
5.1	Lumineszenz von $\text{Pr}^{3+}$ in Elpasolith-Wirtsgittern .....	106
5.1.1	Einleitung .....	106
5.1.2	$\text{K}_2\text{NaYF}_6:\text{Pr}^{3+}$ .....	107
5.1.3	$\text{K}_2\text{NaYF}_6:\text{Pr}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ .....	115
5.1.4	$\text{Cs}_2\text{KYF}_6:\text{Pr}^{3+}$ .....	121
5.1.5	$\text{Cs}_2\text{KGdF}_6:\text{Pr}^{3+}$ .....	124
5.2	Lumineszenz von $\text{Eu}^{3+}$ in Elpasolith-Wirtsgittern .....	127
5.2.1	Einleitung .....	127
5.2.2	$\text{Cs}_2\text{KGdF}_6:\text{Eu}^{3+}$ .....	129

---

5.2.3	$\text{Cs}_2\text{NaGdF}_6:\text{Eu}^{3+}$ .....	132
5.2.4	$\text{Cs}_2\text{NaYF}_6:\text{Eu}^{3+}$ .....	135
5.2.5	$\text{K}_2\text{NaYF}_6:\text{Eu}^{3+}$ .....	138
5.2.6	$\text{K}_2\text{NaInF}_6:\text{Eu}^{3+}$ .....	139
5.3	Zusammenfassende Betrachtung der Spektren.....	141
6	Ausblick.....	143
7	Literatur.....	145
	Erklärung.....	152
	Dank.....	153
	Lebenslauf .....	154

# 1 Einleitung und Zielsetzung

Allein in Deutschland werden durch Lampen pro Jahr mehr als 40 Mrd. kWh elektrische Energie verbraucht, das entspricht etwa 8% der gesamten elektrischen Energieproduktion (daraus resultierendes Treibhausgas Kohlendioxid: 26 Mrd. kg /Jahr) und der Stromerzeugung von drei modernen Atomkraftwerken [1].



Abb. 1.1: Großstadtbeleuchtung in der Dämmerung (Quelle: OSRAM GmbH ©).

Technische Weiterentwicklungen und Forschung zur Steigerung des Beleuchtungs-Wirkungsgrades könnten erheblich zur Entlastung der Umwelt beitragen: Das Einsparpotenzial lässt sich bei einem mittleren Energiepreis von 0,05 €/kWh mit etwa 12,8 Mrd. €/Jahr abschätzen. Dieses Ziel kann erreicht werden, wenn veraltete Lampenkonzepte, wie beispielsweise das der Glühlampe, konsequent durch neue Technologien ersetzt werden. Hier bieten sich insbesondere Entladungslampen an [1].

Die Erzeugung von Licht wird primär durch die verwendeten Materialien beeinflusst. Plasmen auf der Basis von Gasentladungen sind sehr effiziente Strahlungsquellen und finden deshalb breite Anwendungen. Plasmastrahlungsquellen zeichnen sich durch ihr Potenzial einer hohen Variabilität bezüglich der Wellenlängenbereiche, sehr hoher Lichtausbeute und Leuchtdichte, großer Le-

bensdauer und hoher Effizienz aus. Bereits heute liegt die Effizienz von Entladungslampen (Abb. 1.2) bei 30 bis 50% der theoretisch möglichen Lichtausbeute. Durch effizientere und umweltverträglichere Entladungslampen sollen zukünftig wesentliche Beiträge zur Energieeinsparung, zum Umweltschutz sowie zur Sicherheit und zur Gesunderhaltung des Menschen geleistet werden. Forschungsbedarf besteht insbesondere im Hinblick auf die weitere Erhöhung des Wirkungsgrades und der Lebensdauern sowie auf die Vermeidung umweltkritischer Substanzen in Lampen, wie z. B. Quecksilber [1].



**Abb. 1.2:** *Herkömmliche Niederdruck-Entladungslampe.*

Die Entwicklung von Leuchtstoffen mit Anregungsenergien im VUV-Bereich ist eine neue Herausforderung auf dem Gebiet lumineszierender Materialien. Solche VUV-Leuchtstoffe werden z. B. für eine neue, umweltschonende Generation von Niederdruck-Entladungslampen benötigt, in denen das Quecksilberplasma durch ein Xenon-Excimerplasma ersetzt werden soll, dessen hauptsächliche Emission bei 172 nm liegt. Durch die im Vergleich zu einem Quecksilberplasma jedoch geringere Effizienz der  $Xe_2$ -Entladung, benötigt man Leuchtstoffe, die mehr als ein Photon pro absorbiertem VUV-Photon emittieren (so genannte *Quantum Cutter*). Viel versprechende Kandidaten für solche Leuchtstoffe sind mit dreiwertigen Selten-Erd-Ionen dotierte Fluoride. Allerdings muss eine effiziente Absorption bei 172 nm gewährleistet sein.

Zu diesem Zweck bieten sich die  $f \rightarrow d$ -Übergänge der dreiwertigen Lanthanoiden an. Diese sind paritätserlaubt und somit ausgesprochen intensiv. Zudem

sind sie sehr breitbandig, so dass die gesamte ebenfalls breitbandige Xe<sub>2</sub>-Entladung bei richtiger Lage der Übergänge effizient absorbiert werden kann. Allerdings ist die energetische Lage dieser Zustände sehr stark von der Umgebung im Wirtsgitter abhängig. Aufgrund dessen sind gezielte Variationen der Wirtsgitter nötig, um die Lage der 4f<sup>n-1</sup>5d<sup>1</sup>-Banden jener der Xe<sub>2</sub>-Emission anzupassen. Da außerdem kein einzelnes Selten-Erd-Ion zwei Photonen im sichtbaren Bereich emittiert, müssen mindestens zwei verschiedene Ionen eindotiert werden. Das zweite Ion soll dabei durch ein UV-Photon angeregt werden, welches das erste Ion neben einem sichtbaren Photon emittiert. Deshalb muss ein effizienter Energietransfer zwischen den Ionen erfolgen, der ebenfalls stark von der Wirtsverbindung abhängig ist.

Vor diesem Hintergrund bestand das Ziel der vorliegenden Arbeit darin, fluoridische Selten-Erd-Verbindungen zu finden, die für eine Verwendung als potenzielle VUV-Leuchtstoffe geeignet sein könnten. Dies beinhaltete zum einen die gezielte Synthese neuer Wirtsgitter und deren strukturchemische Charakterisierung, sowie zum anderen spektroskopische Untersuchungen an den dotierten Systemen, um Schlussfolgerungen bezüglich des Wirtsgittereinflusses auf die elektronischen Übergänge anstellen zu können.

## 2 Wissensstand und theoretischer Überblick

### 2.1 Allgemeine Eigenschaften der Selten-Erd-Metalle

Unter den Selten-Erd-Metallen (SE) versteht man die Elemente Scandium (Sc), Yttrium (Y) sowie die 15 auf das Barium folgenden Elemente, die eine Untergruppe der dritten Nebengruppe des Periodensystems bilden und als Lanthanide bezeichnet werden. Aufgrund der besonderen Periodizität in den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Lanthanide ist es zweckmäßig, die Selten-Erd-Metalle gemäß Tab. 2.1 in ein eigenes „Periodensystem“ einzuteilen [2]. Das Promethium (Pm) ist darin mit einem „\*“ markiert, weil es als einziges Selten-Erd-Element ausschließlich radioaktive Isotope besitzt.

Tab. 2.1: Das "Periodensystem" der Selten-Erd-Elemente

						Sc
						Y
						La
Ce	Pr	Nd	*Pm	Sm	Eu	Gd
Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu

Scandium, Yttrium und Lanthan haben die Valenz-Elektronenkonfiguration  $ns^2(n-1)d^1$  mit  $n = 4,5,6$  und treten in Verbindungen folglich fast ausschließlich in der Oxidationsstufe +III auf. Den 14 auf das Lanthan folgenden Elementen (Cer bis Lutetium) lässt sich die Valenz-Elektronenkonfiguration  $6s^25d^14f^n$  mit  $n = 1-14$  zuschreiben, d. h. sie unterscheiden sich lediglich durch die Zahl der Elektronen in ihrer drittäußersten Schale und sind sich daher chemisch sehr ähnlich. Auch sie treten meist in der Oxidationsstufe +III auf, weil die größte Aufenthaltswahrscheinlichkeit der f-Elektronen relativ nah am Kern lokalisiert ist und diese demzufolge nur unter erhöhtem Energieaufwand abgegeben werden [2].

Die wichtigste aperiodische Eigenschaft der Lanthanide ist die so genannte „Lanthanid-Kontraktion“. Darunter versteht man die Abnahme des  $Ln^{3+}$ -

Ionenradius mit wachsender Kernladungszahl der Lanthanide (Abb. 2.1), die dadurch zustande kommt, dass die steigende Ladung des Atomkerns auf die Elektronenhülle eine zunehmende Anziehungskraft ausübt [3].

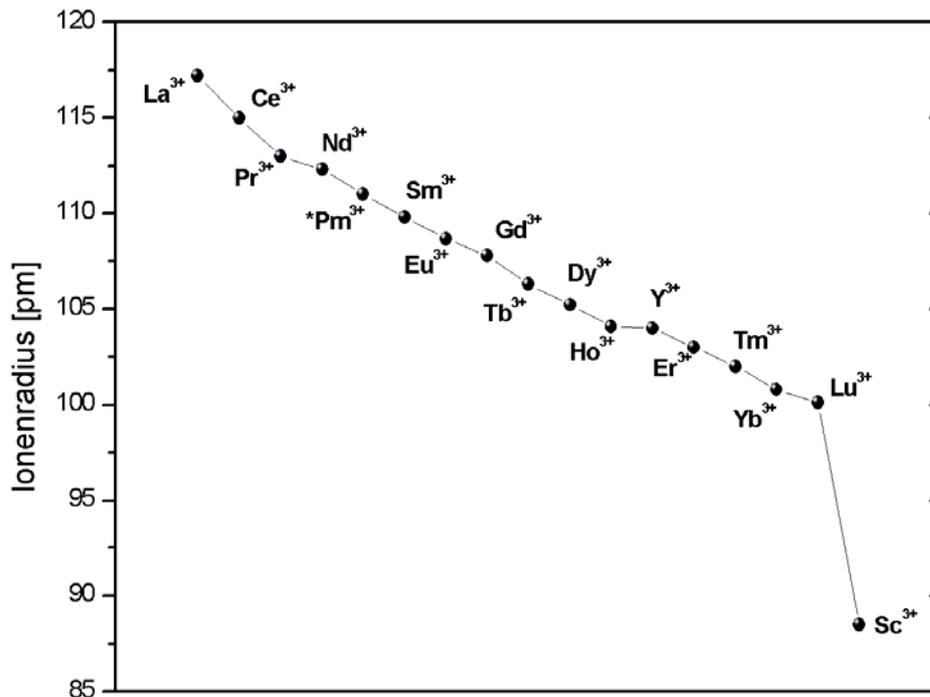


Abb. 2.1: Ionenradien der hexakoordinierten SE<sup>3+</sup>-Ionen [5].

Die Selten-Erd-Elemente sind silberglänzende Metalle, die an der Luft rasch oxidiert werden. Der Name ist irreführend, denn ihr Anteil an der Erdkruste beträgt insgesamt immerhin 0,02 Gew.-%. Aufgrund ihrer großen Ionenradien sind sie kaum in die Gitterstruktur gesteinsbildender Mineralien eingebaut, sondern kommen in der Natur, durch ihre Ähnlichkeit miteinander vergesellschaftet, meist in Form ihrer Oxide („Erden“, vorwiegend M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) vor. Daneben existieren für die leichten Homologen die Mineralien Monazit, (Ce,Th)[(P,Si)O<sub>4</sub>], und Bastnäsit, (Ce,La,Dy)CO<sub>3</sub>F; für die schwereren Homologen Thalenit, Y<sub>2</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>], und Thortveitit, (Y,Sc)<sub>2</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>] [4].

Verwendung finden die Selten-Erd-Elemente überwiegend als Katalysatoren zum Cracken von Erdöl sowie als Leuchtstoffe, Feuersteine, Legierungen, Spezialgläser, Hochtemperatursupraleiter und Hydrid-Akkumulatoren [2]-[4].

## 2.2 Optisches Verhalten von Selten-Erd(III)-Verbindungen

### 2.2.1 Einleitung

Die Farbigkeit von Stoffen beruht darauf, dass sie elektromagnetische Strahlung des sichtbaren Spektrums absorbieren, die elektronische Übergänge im Inneren der Stoffe anregt. Die Summe der nicht absorbierten Wellenlängen wird als Komplementärfarbe der stärksten Absorptionsübergänge reflektiert.

Unter den Selten-Erd(III)-Ionen (ab sofort durch  $SE^{3+}$ -Ionen abgekürzt) weisen nun einige in ihren Verbindungen stets dieselbe, für sie charakteristische Farbe auf, während andere (wie z. B.  $Sc^{3+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$  und  $Lu^{3+}$ , d. h. Ionen mit nicht-, halb- und vollbesetzter 4f-Schale) immer farblos sind [6]. Tab. 2.2 legt nahe, dass diese Eigenschaft der  $SE^{3+}$ -Ionen unmittelbar mit der Konfiguration in ihrer 4f-Schale zusammenhängen muss, denn nur darin unterscheiden sie sich elektronisch. Tatsächlich kommen die Farben in der Regel durch  $f \rightarrow f$ -Übergänge, seltener durch  $f \rightarrow d$ - oder Charge-Transfer-Übergänge zustande. In den nächsten Abschnitten wird auf diese drei Möglichkeiten näher eingegangen.

Tab. 2.2: Elektronenkonfigurationen und Farben der  $SE^{3+}$ -Ionen [6]

						$Sc^{3+}$ [Ar] farblos
						$Y^{3+}$ [Kr] farblos
						$La^{3+}$ [Xe] farblos
$Ce^{3+}$ [Xe]4f <sup>1</sup> farblos	$Pr^{3+}$ [Xe]4f <sup>2</sup> gelb-grün	$Nd^{3+}$ [Xe]4f <sup>3</sup> violett	* $Pm^{3+}$ [Xe]4f <sup>4</sup> pink, lila	$Sm^{3+}$ [Xe]4f <sup>5</sup> blassgelb	$Eu^{3+}$ [Xe]4f <sup>6</sup> farblos	$Gd^{3+}$ [Xe]4f <sup>7</sup> farblos
$Tb^{3+}$ [Xe]4f <sup>8</sup> farblos	$Dy^{3+}$ [Xe]4f <sup>9</sup> blassgelb	$Ho^{3+}$ [Xe]4f <sup>10</sup> gelb	$Er^{3+}$ [Xe]4f <sup>11</sup> rosa	$Tm^{3+}$ [Xe]4f <sup>12</sup> blassgrün	$Yb^{3+}$ [Xe]4f <sup>13</sup> farblos	$Lu^{3+}$ [Xe]4f <sup>14</sup> farblos

### 2.2.2 f-Zustände und f → f-Übergänge

Die 13 auf das Lanthan folgenden Elemente (Cer bis Ytterbium) zeichnen sich durch eine unvollständig gefüllte 4f-Schale aus. Intrakonfigurale f → f-Übergänge sind für elektrische Dipol-Prozesse aufgrund der Laporte-Auswahlregel verboten (Paritätsverbot). Trotzdem können diese Übergänge beobachtet werden, denn 5d-Zustände, d. h. Zustände entgegengesetzter Parität, können den 4f-Zuständen durch ungerade Kristallfeldniveaus zugemischt werden. Dadurch wird die Paritäts-Auswahlregel gelockert, denn die 4f-Zustände besitzen keinen reinen f-Charakter mehr. Diese Zumischung ist allerdings nicht möglich, wenn ein  $\text{Ln}^{3+}$ -Ion eine inversionssymmetrische Lage besetzt, da in diesem Fall keine ungeraden Kristallfeldniveaus existieren. Die Inversionssymmetrie kann dann aber durch antisymmetrische Schwingungen aufgehoben werden, so dass vibronische Übergänge zu beobachten sind. Die Auswahlregel für elektrische Dipolübergänge lautet  $|\Delta J| \leq 6$ , wobei  $0 \rightarrow 0$ ,  $0 \rightarrow 1$ ,  $0 \rightarrow 3$  und  $0 \rightarrow 5$  verboten sind [2], [3], [7], [8].

Für magnetische Dipolübergänge ist die Laporte-Auswahlregel nicht gültig. Diese können also in jedem Fall beobachtet werden, sind aber meist um einige Größenordnungen schwächer [9]. Die Auswahlregeln für diesen Fall lauten  $\Delta J = 0, \pm 1$ ; der Übergang  $0 \rightarrow 0$  ist verboten.

Im Gegensatz zu z. B. 3d-Elektronen besitzen die 4f-Elektronen eine hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit in Kernnähe. Darüber hinaus werden die 4f-Orbitale durch die gefüllten 5s- und 5p-Orbitale sehr gut von der Umgebung abgeschirmt und können nur wenig mit den Liganden wechselwirken. Da die Elektron-Phononen-Kopplung der Absorptions- und Emissionsbanden der f → f-Übergänge so gering ist, erkennt man sie in den zugehörigen Spektren als außerordentlich scharfe Peaks mit Halbwertsbreiten von nur ca.  $1 \text{ cm}^{-1}$ ; des Weiteren ist Lumineszenz durch diese geringe Kopplung viel häufiger zu beobachten als bei Übergangsmetall-Verbindungen. Die Lebensdauern der angeregten Zustände sind aufgrund der kleinen Übergangswahrscheinlichkeiten mit ca.  $10^{-3} \text{ s}$  relativ lang [8].

Eine weitere Folge der Abschirmung der 4f-Orbitale ist, dass die durch Spin-Bahn-Kopplung der 4f-Elektronen hervorgerufenen Mehrelektronenzustände (Symbol  $^{2S+1}L_J$ ) eine lediglich geringe Aufspaltung durch das Ligandenfeld in so genannte Stark-Niveaus erfahren, denn diese betragen nur ca.  $100 \text{ cm}^{-1}$  und sind dem Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung (ca.  $2000 \text{ cm}^{-1}$ ) gegenüber vernachlässigbar [3].

Durch den geringen Einfluss der Liganden besitzen  $\text{Ln}^{3+}$ -Ionen in verschiedenen Wirtsgittern in erster Näherung vergleichbare 4f-Energieniveauschemata. Es genügt daher, die Lage der 4f-Niveaus von jedem  $\text{Ln}^{3+}$ -Ion in einem Wirtsgitter zu bestimmen, um ein 4f-Energieniveaudiagramm zu erhalten, das in ähnlicher Form auch für alle anderen Wirtsgitter gilt. Diese Arbeit wurde bereits 1960 von Dieke et al. durchgeführt und endete mit der Veröffentlichung des so genannten Dieke-Diagramms (Abb. 2.2) [10].

Mit den Kenntnissen der Eigenarten der  $f \rightarrow f$ -Übergänge lassen sich nun die Farben von Selten-Erd(III)-Verbindungen in den meisten Fällen erklären. Farblosigkeit kann nur bei Ionen auftreten, deren f-Zustände sich mit elektromagnetischer Strahlung des sichtbaren Bereichs anregen lassen. Verbindungen von Selten-Erd(III)-Ionen, deren 4f-Schale entweder nicht oder voll besetzt ist ( $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$  und  $\text{Lu}^{3+}$ ), sind farblos, weil keine  $f \rightarrow f$ -Übergänge auftreten können. Aus diesem Grund eignen sie sich hervorragend als Kationen in einem Wirtsgitter.  $\text{Gd}^{3+}$ -Verbindungen sind ebenfalls farblos, denn eine halbbesetzte 4f-Schale ist nach der Hund'schen Regel eine sehr stabile Konfiguration. Die  $f \rightarrow f$ -Übergänge des  $\text{Gd}^{3+}$ -Ions liegen daher nicht im Sichtbaren, sondern erst bei deutlich höheren Energien. Je weiter nun ihre 4f-Konfiguration von denen der farblosen Ionen abweicht, desto mehr nimmt die Farblosigkeit der übrigen  $\text{Ln}^{3+}$ -Ionen zu. Wie man aus dem Dieke-Diagramm entnehmen kann, besitzen alle anderen  $\text{Ln}^{3+}$ -Ionen zahlreiche Übergänge im sichtbaren Bereich (Abb. 2.2). Aufgrund der geringen Beeinflussung durch das Wirtsgitter, sind die zu beobachtenden Farben für das jeweilige Ion charakteristisch, aber durch die kleinen Übergangswahrscheinlichkeiten der  $f \rightarrow f$ -Übergänge meistens blass.

Die sichtbare f-f-Emission der  $\text{Ln}^{3+}$ -Ionen kann auch erreicht werden, indem man sie durch UV- oder noch kurzwelligere Strahlung anregt [3]. Dies und die Tatsache, dass Emission ein häufig zu beobachtender Prozess ist, haben dazu geführt, dass viele der heute verwendeten lumineszierenden Materialien Selten-Erd(III)-Verbindungen sind. So ist z. B. die rote Farbkomponente des Fernsehers auf die  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ -Emission von  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen (eindotiert in das Wirtsgitter  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ ) zurückzuführen. Da die Anregung in diesem Fall durch die Elektronen aus der Kathode der Bildröhre erfolgt, spricht man von Kathodolumineszenz [8].

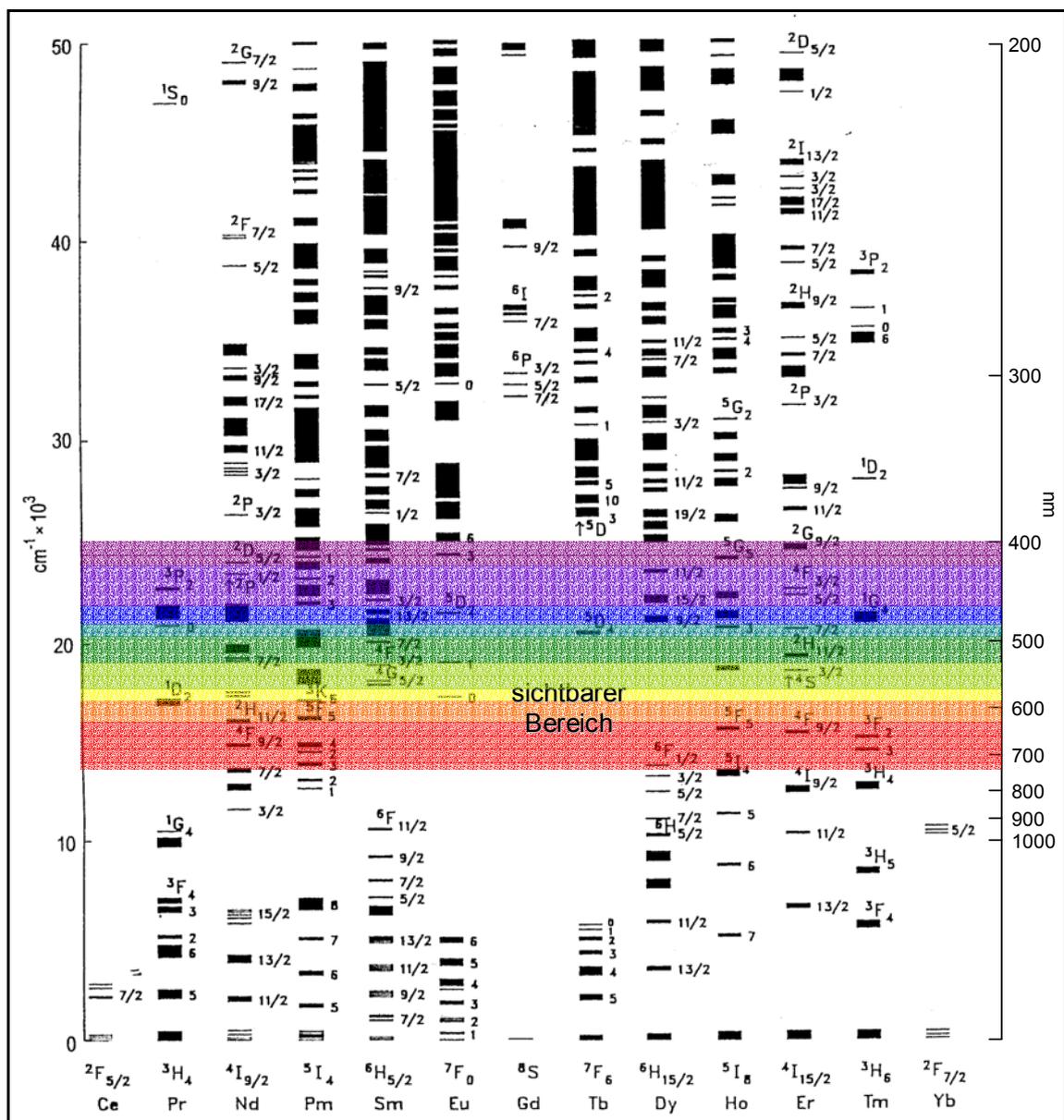


Abb. 2.2: Dieke-Diagramm mit den f-Zuständen der  $\text{Ln}^{3+}$ -Ionen bis  $50000 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $200 \text{ nm}$  [8], [10].

### 2.2.3 5d-Zustände und $f \rightarrow d$ -Übergänge

Außer den  $f \rightarrow f$ -Übergängen lassen sich bei  $\text{Ln}^{3+}$ -Ionen auch interkonfigurale  $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$ -Übergänge beobachten, die nach der Laporte-Auswahlregel erlaubt und darum sehr intensiv sind (ca.  $10^6$ -mal intensiver als  $f \rightarrow f$ -Übergänge). Sie besitzen nur eine kurze Lebensdauer (ca. 100 ns) [8].

Die 5d-Orbitale der  $\text{Ln}^{3+}$ -Ionen werden im Gegensatz zu den 4f-Orbitalen nicht durch andere Elektronenschalen abgeschirmt, weil sie nicht so nah am Kern lokalisiert sind. Dies hat zur Folge, dass die Elektron-Phononen-Kopplung der  $f \rightarrow d$ -Übergänge sehr stark ist, und aufgrund der Änderung des Gleichgewichtsabstands während der Übergänge in den Spektren breite Banden beobachtet werden können.

Tendenziell treten die  $f \rightarrow d$ -Übergänge der  $\text{Ln}^{3+}$ -Ionen im VUV-Bereich des elektromagnetischen Spektrums auf, doch ihre genaue Lage ist von mehreren Faktoren abhängig. So liegen die  $f \rightarrow d$ -Übergänge bei den Ionen tiefer, die das kleinste  $\text{Ln}^{4+}/\text{Ln}^{3+}$ -Potential besitzen, nämlich  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  und  $\text{Ho}^{3+}$  [8]. Diese würden durch Abgabe von einem Elektron bzw. zwei Elektronen die stabilen Elektronenkonfigurationen des  $\text{La}^{3+}$ - oder des  $\text{Gd}^{3+}$ -Ions erreichen, und ein  $f \rightarrow d$ -Übergang stellt gewissermaßen den „ersten Schritt“ zur Abgabe eines Elektrons dar, weil Elektronendichte vom Inneren zum Äußeren des Ions verlagert wird.

Des Weiteren hängt die Lage der  $f \rightarrow d$ -Übergänge vom Wirtsgitter, d. h. von der kristallinen Umgebung des Lumineszenzzentrums ab. Im Folgenden wird diese Abhängigkeit mit Hilfe von Abb. 2.3 erläutert.

Relativ zum  $4f^n$ -Grundzustand liegen die entarteten  $4f^{n-1}5d^1$ -Zustände eines freien gasförmigen  $\text{Ln}^{3+}$ -Ions bei höherer Energie. Das Einbringen des Ions in ein (hypothetisches) kugelsymmetrisches Ligandenfeld führt dazu, dass die Energien aller fünf d-Orbitale um den gleichen Betrag  $\varepsilon_0$  erniedrigt werden; die 5d-Zustände bleiben dabei nach wie vor entartet. In einem realen Ligandenfeld mit einer bestimmten Punktsymmetrie wird diese Entartung jedoch aufgehoben, weil die d-Orbitale unterschiedliche Orientierungen im Raum besitzen und ihre Elektronen verschieden stark mit jenen der Liganden in Wechselwirkung treten.

Es werden daher einige Orbitale energetisch angehoben, andere dagegen abgesenkt. Die Energiedifferenz zwischen höchstem und niedrigstem Zustand bezeichnet man als Kristallfeldaufspaltung  $\Delta E_{\text{KF}}$  [3], [11]-[15].

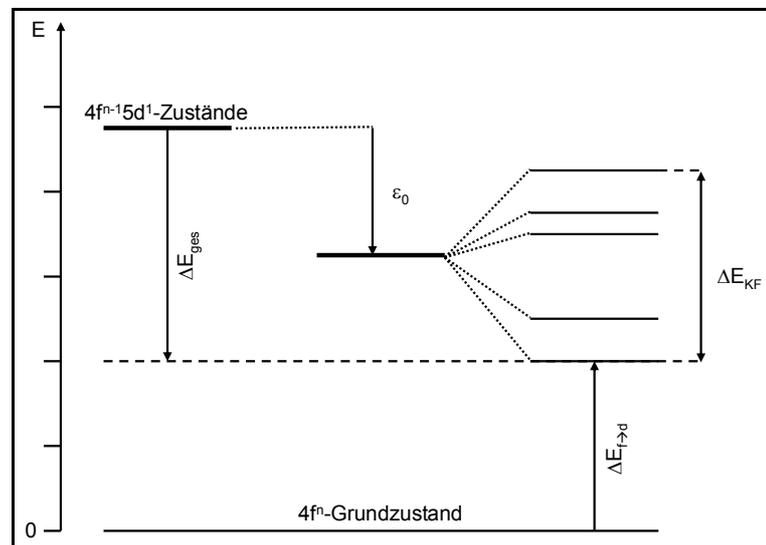


Abb. 2.3: Einfluss der kristallinen Umgebung auf die Lage der  $f \rightarrow d$ -Übergänge der  $\text{Ln}^{3+}$ -Ionen.

Abb. 2.3 zeigt, dass die Energie  $\Delta E_{f \rightarrow d}$  aufgewendet werden muss, um ein  $\text{Ln}^{3+}$ -Ion aus seinem  $4f^n$ -Grundzustand in den niedrigsten  $4f^{n-1}5d^1$ -Zustand anzuregen. Wie groß diese Energie ist, hängt von  $\varepsilon_0$  und  $\Delta_{\text{KF}}$  ab, die wiederum entscheidend von unterschiedlichen Eigenschaften des Wirtsgitters beeinflusst werden:

$\Delta_{\text{KF}}$  ist von der Form und Größe des Anionen-Koordinationspolyeders um das  $\text{Ln}^{3+}$ -Ion abhängig. Kleine Abstände zwischen  $\text{Ln}^{3+}$ -Ion und Liganden verursachen größere Kristallfeldaufspaltungen und somit eine Verlagerung des tiefsten 5d-Zustands zu niedrigeren Energien. Die Größe der Abstände wiederum wächst mit der Größe der Liganden und steigender Koordinationszahl. Auch die Punktsymmetrie des Ligandenfeldes beeinflusst  $\Delta_{\text{KF}}$ . Ist sie z. B. niedrig, so bewirkt dies eine vollständige Aufhebung der Entartung der d-Zustände.

$\varepsilon_0$  wird ebenfalls von der Art der Liganden bestimmt. Sind sie sehr voluminös und weisen eine nur niedrige Elektronegativität auf, so besitzt die  $\text{Ln}^{3+}$ -Ligand-Bindung einen hohen kovalenten Charakter. Der effektive Radius der Ln-Orbitale wird dadurch vergrößert, und die Abstoßung zwischen den Elektronen

des Metalls verringert sich. Elektronische Übergänge finden darum bereits bei niedrigeren Energien statt als in Verbindungen mit kleinen und stark elektronegativen Liganden, für die  $\epsilon_0$  gering ist. Man bezeichnet dieses Phänomen als den nephelauxetischen Effekt. Er wirkt sich umso stärker aus, je größer die Polarisierbarkeit der Orbitale ist, in denen die Übergänge stattfinden. Bei den  $f \rightarrow f$ -Übergängen der  $\text{Ln}^{3+}$ -Ionen spielt er keine große Rolle, weil die  $f$ -Orbitale von den äußeren Elektronenschalen abgeschirmt werden und sich kaum polarisieren lassen [11]-[15].

Zusammenfassend lässt sich also feststellen, dass  $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$ -Übergänge von  $\text{Ln}^{3+}$ -Ionen in den Verbindungen am niedrigsten liegen, in denen die Liganden gut polarisierbar sind und die Koordinationszahl klein ist.

Außerdem konnte gezeigt werden, dass  $\Delta E_{\text{ges}}$ , also die von  $\epsilon_0$  und  $\Delta E_{\text{KF}}$  gemeinsam verursachte Energiedifferenz zwischen den entarteten  $4f^{n-1}5d^1$ -Zuständen des freien gasförmigen  $\text{Ln}^{3+}$ -Ions und seinem niedrigsten  $4f^{n-1}5d^1$ -Zustand im Kristall (siehe Abb. 2.3), näherungsweise für alle  $\text{Ln}^{3+}$ -Ionen gleich groß ist, wenn sie in dasselbe Wirtsgitter dotiert wurden. Des Weiteren weisen die niedrigsten  $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$ -Übergänge der  $\text{Ln}^{3+}$ -Ionen in verschiedenen Wirtsgittern untereinander stets in etwa gleiche Energiedifferenzen auf. Mit Kenntnis dieser Energiedifferenzen und der Lage des niedrigsten  $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$ -Übergangs eines  $\text{Ln}^{3+}$ -Ions in einem bestimmten Wirtsgitter ist es also möglich, die Lage der niedrigsten  $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$ -Übergänge sämtlicher anderen  $\text{Ln}^{3+}$ -Ionen in diesem Wirtsgitter vorherzusagen [11]-[15]. Solche Vorhersagen sind aber eher von qualitativer als von quantitativer Art und bedürfen in jedem Fall einer Verifizierung durch spektroskopische Messungen.

#### 2.2.4 Ligand-Metall-Charge-Transfer-Übergänge

Ligand-Metall-Charge-Transfer-Übergänge (LMCT-Übergänge) sind elektronische Übergänge aus den Orbitalen der Liganden in Orbitale der  $\text{Ln}^{3+}$ -Ionen, also  $4f^n L^m \rightarrow 4f^{n+1} L^{m-1}$ -Übergänge. Sie sind nach der Laporte-Auswahlregel erlaubt, und darum gelten für sie im Wesentlichen die gleichen Dinge, die bereits zu den  $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$ -Übergängen herausgestellt wurden: LMCT-Übergänge sind sehr intensiv, besitzen eine kurze Lebensdauer und erscheinen in Spekt-

ren aufgrund ihrer starken Kopplung mit Liganden-Schwingungen als breite Banden. Da sie aus den Orbitalen der Liganden erfolgen, ist klar, dass auch LMCT-Übergänge sehr von deren Elektronegativität und dem nephelauxetischen Effekt abhängig sind.

Tendenziell zeigen die  $\text{Ln}^{3+}$ -Ionen LMCT-Übergänge bei niedrigeren Energien, die dazu neigen, in den zweiwertigen Oxidationszustand überzugehen [8]. Es handelt sich also um  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  und  $\text{Yb}^{3+}$ , denn durch Aufnahme eines Elektrons nähern sie sich den besonders stabilen Elektronenkonfigurationen von  $\text{Gd}^{3+}$  oder  $\text{Lu}^{3+}$  bzw. erreichen sie sogar.

## 2.3 Entladungslampen

### 2.3.1 Prinzip der Lichterzeugung

Entladungslampen sind gläserne Gasentladungsröhren, deren Lichtausbeute durch besondere Maßnahmen so gesteigert wird, dass sie für Beleuchtungszwecke verwendet werden können. Das Gas im Innern dieser Lichtquellen wird durch eine elektrische Entladung in den Plasmazustand versetzt und emittiert beim Zurückfallen in den Grundzustand intensive UV-Strahlung. Die spektrale Energieverteilung dieser UV-Strahlung variiert stark mit dem Dampfdruck des Plasmagases; man unterscheidet darum zwischen Niederdruck-, Hochdruck- und Höchstdruck-Entladungslampen.

Auf ihrer Innenseite sind Entladungslampen mit einer fluoreszierenden Leuchtstoffschicht ausgekleidet. Trifft die vom Plasma emittierte UV-Strahlung auf diese Schicht, so wird sie von den Leuchtstoffpartikeln absorbiert. Diese emittieren nun ihrerseits Strahlung, die im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums liegt, d. h. die Leuchtstoffe transformieren die für den Menschen unsichtbare UV-Strahlung in sichtbares Licht (Abb. 2.4). Da dieses Licht nicht von einem glühenden Körper (z. B. Glühdraht der Glühbirne) stammt, sondern durch elektronische Übergänge in Atomen bzw. Ionen (des Plasmagases und der Leuchtstoffschicht) entsteht, ist die Lichtausbeute so wirtschaftlich, dass heute bereits etwa 90 % aller auf der Erde künstlich erzeugten Photonen von Entladungslampen stammen [16], [17].

### 2.3.2 Quecksilberentladungslampen

Durch seinen hohen Wirkungsgrad von ca. 75 % ist die Anwendung des Quecksilberplasmas heute am weitesten verbreitet. Vor allem die auch als Fluoreszenz- oder Energiesparlampen bekannten Niederdruck-Quecksilberentladungslampen (Abb. 2.4) haben sich im Industrie- und Heimbeleuchtungsmarkt durchgesetzt, da ihr Gesamtwirkungsgrad mit 30 % etwa achtmal größer ist als der der Glühbirne [17].

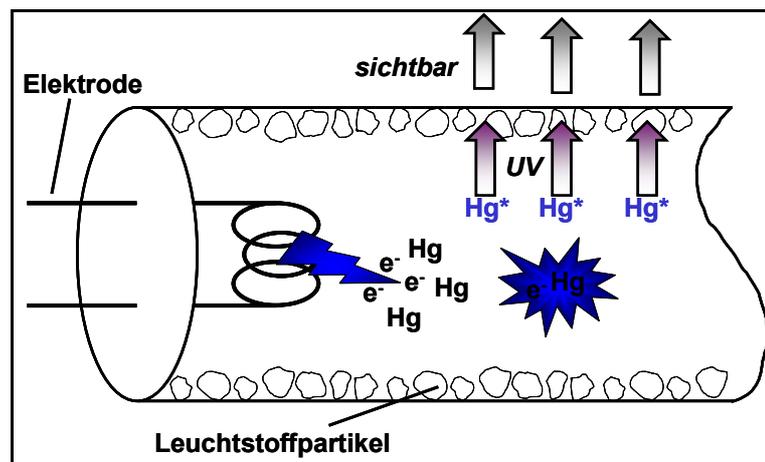


Abb. 2.4: Schematische Darstellung der Lichterzeugung in einer Quecksilberentladungslampe.

Niederdruck-Quecksilberentladungslampen sind hauptsächlich mit einem Edelgas (Argon) bei einem Druck von ca. 400 Pa gefüllt, während der Partialdruck des Quecksilbers bei nur ca. 0,8 Pa liegt. Dies führt zu einem Linienspektrum mit Emissionslinien bei 254 nm (85 %), 185 nm (12 %) sowie 365, 405, 436 und 546 nm (3 %) [18]. Ein Leuchtstoff, der in Niederdruck-Quecksilberentladungslampen verwendet werden soll, muss daher ultraviolette Strahlung im Wellenlängenbereich von hauptsächlich 254 nm absorbieren und danach sichtbares Licht emittieren.

Die am längsten bekannte Verbindungsklasse, die diese Voraussetzungen erfüllt, wurde bereits zu Beginn der fluoreszenten Beleuchtung in den 1940er Jahren entdeckt und findet seitdem Anwendung in Niederdruck-Quecksilberentladungslampen. Es handelt sich um die in der Apatitstruktur kristallisierenden Halophosphate,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{Cl})$ . Sind sie mit  $\text{Sb}^{3+}$  (=> blaue Emission) und  $\text{Mn}^{2+}$  (=> orange Emission) dotiert, so ergibt sich additiv die

Emission von weißem Licht, wenn sie UV-Strahlung im Bereich von 254 nm Wellenlänge ausgesetzt sind [17]-[21].

Bei den Halophosphaten handelt es sich um Breitbandemitter. Anfang der 1970er Jahre wurde jedoch von Koedam, Opstelten und Thornton vorhergesagt, dass sich durch Verwendung eines Gemisches von drei schmalbandigen Emittlern mit Emissionsmaxima bei 450 (blau), 540 (grün) und 610 nm (rot) in Niederdruck-Quecksilberentladungslampen bessere Farbwiedergabeindizes und höhere Lichtausbeuten erzielen lassen würden als durch Halophosphate. Die Verifizierung dieser Vorhersage erfolgte durch die Entwicklung der so genannten Drei-Banden- oder Color-80-Lampen. Bei den Leuchtstoffen, die in Lampen dieses Typs verwendet werden, handelt es sich um mit Selten-Erd-Ionen dotierte oxidische Verbindungen:  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$  (BAM) emittiert unter UV-Bestrahlung blau,  $\text{GdMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$  (CBT) und  $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Tb}^{3+}$  (CAT) emittieren grün und  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  (YOX) rot (Abb. 2.5) [17]-[21].

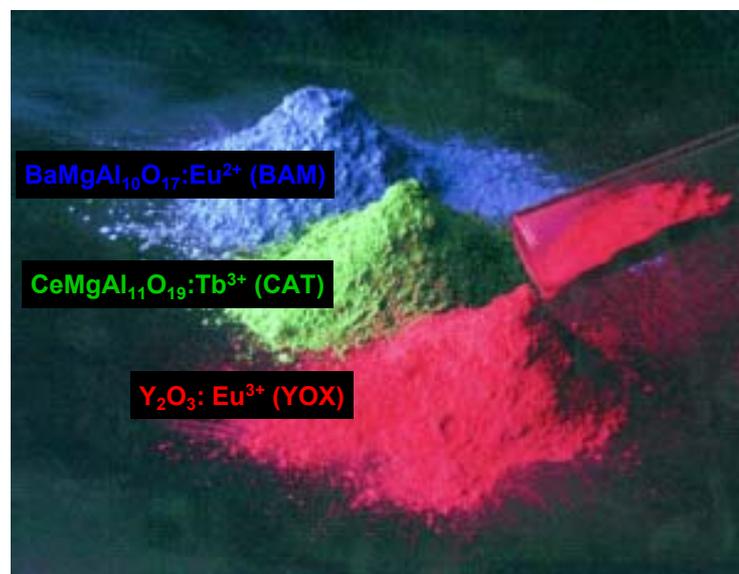


Abb. 2.5: Unter UV-Strahlung fluoreszierende Leuchtstoffe für Color-80-Lampen (Quelle: OSRAM GmbH ©).

### 2.3.3 Alternative Entladungstypen

Obwohl sich Niederdruck-Entladungslampen mit Quecksilberplasma als künstliche Lichtquellen weitgehend durchgesetzt haben, weisen sie doch entscheidende Nachteile auf: Zum einen ist Quecksilber ein Umweltgift und muss nach

dem Gebrauch der Lampen entsorgt werden. Zum anderen liefern Niederdruck-Quecksilberentladungslampen niemals direkt nach dem Anlegen der Spannung Licht, da Quecksilber unter den in den Lampen herrschenden Bedingungen flüssig ist und demzufolge vor der Funktion als Entladungsmedium in den gasförmigen Aggregatzustand überführt werden muss. Dies wiederum verhindert die Anwendung von Quecksilberentladungslampen dort, wo Licht sofort nach Anlegen der Spannung benötigt wird, wie z. B. in Kopiergeräten und Bremslichtern von Kraftfahrzeugen.

Eine elegante Lösung für beide Probleme wäre die Nutzung eines Edelgasplasmas als Entladungsmedium. Am meisten geeignet hierfür erwies sich das Xenon-Excimerplasma, da es mit ca. 65 % die höchste Entladungseffizienz aller Edelgasplasmen besitzt [17], [18]. Seine Hauptemission liegt allerdings im Vakuum-UV (VUV) bei einer Wellenlänge von 172 nm, so dass für Entladungslampen mit einem Xenon-Excimerplasma Leuchtstoffe gefunden werden müssen, die die VUV-Strahlung in sichtbares Licht konvertieren können.

Eine weitere Anforderung an solche VUV-Leuchtstoffe ergibt sich bei der Anstellung von Überlegungen zum Gesamtwirkungsgrad  $\varepsilon_{ges}$  von Entladungslampen. Er hängt nach Gl. 2.1 vor allem von drei Größen ab: der Entladungseffizienz  $\varepsilon_{Entladung}$  des Plasmas, der Effizienz der Umwandlung von UV-Strahlung in sichtbares Licht ( $\lambda_{abs}/\lambda_{em}$ ) und der Quantenausbeute QE der Leuchtstoffe [17], [18].

$$\varepsilon_{ges} = \varepsilon_{Entladung} \cdot \frac{\lambda_{abs}}{\lambda_{em}} \cdot QE \quad \text{Gl. (2.1)}$$

Um Niederdruck-Quecksilberentladungslampen in der Praxis ersetzen zu können, müssten potentielle Niederdruck-Xenonentladungslampen einen mindestens ebenso großen Gesamtwirkungsgrad aufweisen. Dies zu erreichen ist jedoch aus folgenden Gründen schwierig:

- $\varepsilon_{Entladung}$  ist beim Xenon-Excimerplasma (65 %) kleiner als beim Quecksilberplasma (75 %)

- $\frac{\lambda_{abs}}{\lambda_{em}}$  ist in einer Xenonentladungslampe ( $\lambda_{abs} = 172 \text{ nm}$ ) kleiner als in einer Quecksilberentladungslampe ( $\lambda_{abs} = 254 \text{ nm}$ )
- die Quantenausbeute QE der Leuchtstoffe in einer Quecksilberentladungslampe beträgt annähernd 100 %

Eine Niederdruck-Quecksilberentladungslampe übertrifft eine potentielle Niederdruck-Xenonentladungslampe also in der Effizienz des Plasmas und weist weniger Energieverlust bei der Umwandlung der (V)UV-Strahlung in sichtbares Licht auf. Da zudem die Quantenausbeute der Leuchtstoffe in heutigen Quecksilberentladungslampen bei fast 100 % liegt, besteht lediglich die folgende Möglichkeit, um potentielle Xenonentladungslampen konkurrenzfähig zu machen: In ihnen müssen Leuchtstoffe verwendet werden, die pro absorbiertem VUV-Photon mehr als ein sichtbares Photon emittieren (im Idealfall zwei sichtbare Photonen, d. h.  $100 \% < QE \leq 200 \%$ ; siehe Abb. 2.6).

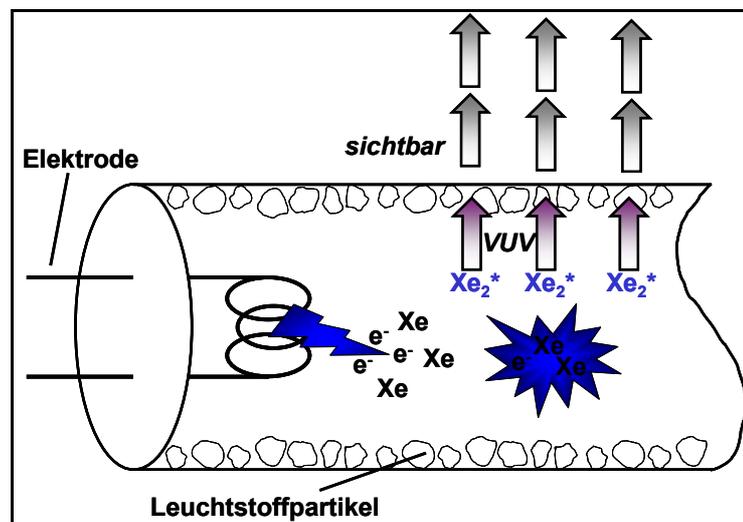


Abb. 2.6: Schematische Darstellung der Lichterzeugung in einer potentiellen Xenon-Eximerplasmaentladungslampe.

Dies ist möglich, weil VUV-Photonen mit einer Wellenlänge von 172 nm (ca. 7,3 eV) mehr als doppelt soviel Energie enthalten wie sichtbare Photonen (ca. 1,7 bis 3,1 eV; siehe Abb. 2.7), und tatsächlich sind Leuchtstoffe mit Quantenausbeuten von über 100 % bereits bekannt. Man bezeichnet sie als *Quantum Cutter*, da sie anschaulich gesehen ein hochenergetisches Photon in zwei Photonen mit geringerer Energie „zerschneiden“. Entsprechend wird der

tonen mit geringerer Energie „zerschneiden“. Entsprechend wird der Prozess, der diesem Phänomen zugrunde liegt und im Folgenden erläutert wird, als *Quantum Cutting* bezeichnet.

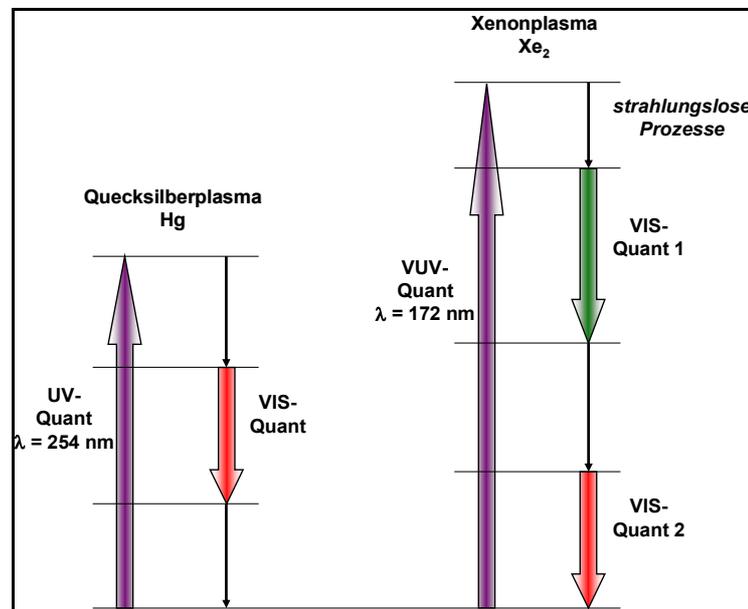


Abb. 2.7: Vergleich der Absorptions- und Emissionsprozesse in Lampen mit Quecksilber- und potentiellen Lampen mit Xenonplasma; die Länge der Pfeile ist dem Energieinhalt der Photonen proportional.

## 2.4 Quantum Cutting

### 2.4.1 Zwei-Photonen-Emission von einem optischen Zentrum

Über *Quantum Cutting* wurde erstmals 1974 berichtet. Forscher von Philips und General Electric hatten unabhängig voneinander die unmittelbar aufeinander folgenden Emissionen zweier Photonen (photon cascade emission, PCE) in den Leuchtstoffen  $\text{YF}_3:\text{Pr}^{3+}$  und  $\text{NaYF}_4:\text{Pr}^{3+}$  mit einer sichtbaren Quantenausbeute von bis zu 140 % beobachtet [18], [22]-[24]. Mit einer schematischen Darstellung der Energiezustände des  $\text{Pr}^{3+}$ -Ions lässt sich diese Beobachtung relativ einfach erklären: Wird ein  $\text{Pr}^{3+}$ -Ion in den  $^1\text{S}_0$ -Zustand, den höchsten f-Zustand des  $\text{Pr}^{3+}$ -Ions (Elektronenkonfiguration  $[\text{Xe}]4f^2$ ), angeregt, so kann die Relaxation zum Grundzustand durch einen zweistufigen Prozess erfolgen, der die Übergänge  $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{I}_6, ^3\text{P}_J$  ( $\lambda = 400 \text{ nm}$ ) gefolgt von  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_J, ^3\text{H}_J$  ( $\lambda = 480 \text{ nm}$ ) oder

$^1S_0 \rightarrow ^1D_2$ , ( $\lambda = 340 \text{ nm}$ ) gefolgt von  $^1D_2 \rightarrow ^3H_J$  ( $\lambda = 600 \text{ nm}$ ) beinhaltet (Abb. 2.8a)).

Ob es jedoch wirklich zu einer solchen Zwei-Photonen-Kaskade kommt, hängt in entscheidendem Maße vom Wirtsgitter, also der kristallographischen Umgebung des  $\text{Pr}^{3+}$ -Ions, ab. In vielen Verbindungen liegt dessen tiefster  $4f^15d^1$ -Zustand nämlich unterhalb des  $^1S_0$ -Zustandes, und man beobachtet  $4f^15d^1 \rightarrow 4f^2$ -Emissionen, die im zugehörigen Spektrum als breite Banden im VUV- und UV-Bereich erkennbar sind. Die Anregungsenergie wird dabei in nur einem Photon abgegeben (Abb. 2.8b)) [14], [15].

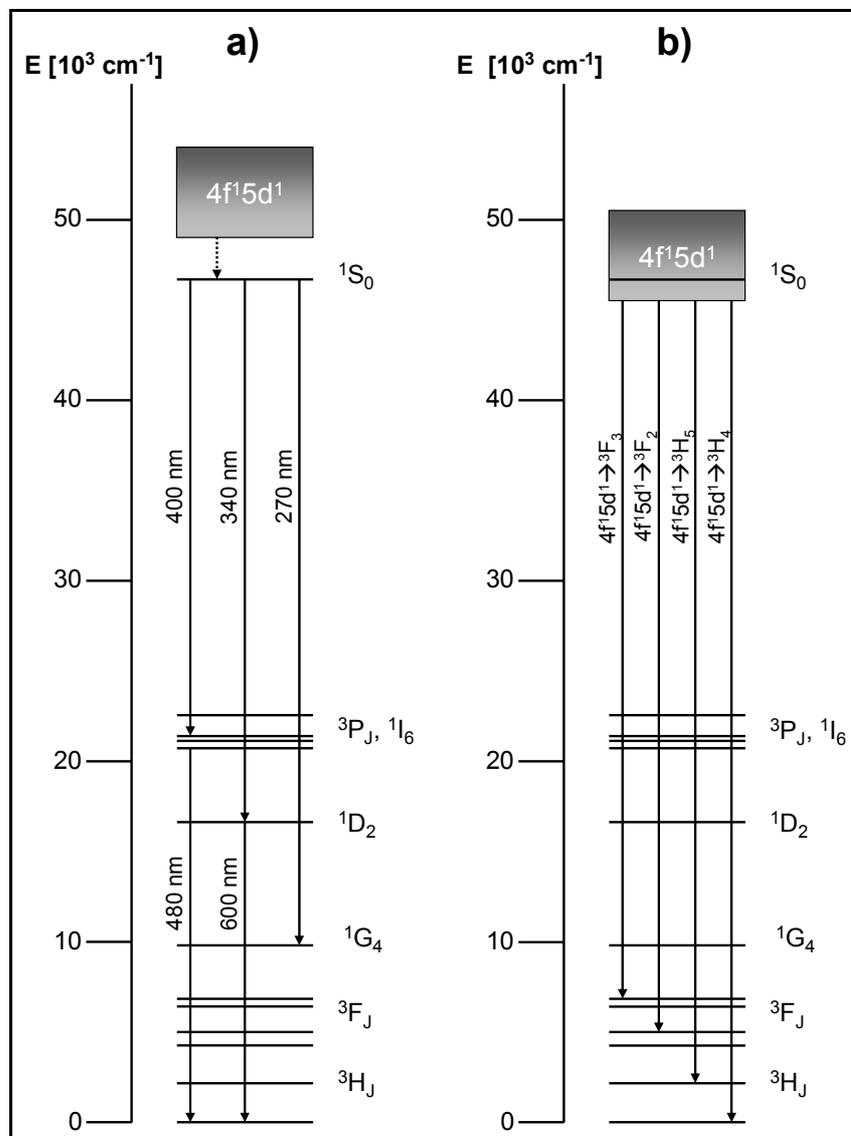


Abb. 2.8: Schematische Darstellung der elektronischen Übergänge zwischen den Energieniveaus von  $\text{Pr}^{3+}$ , wenn der  $^1S_0$ -Zustand unter (a) und über (b) dem tiefsten  $4f^15d^1$ -Zustand liegt.

### 2.4.2 Zwei-Photonen-Emission von zwei optischen Zentren

Bei der Zwei-Photonen-Kaskade des  $\text{Pr}^{3+}$ -Ions findet nacheinander die Emission zweier Photonen in einem optischen Zentrum statt (Abb. 2.9 (a)).

Bei der Zwei-Photonen-Emission unter Beteiligung zweier Lumineszenzzentren ergeben sich verschiedene Möglichkeiten des Energietransfers: Denkbar wäre, dass Ion I durch Absorption eines VUV-Photons in einen hoch liegenden angeregten Zustand versetzt wird. Durch eine strahlungslose Kreuzrelaxation fällt es auf einen niedrigeren angeregten Zustand zurück, wobei gleichzeitig ein Ion II angeregt wird. Ion I relaxiert nun durch Transfer seiner restlichen Energie zu einem anderen Ion II, und die beiden angeregten Ionen des Typs II können nun jeweils ein sichtbares Photon emittieren (Abb. 2.9 (b)). Verglichen mit dem als *Upconversion* bekannten Prozess [25] laufen bei diesem Mechanismus die Vorgänge genau gegenteilig ab; darum wird er auch als *Downconversion* bezeichnet [18]-[20]. Ein Beispiel für eine Verbindung, die *Downconversion* zeigt, ist  $\text{LiGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ . Ein  $\text{Gd}^{3+}$ -Ion wird hier durch ein VUV-Photon in seine  ${}^6\text{G}_J$ -Zustände angeregt und überträgt die gewonnene Energie durch Kreuzrelaxation und Transfer auf zwei  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen, die jeweils hauptsächlich  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ -Emissionen im sichtbaren Bereich zeigen (Abb. 2.10). Obwohl die interne Quantenteilungseffizienz dieses Prozesses bei 195 % liegt, ergab die externe Quantenausbeute jedoch nur einen Wert von 32 %, was auf Absorption von Anregungsenergie durch das Wirtsgitter zurückgeführt wird [26].

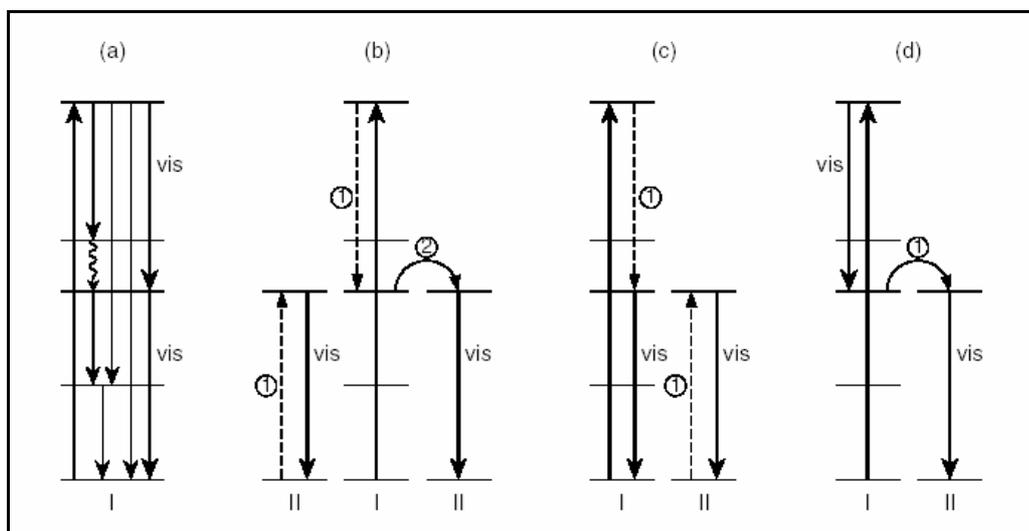


Abb. 2.9: Quantum Cutting-Mechanismen [18].

Eine zweite Möglichkeit für Zwei-Photonen-Emissionen von zwei optischen Zentren wäre, dass Ion I zwar auch von einem hoch liegenden angeregten Zustand zu einem niedrigeren angeregten Zustand relaxiert und dabei durch eine Kreuzrelaxation Ion II anregt, welches ein sichtbares Photon emittiert. Das zweite sichtbare Photon wird nun jedoch bei der Relaxation von Ion I zum Grundzustand erzeugt (Abb. 2.9 (c)).

In einem dritten möglichen Mechanismus könnte Ion I ein sichtbares Photon bei der Relaxation zu seinem tieferen angeregten Zustand emittieren und die restliche Energie auf Ion II übertragen, welches nun das zweite Photon emittieren kann (Abb. 2.9 (d)).

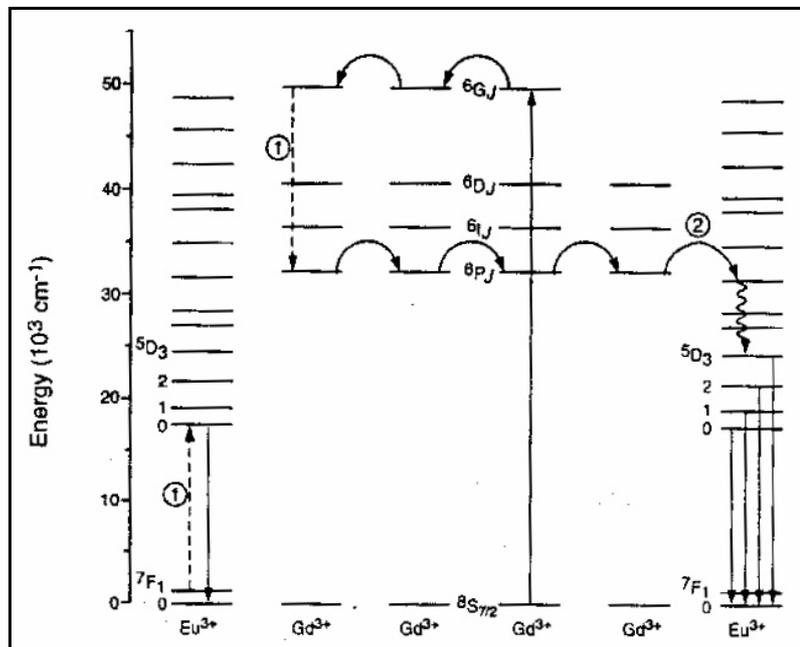


Abb. 2.10: Downconversion in  $\text{LiGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$  [26].

### 2.4.3 Anwendung in potentiellen VUV-Leuchtstoffen

In den vorangegangenen beiden Abschnitten wird deutlich, dass die folgenden Voraussetzungen erfüllt sein müssen, damit *Quantum Cutting* auftreten kann:

- Existenz eines hoch liegenden emittierenden angeregten Zustands
- Übergang zu einem tieferen angeregten Zustand durch Emission eines Photons und gegebenenfalls nachfolgender strahlungsloser Relaxation

- Emission eines weiteren Photons von diesem niedrigeren angeregten Zustand

Um als potentieller VUV-Leuchtstoff eingesetzt werden zu können, müssen zudem der hoch liegende angeregte Zustand nach Absorption im VUV-Bereich (idealerweise bei 172 nm) besetzt werden und beide emittierten Photonen im sichtbaren Bereich liegen. Die Erfüllung dieser letzten beiden Bedingungen ist schwierig. Im Falle des  $\text{Pr}^{3+}$ -Ions kann z. B. durch VUV-Strahlung keine direkte Anregung des  $^1\text{S}_0$ -Zustands erfolgen, weil der  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{S}_0$ -Übergang bei ca. 215 nm liegt, so dass er nicht durch die  $\text{Xe}_2$ -Emission induziert werden kann. Außerdem sind die schwachen paritätsverbotenen  $f \rightarrow f$ -Übergänge der  $\text{Ln}^{3+}$ -Ionen generell für eine effiziente Anregung im VUV-Bereich ungeeignet. Als Ausweg bietet sich jedoch die Anregung der sehr intensiven paritätserlaubten  $4f^2 \rightarrow 4f^15d^1$ -Übergänge an, die im VUV-Bereich liegen. Wie bereits im Abschnitt 2.4.1 erwähnt, variiert die genaue energetische Lage allerdings im Gegensatz zu der der  $f \rightarrow f$ -Übergänge stark mit der kristallinen Umgebung, und in vielen Wirtsgittern wird die Zwei-Photonen-Kaskade verhindert, weil der niedrigste  $4f^15d^1$ -Zustand unterhalb des  $^1\text{S}_0$ -Zustandes liegt.

Eine große Herausforderung besteht darum auch weiterhin in der Suche nach Materialien, in denen Wirtsgitter und Lumineszenzzentrum so aufeinander abgestimmt sind, dass *Quantum Cutting* im geforderten Energiebereich auftreten kann. Bisher konnten nur Teilerfolge verbucht werden: Zwar wurde die Zwei-Photonen-Kaskadenemission des  $\text{Pr}^{3+}$ -Ions in weiteren Fluoriden ( $\text{LaF}_3$ ,  $\text{KMgF}_3$ ,  $\text{LiCaAlF}_6$  und  $\text{LiSrAlF}_6$  [27]-[29]) sowie den oxidischen Verbindungen ( $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$  und  $\text{LaB}_3\text{O}_6$  [30]-[32]) und in Wirtsgittern mit anderen Lanthanoiden ( $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  [18]) nachgewiesen; in keinem Fall jedoch betrug die sichtbare Quantenausbeute mehr als 100 %, weil entweder eines der beiden Photonen nicht im sichtbaren Bereich lag oder teilweise auch strahlungslose Übergänge zu niedrigeren angeregten Zuständen stattfanden, gefolgt von der Emission nur eines Photons.

Durch Judd-Ofelt-Berechnungen konnte gezeigt werden, dass in einem Anregungsbereich von bis zu  $50000 \text{ cm}^{-1}$  für kein einzelnes Selten-Erd-Ion

*Quantum Cutting* mit Emission von zwei sichtbaren Photonen möglich ist [33]-[35]. Als Alternative bleibt folglich nur die Kombination von mindestens zwei verschiedenen Lumineszenz-Zentren, deren Zustände so zueinander liegen, dass ein effizienter Energietransfer zwischen ihnen die Emission zweier sichtbarer Photonen ermöglicht. So liegt z. B. der  $^1S_0$ -Zustand des  $\text{Pr}^{3+}$ -Ions bei geeigneter Energie für einen Energietransfer auf ein  $\text{Mn}^{2+}$ -Ion, welches je nach Wirtsgitter entweder rotes oder grünes Licht emittiert. In allen untersuchten einschlägig codotierten Verbindungen konnte allerdings bislang noch kein solcher Energietransfer zwischen den beiden Ionen beobachtet werden. Die Gründe dafür sind bislang völlig ungeklärt [35]-[37]. Auch bei anderen Ionenpaaren, wie z. B. den Kombinationen  $\text{Gd}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  oder  $\text{Gd}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ , zeigte sich nur ein unbefriedigender Energietransfer zwischen den Zuständen und/oder eine mangelnde Effizienz der  $\text{Xe}_2$ -Entladung [18], [26]. Aus diesen Gründen sind Untersuchungen unter Einsatz neuer Wirtsgitter dringend erforderlich.

## 2.5 Aufgabenstellung und Arbeitsweise

### 2.5.1 Selten-Erd-Fluoride als Wirtsgitter für VUV-Leuchtstoffe

Bereits im Abschnitt 2.4.1 wurde deutlich, dass es sich bei den Wirtsgittern der bisher bekannten *Quantum Cutter* vor allem um fluoridische Verbindungen handelt. Dies ist damit zu begründen, dass sie große Bandlücken besitzen und folglich für VUV-Strahlung transparent sind. Die großen Bandlücken kommen dadurch zustande, dass Fluor die höchste Elektronegativität aller chemischen Elemente aufweist und damit der nephelauxetische Effekt in fluoridischen Verbindungen sehr klein ist. Aus diesem Grund liegen die interkonfiguralen LMCT- und  $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$ -Übergänge in Fluoriden bei hohen Energien (siehe Abschnitte 2.2.3 und 2.2.4), und genau dies ist in *Quantum Cuttern* erwünscht, denn die sehr intensiven LMCT- und  $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$ -Übergänge würden bei tieferer Lage die elektronischen Übergänge innerhalb der  $\text{Ln}^{3+}$ -Ionen überdecken. Sollen die Verbindungen als VUV-Leuchtstoffe zum Einsatz kommen, gehen die Forderungen bezüglich der Lage der LMCT- und 5d-Zustände noch weiter: Um eine effiziente Anregung durch die  $\text{Xe}_2$ -Emission (172 nm) zu gewährleisten, muss

der niedrigste  $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$ -Übergang bei 172 nm erfolgen, und die LMCT-Übergänge dürfen erst bei noch höheren Energien auftreten.

Aus den genannten Gründen wurden während der vorliegenden Arbeit ausschließlich fluoridische Verbindungen dargestellt, ihre Struktur charakterisiert und ihre spektroskopischen Eigenschaften untersucht.

### 2.5.2 Koordinationszahl und Wirtsgitter

Die energetische Lage der 5d-Zustände in Selten-Erd-Ionen, über die die Absorption der Xe<sub>2</sub>-Entladung in VUV-Leuchtstoffen im Wesentlichen erfolgen soll, ist stark von der Umgebung im Wirtsgitter abhängig. Dabei spielen vor allem die Punktsymmetrie und der Ln<sup>3+</sup>-Ligand-Abstand eine wesentliche Rolle, da beide Faktoren die Aufspaltung der im freien Ion fünffach entarteten 5d-Orbitale beeinflussen. Wie bereits im Abschnitt 2.2.3 erläutert wurde, liegt der tiefste 5d-Zustand in Verbindungen bei umso niedrigerer Energie, je geringer die Kation-Ligand-Abstände sind.

Geringe Abstände findet man zum einen in Verbindungen, in denen dem Lumineszenzzentrum nur ein kleiner Platz im Wirtsgitter zur Verfügung steht. Die Lage des untersten 5d-Zustandes ist darum beispielsweise in Gd<sup>3+</sup>-Wirtsgittern bei höheren Energien zu erwarten als in isotypen Y<sup>3+</sup>- oder Sc<sup>3+</sup>-Verbindungen. Zum anderen sind die Ln<sup>3+</sup>-Ligand-Abstände gering, wenn das Lumineszenzzentrum von nur wenig Liganden umgeben ist (d. h. die Koordinationszahl klein ist).

Quantum Cutting-Prozesse in Er<sup>3+</sup>-dotierten Verbindungen wurden bisher z. B. in LiGdF<sub>4</sub> und dem isotypen LiYF<sub>4</sub> untersucht [18]. In diesen Wirtsgittern beträgt die Koordinationszahl 8. Die 5d-Zustände des Er<sup>3+</sup>-Ions liegen bei kleineren Wellenlängen als 165 nm und können darum die Xe<sub>2</sub>-Emission nicht effizient absorbieren. Noch ungünstiger liegen die Übergänge in anderen Wirtsgittern mit achtfacher Koordination wie z. B. GdF<sub>3</sub>, welches im YF<sub>3</sub>-Typ kristallisiert. Nach den oben angestellten Überlegungen sollte man darum Wirtsgitter mit kleineren Koordinationszahlen als 8 wählen, um die Lage der  $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$ -Übergänge von Er<sup>3+</sup> zu kleineren Energien zu verschieben. Vertreter für Halogenide mit niedrig koordinierten M<sup>3+</sup>-Ionen sind z. B. Mitglieder der Kryolith- oder Elpaso-

lith-Strukturfamilie ( $A_3M^{III}F_6$  bzw.  $A_2B^I M^{III}F_6$ , siehe Abschnitt 4.2.1) mit oktaedrischer Koordination des  $M^{3+}$ -Ions. Wie im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden konnte, lässt sich durch gezielte Variation der beteiligten Kationen eine ganze Reihe isotyper Verbindungen darstellen, die für Dotierungsexperimente verwendet werden können. Insbesondere durch Auswahl von kleinen  $M^{3+}$ -Ionen sollte sich eine noch größere Kristallfeldaufspaltung beobachten lassen. Außerdem wird erwartet, dass der Energietransfer zwischen den  $Ln^{3+}$ -Ionen in Verbindungen mit kleinen Kation-Ligand-Abständen effizienter ist.

Im Falle des  $Pr^{3+}$ -Ions besteht aber auch die Möglichkeit, dass sich ein Wirtsgitter mit kleinen Koordinationszahlen negativ auswirkt, denn der  $^1S_0$ -Zustand kann durch die tiefsten  $4f^15d^1$ -Zustände im Falle einer großen Kristallfeldaufspaltung überdeckt werden. Nach den aus der Lage der  $5d^1$ -Zustände in den entsprechenden  $Ce^{3+}$ -dotierten Verbindungen gefolgerten Abschätzungen von van der Kolk [15] lassen sich jedoch für  $K_2NaScF_6:Pr^{3+}$  und  $K_2NaYF_6:Pr^{3+}$  Zwei-Photonen-Emissionen erwarten, wie Tab. 2.3 zeigt. Nach den bisherigen Ausführungen ist jedoch nicht zu verstehen, warum  $\Delta E_{f \rightarrow d}$  in dem Wirtsgitter mit dem kleineren Platz für das  $Pr^{3+}$ -Ion ( $K_2NaScF_6$ ) bei höherer Energie vorhergesagt wird. Da jedoch bei beiden Verbindungen der  $^1S_0$ -Zustand unter dem niedrigsten  $4f^15d^1$ -Zustand liegen soll, ist zu erwarten, dass in  $Pr^{3+}$ -dotierten Wirtsgittern des Elpasolith-Typs mit noch größeren einwertigen Kationen eine Zwei-Photonen-Emission beobachtet werden kann.

Tab. 2.3: Vorhergesagte niedrigste  $4f^2 \rightarrow 4f^15d^1$ -Übergänge von  $Pr^{3+}$  in Elpasolith-Wirtsgittern [15] im Vergleich zu der Lage des  $^1S_0$ -Zustands in  $LaF_3:Pr^{3+}$  [10]

Wirtsgitter	$\Delta E_{f \rightarrow d}$ [ $cm^{-1}$ ]	Wirtsgitter	$\Delta E (^3H_4 \rightarrow ^1S_0)$ [ $cm^{-1}$ ]
$K_2NaScF_6$	49277	$LaF_3$	46700
$K_2NaYF_6$	46729		

Die gezielte Synthese von fluoridischen Wirtsgittern des Elpasolith-Typs sowie ihre Dotierung mit  $Pr^{3+}$  und anschließende spektroskopische Messungen bildeten aus den oben dargestellten Gründen den Schwerpunkt dieser Arbeit. Es wurden aber auch andere ternäre und quaternäre Fluoride, z. B. solche mit Erdalkalifluoriden, dargestellt. Außerdem wurde neben  $Pr^{3+}$  auch  $Eu^{3+}$  eindo-

tiert. Die für den Aufbau der Wirtsgitter als Edukte verwendeten Selten-Erd-Fluoride waren vor allem  $\text{YF}_3$  und  $\text{GdF}_3$ . Daneben wurden aber auch  $\text{In(III)}$ -Wirtsgitter synthetisiert, denn diese könnten eine Alternative zu isotypen Selten-Erd-Verbindungen sein. Wie Abb. 2.11 zeigt, liegt nämlich der Ionenradius des  $\text{In}^{3+}$ -Ions zwischen jenen von  $\text{Lu}^{3+}$  und  $\text{Sc}^{3+}$ . Natürlich ist zu beachten, dass sich Indium chemisch nur bis zu einem gewissen Grad wie ein Selten-Erd-Element verhält.

An einigen der dargestellten Verbindungen wurden spektroskopische Messungen durchgeführt. Die Suche nach Materialien, die als VUV-Leuchtstoffe dienen können, war dabei nur ein Aspekt; ebenso war eine systematische Untersuchung der Lage der 5d-Zustände der Leuchtstoffe in Abhängigkeit vom jeweiligen Wirtsgitter von Interesse. Da es zum besseren Verständnis nötig ist, zuerst die spektroskopischen Eigenschaften eines Ions in einem neuen Wirtsgitter zu untersuchen, wurden in dieser Arbeit spektroskopische Messungen fast ausschließlich an nur einfach dotierten Wirtsgittern durchgeführt.

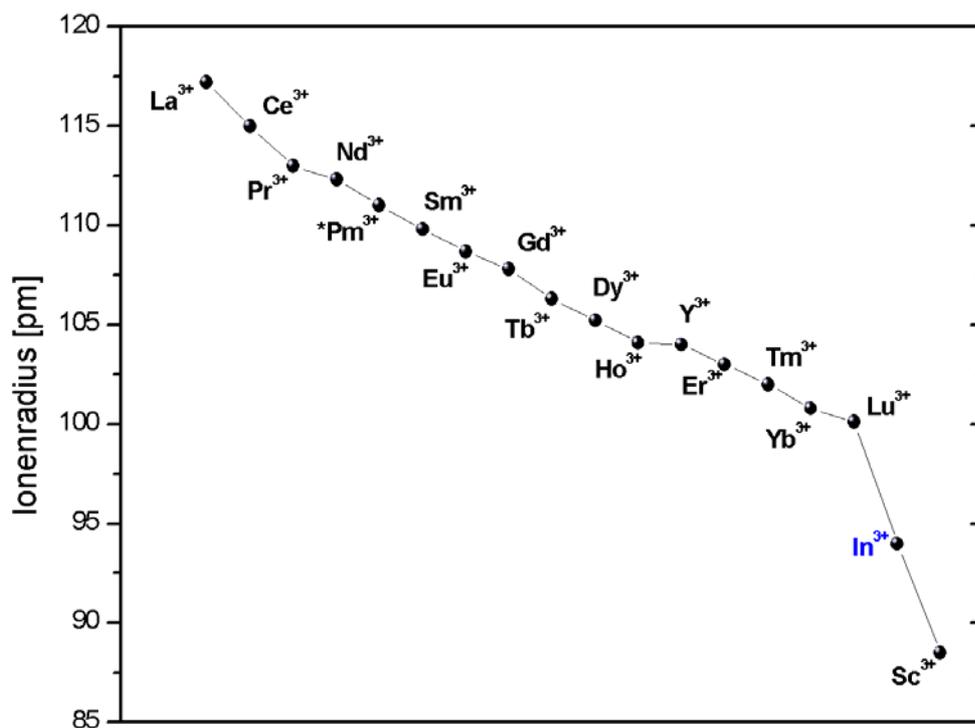


Abb. 2.11: Ionenradien der hexakoordinierten  $\text{SE}^{3+}$ -Ionen und des  $\text{In}^{3+}$ -Ions [3].

## 3 Experimentelles

### 3.1 Synthese der Verbindungen

#### 3.1.1 Apparative Methoden

Der Tatsache, dass bereits sehr geringe Verunreinigungen die Effizienz spektroskopischer Prozesse negativ beeinflussen können, ist vor, während und nach der Synthese der Fluoride Rechnung zu tragen. Die verwendeten Edukte müssten daher einen sehr hohen Reinheitsgrad aufweisen (gegebenenfalls war eine Nachfluorierung erforderlich) und vor Luft und Feuchtigkeit geschützt werden. Gleiches gilt für die erhaltenen Produkte. Aus diesem Grund erfolgte die Aufbewahrung und Handhabung der Substanzen in einer mit Argon gefüllten Handschuhbox (Abb. 3.1), in der Sauerstoff- und Wassergehalt durch kontinuierliche Umwälzung der Atmosphäre über einen Kupferkatalysator und ein Molekularsieb unter 0,3 bzw. 0,5 ppm gehalten werden. Um das Herein- und Herausbringen von Chemikalien und Arbeitsgeräten zu ermöglichen, ist die Box mit zwei verschiedenen großen Vakuumschleusen ausgestattet.

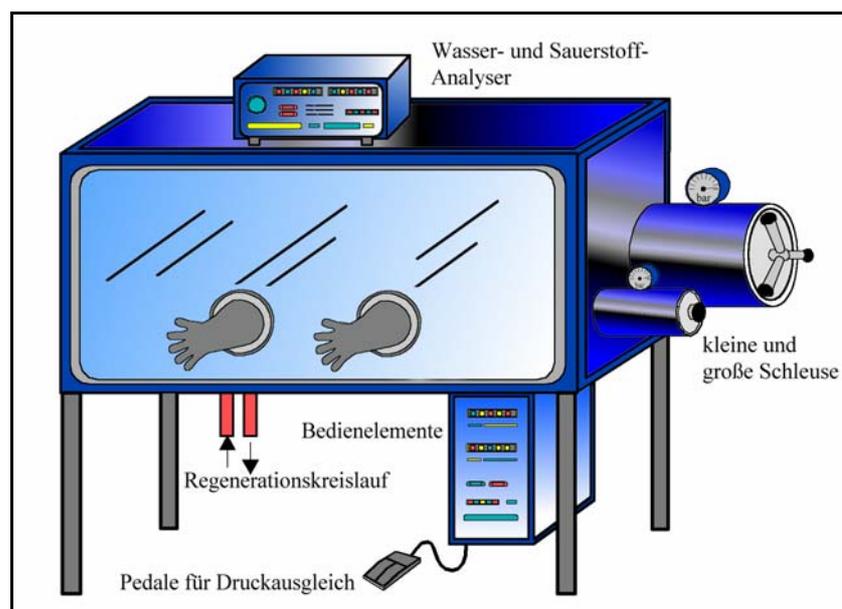
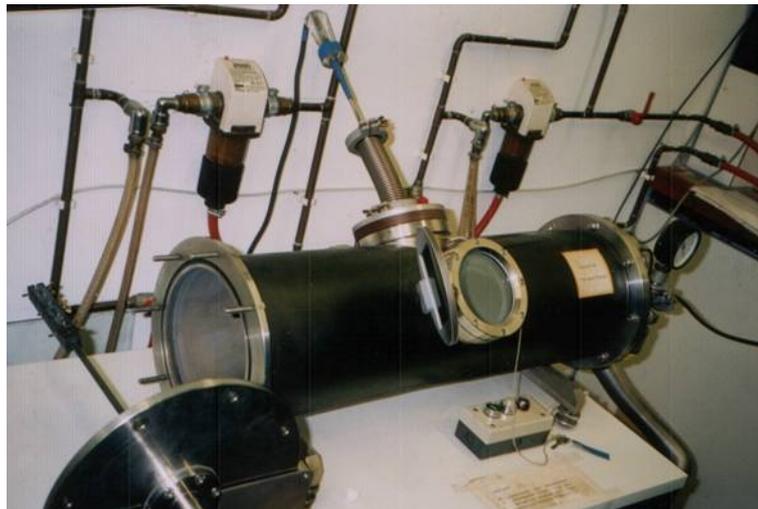


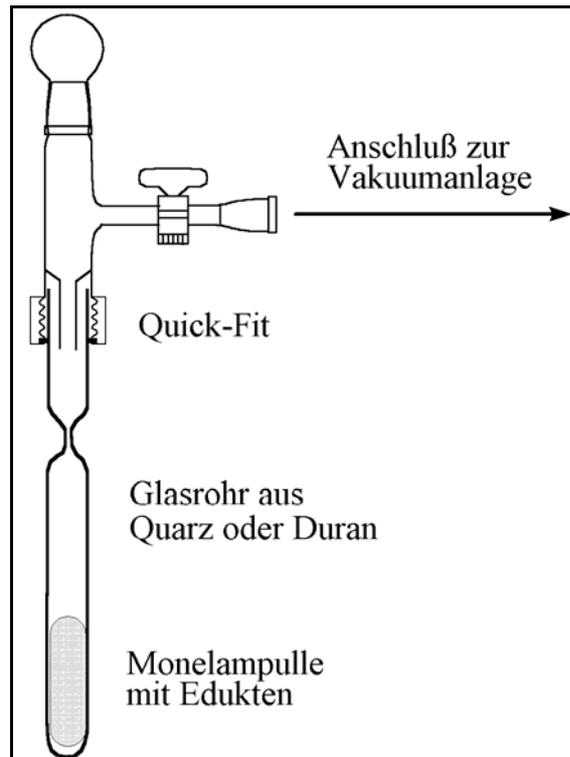
Abb. 3.1: Die Argon-Handschuhbox.

In der Box wurden die zur Synthese erforderlichen Edukt-Mengen abgewogen und in Monel- bzw. Tantalampullen gefüllt. Diese wurden mittels eines Schraubstocks oder einer Kombizange provisorisch (aber luftdicht) verschlossen und aus der Box geschleust. Der endgültige Verschluss der Ampullen erfolgte in einem Lichtbogenschweißgerät (Abb. 3.2). Dieses besteht aus einem zylindrischen Stahlgehäuse, das an einem Ende über zwei Ventile evakuiert bzw. mit Schutzgas befüllt werden kann. In den Flanschdeckel am anderen Ende des Gerätes ist eine verschiebbare Elektrode eingelassen, an deren Ende bis zu vier breite oder sechs schmale Metallampullen eingespannt werden können. Die ebenfalls verschiebbare Gegenelektrode besitzt eine Spitze aus Wolfram und ist in Höhe der Mitte des Stahlgehäuses eingelassen. Der Schweißvorgang erfolgt nach halbstündigem Evakuieren des Gerätes unter einer Heliumatmosphäre bei 750 mbar und kann durch ein Sichtschutzfenster verfolgt werden.



**Abb. 3.2:** Das Lichtbogenschweißgerät.

Da die Metallampullen bei hohen Temperaturen durchlässig für manche Gase werden, wurden sie in evakuierte Kieselglasampullen eingeschmolzen. Dazu wurden sie in ein bereits einseitig zugeschmolzenes Kieselglasrohr gegeben und dieses an der späteren Abschmelzstelle mit einer Knallgasflamme verjüngt. Danach wurde das Kieselglasrohr mittels eines so genannten Quick-Fits (Abb. 3.3) an eine Vakuumanlage angeschlossen und nach 10-minütigem Evakuieren an der verjüngten Stelle abgeschmolzen.



**Abb. 3.3:** Quick-Fit mit verjüngtem Kieselglasrohr und Monelampulle.

Die so erhaltenen, mit Kieselglas ummantelten Metallampullen wurden in einen Röhrenofen gegeben und über einen computergesteuerten Regler einem Temperaturprogramm ausgesetzt. Nach dessen Ablauf wurden sie wieder in die Argon-Handschuhbox eingeschleust und dort geöffnet. Mit Hilfe des in der Box vorhandenen Polarisations-Lichtmikroskops konnten aus den jeweiligen Ansätzen geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse ausgewählt oder Proben für die Pulverdiffraktometrie vorbereitet werden.



**Abb. 3.4:** Mit Kieselglas ummantelte Tantalampullen.

### 3.1.2 Verwendete Geräte, Materialien und Chemikalien

Tab. 3.1: Verwendete Geräte

Bezeichnung	Typ	Herkunft
Argon-Handschuhbox	versch. Typen	Braun, Garching / D
Imaging-Plate-Diffraction-System	IPDS I, IPDS II	Stoe & Cie, Darmstadt / D
Lichtbogenschweißgerät	---	Eigenbau / Univ. Gießen
Pulverdiffraktometer	$\Theta / 2\Theta$ , STADI P	Stoe & Cie, Darmstadt / D
Pulverdiffraktometer	$\Theta / \Theta$	Stoe & Cie, Darmstadt / D
Pulverdiffraktometer	G670	Huber, Rimsting / D
EDX	ECON IVPV9900-26	EDAX-International Inc., Tilburg / NL
Generatoren und Röntgenröhren	versch. Typen	Philips, Eindhoven / NL Seifert, Hamburg / D

Tab. 3.2: Verwendete Materialien und Chemikalien

Bezeichnung	Formel	Reinheit	Herkunft
Monelrohr	---	---	Firma F. W. Hempel & Co., Düsseldorf / D
Tantalrohr	---	---	Firma Plansee, Reuthe / D
Lithiumfluorid	LiF	p. a.	Firma Merck, Darmstadt / D
Natriumfluorid	NaF	p. a.	Firma Merck, Darmstadt / D
Kaliumfluorid	KF	p. a.	Firma Merck, Darmstadt / D
Cäsiumfluorid	CsF	99,9 %	Firma Merck, Darmstadt / D
Magnesiumfluorid	MgF <sub>2</sub>	p. a.	Firma Merck, Darmstadt / D
Calciumfluorid	CaF <sub>2</sub>	p. a.	Firma Acros, Geel / B
Bariumfluorid	BaF <sub>2</sub>	p. a.	Firma Merck, Darmstadt / D
Manganfluorid	MnF <sub>2</sub>	99 %	Firma Strem Chemicals, Newburyport, USA
Praseodymoxid	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	99,9 %	Firma Chempur, Karlsruhe / D
Europiumoxid	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,99 %	Firma Strem Chemicals, Newburyport, USA
Gadoliniumoxid	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,9 %	Firma Fluka Chemie AG, Buchs / CH
Yttriumfluorid	YF <sub>3</sub>	99,9 %	Firma Chempur, Karlsruhe / D
Indiumfluorid	InF <sub>3</sub>	99,9 %	Firma Aldrich, Milwaukee / USA
Flusssäure	HF	40 %	Firma Merck, Darmstadt / D

### 3.1.3 Synthese der Ln(III)-Fluoride

Die während dieser Arbeit als Edukte eingesetzten Fluoride des Praseodyms, des Europiums und des Gadoliniums, wurden aus den jeweiligen Oxiden dargestellt. Von letzteren wurden dazu ca. 0,023 mol unter Erhitzen in 36 ml 2molarer Salzsäure aufgelöst. Im Falle des Praseodymoxids, das als  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  und damit teilweise vierwertig vorliegt, wurden zur Reduktion zusätzlich einige Milliliter einer 30 %igen Wasserstoffperoxid-Lösung hinzugegeben.

Die Ln(III)-Fluoride wurden anschließend bei ca. 80 °C mit 3 ml 40 %iger Flusssäure gefällt (Abb. 3.5a)) und abfiltriert (Abb. 3.5b)). Die erhaltenen Niederschläge wurden mit einem Gemisch aus 20 ml 40 %iger Flusssäure, 30 ml Ethanol und 200 ml Wasser gewaschen und über Nacht im Filter getrocknet.

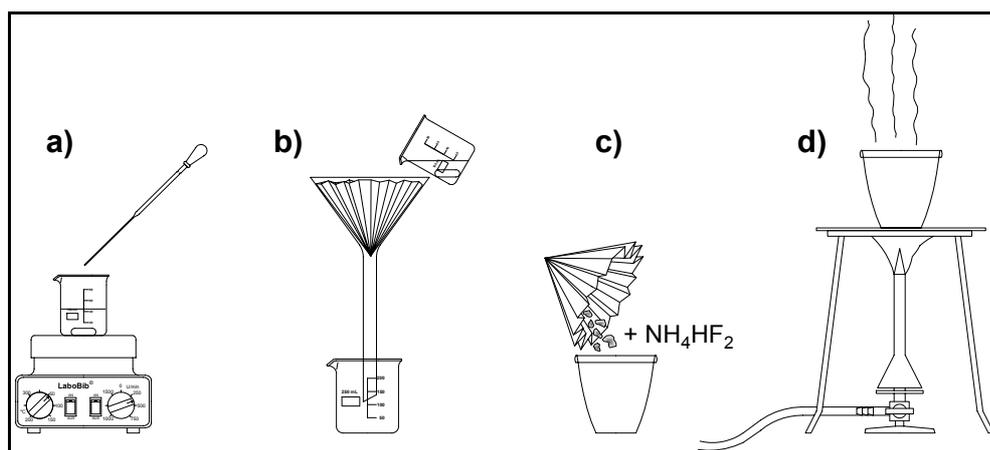


Abb. 3.5: Darstellung der Ln(III)-Fluoride [38].

Da bei der Fällung von Ln(III)-Fluoriden zu einem gewissen Anteil auch stets die entsprechenden Oxidfluoride enthalten sind, war ein Nachfluoridieren der getrockneten Niederschläge erforderlich. Diese wurden dazu mit der 6fachen Menge (ca. 8 g) Ammoniumhydrogendifluorid ( $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ) in einem Porzellanmörser verrieben und in einen Platintiegel gegeben (Abb. 3.5c)), der danach so lange über dem Bunsenbrenner erhitzt wurde (Abb. 3.5d)), bis das überschüssige  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  vollständig abgeraucht war. Die erhaltenen Ln(III)-Fluoride wurden nochmals gemörsert und über Nacht auf einem Kieselglasschiffchen in einer Zersetzungsapparatur (Abb. 3.6) bei 400 °C im Vakuum getrocknet, bevor sie in

die Argon-Handschuhbox eingeschleust wurden. Die Phasenreinheit wurde durch Pulverdiffraktometrie (siehe Abschnitt 3.2.3) überprüft.

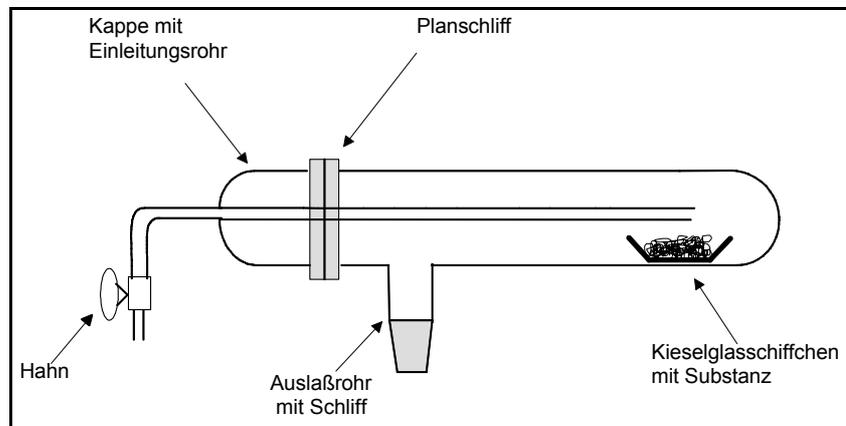


Abb. 3.6: Schematischer Aufbau der Zersetzungsapparatur.

## 3.2 Kristallstrukturbestimmung

### 3.2.1 Röntgenstrahlung

Mit Röntgenstrahlung bezeichnet man den Teil des elektromagnetischen Spektrums, der Wellenlängen von ca.  $10^{-8}$  bis  $10^{-13}$  m umfasst und damit zwischen der VUV- und der  $\gamma$ -Strahlung liegt [39]. Erzeugt werden können Röntgenstrahlen, indem man Elektronen im Hochvakuum durch Spannungen von 30 bis 60 kV beschleunigt und auf eine Anode (meist Molybdän, Kupfer oder Wolfram) treffen lässt. Der Teil ihrer kinetischen Energie, den sie dabei verlieren, wird als Bremsstrahlung bezeichnet und weist eine kontinuierliche Energieverteilung auf.

Besitzen die beschleunigten Elektronen genügend Energie, um beim Auftreffen kernnahe Elektronen des Anodenmaterials herauszuschlagen, so ist dem kontinuierlichen Spektrum ein für das jeweilige Anodenmaterial charakteristisches Linienspektrum überlagert. Dieses entsteht dadurch, dass Elektronen aus höheren Schalen den Platz der herausgeschlagenen Elektronen einnehmen und die Differenz der Energie beider Niveaus in Form von Röntgenstrahlung scharf definierter Wellenlängen emittiert wird [40].

Die Linien im Spektrum werden durch lateinische Großbuchstaben mit kleinen griechischen Buchstaben als Indizes bezeichnet. Der Großbuchstabe gibt dabei die Schale an, aus der das Elektron herausgeschlagen wurde (K, L, M,...), während der Index das Energieniveau verrät, aus dem ein Elektron nachrückt ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,...). Für Röntgenbeugungsexperimente wird meist die Strahlung der  $K_{\alpha}$ -Linie (z. B. von Kupfer,  $\lambda \approx 0,154$  nm bzw. Molybdän,  $\lambda \approx 0,711$  nm) verwendet, da der zugehörige Übergang am häufigsten auftritt und darum die größte Intensität besitzt [41]. Um Störungen durch die restliche Röntgenstrahlung zu vermeiden, wird die  $K_{\alpha}$ -Linie durch einen geeigneten Monochromator separiert.

### 3.2.2 Grundlagen der Röntgenbeugung an Kristallen

Elektromagnetische Strahlung wird an einem Gitter gebeugt, wenn die Abstände zwischen dessen Punkten ungefähr der Wellenlänge der Strahlung entsprechen. Aus diesem Grund sind Kristalle mit ihrer regulären, periodischen Struktur in der Lage, Röntgenstrahlung mit einer Wellenlänge in der Größenordnung interatomarer Abstände (ca.  $10^{-10}$  m) zu beugen [40]. Diese Beugung lässt sich als eine (partielle) Reflexion der Röntgenwellen an den durch die ganzzahligen, teilerfremden und reziproken Achsenabschnitte ihrer Netzebenen (hkl) charakterisierten Netzebenenscharen des Translationsgitters im Kristall beschreiben (Abb. 3.7) [41], [42]:

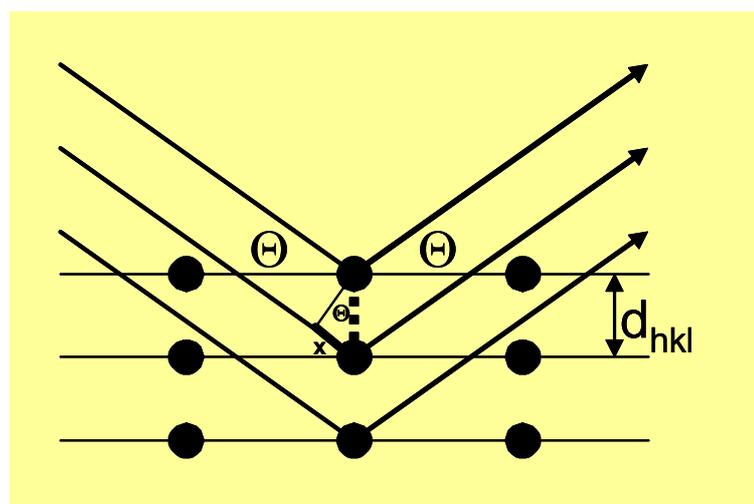


Abb. 3.7: Ableitung des Bragg'schen Gesetzes.

Trifft Röntgenstrahlung unter dem Winkel  $\Theta$  auf eine Netzebenenschar mit dem Netzebenenabstand  $d_{hkl}$ , so wird an jeder Netzebene ein Teil ihrer Intensität reflektiert. Nach der Reflexion an benachbarten Netzebenen besitzen zwei Röntgenwellen den Gangunterschied  $2x$  (vgl. Abb. 3.7). Entspricht dieser Gangunterschied einem ganzzahligen Vielfachen der Röntgenstrahlenwellenlänge  $\lambda$ , so tritt konstruktive Interferenz auf. Mit  $x = d_{hkl} \cdot \sin \Theta$  erhält man die Bragg'sche Gleichung (Gl. (3.1)):

$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \Theta \quad \text{Gl. (3.1)}$$

Um Beugungsphänomene an Kristallen exakt beschreiben und diskutieren zu können, ist es notwendig, die Netzebenenscharen  $hkl$  des Translationsgitters übersichtlich darzustellen. Um dies zu bewerkstelligen, drückt man sie durch ihre Normalenvektoren  $\vec{d}_{hkl}^*$  aus, deren Beträge  $d_{hkl}^*$  reziprok zum Abstand der Netzebenen und damit die Kehrwerte der Beträge von  $\vec{d}_{hkl}$  sind. Die Endpunkte dieser Normalenvektoren, die auch als Streufaktoren bezeichnet werden, bilden dann von einem gemeinsamen Ursprung aus ebenfalls ein Gitter, das als das reziproke Gitter bezeichnet wird. Zwischen den Basisvektoren  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$ ,  $\vec{c}^*$  dieses reziproken Gitters und den Basisvektoren  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  des ursprünglichen Translationsgitters besteht der in Gl. (3.2) beschriebene Zusammenhang.  $V$  ist das Volumen des von  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  und  $\vec{c}$  aufgespannten Spates.

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{V}, \vec{b}^* = \frac{\vec{a} \times \vec{c}}{V}, \vec{c}^* = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{V} \quad \text{Gl. (3.2)}$$

Mit der Definition von  $\vec{d}_{hkl}^*$  lässt sich die Bragg'sche Gleichung auch in der folgenden Form schreiben:

$$\sin \Theta = \frac{\frac{d_{hkl}^*}{2}}{\frac{1}{\lambda}} = \frac{d_{hkl}^*}{2} = \frac{1}{2d_{hkl}} \quad \text{Gl. (3.3)}$$

Geometrisch bedeutet dies nach Ewald [43]: Befindet sich ein Kristall K im Mittelpunkt eines Kreises mit dem Durchmesser  $2/\lambda$ , so lässt sich der Winkel  $\Theta$ , unter dem Röntgenstrahlung auf eine Netzebenenschar  $hkl$  des Kristalls einfallen muss, um konstruktive Interferenz zu erzeugen, zeichnerisch ermitteln. Konstruiert man nämlich in dem Kreis ein rechtwinkliges Dreieck, dessen Hypotenuse der Durchmesser des Kreises ist und dessen eine Kathete die Länge des Vektors  $\vec{d}_{hkl}^*$  hat, so ist der dieser Kathete gegenüber liegende Winkel nach Abb. 3.8 gleich  $\Theta$ . Der Punkt 0 gibt den Ursprung des reziproken Gitters an.

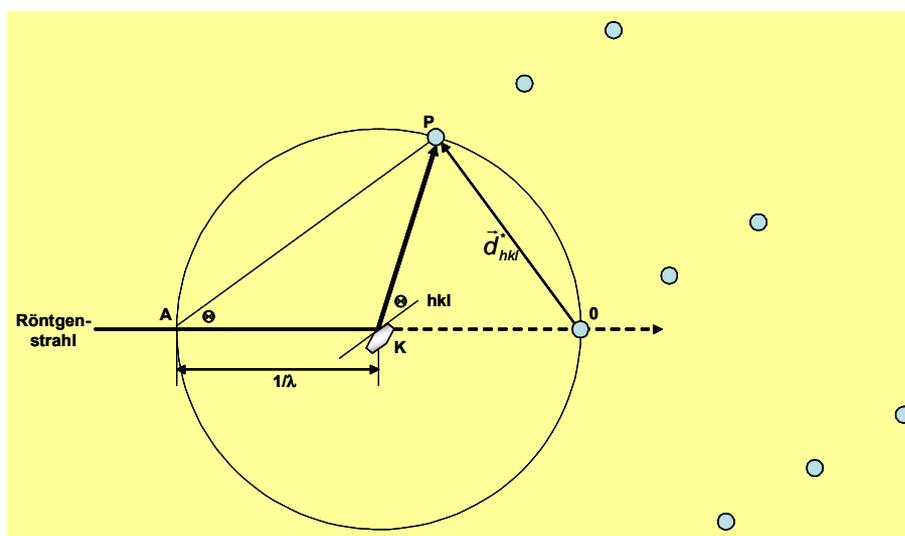


Abb. 3.8: Die Ewald-Konstruktion.

Eine völlig analoge Konstruktion lässt sich im dreidimensionalen Raum mit einer Kugel (der so genannten Ewald-Kugel) anfertigen und zur Interpretation von Röntgenaufnahmen heranziehen: Durch Drehen eines Kristalls im Punkt K (und damit gleichzeitigem Drehen des reziproken Gitters um den Punkt 0) kann man nämlich eine Netzebenenschar nach der anderen in Reflexionsstellung bringen und beobachtet immer dann einen Reflex, wenn das Ende des Vektors  $\vec{d}_{hkl}^*$  die Oberfläche der Ewald-Kugel (in einem Punkt P) schneidet. Der Winkel, der zwischen der ursprünglichen Richtung des Röntgenstrahls und dem an der Netzebene  $hkl$  reflektierten Strahl liegt, beträgt bei Erfüllung der Bragg'schen Gleichung immer genau  $2\Theta$ .

### 3.2.3 Pulverdiffraktometrie

Bei der röntgenographischen Untersuchung von kristallinen Pulvern wird die statistische Orientierung der Kristallite ausgenutzt, denn diese bewirkt, dass es in einem Pulver stets Netzebenenscharen gibt, für die die Bragg'sche Beugungsbedingung erfüllt ist. Eine zusätzliche Variation der Kristallorientierungen kann durch eine Drehung der Probe während der Röntgenbestrahlung erreicht werden [42].

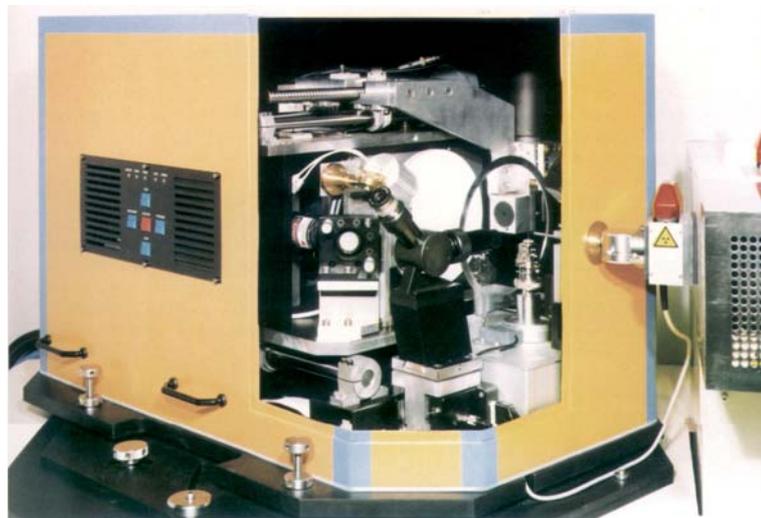
Alle Kristallite, die sich für eine bestimmte Netzebenenschar  $hkl$  in Reflexionsstellung befinden, reflektieren unter dem gleichen Winkel  $\Theta_{hkl}$ . Dadurch bilden die reflektierten Strahlen einen Beugungskegel um den Primärstrahl, der einen Öffnungswinkel von  $4\Theta_{hkl}$  besitzt, da nach Abb. 3.8 zwischen Primärstrahl und gebeugtem Strahl ein Winkel von  $2\Theta_{hkl}$  liegt. Die Reflexionen an allen Netzebenenscharen zusammen verursachen eine Schar koaxialer Beugungskegel um den Primärstrahl, die z. B. durch einen photographischen Film registriert werden können. In der vorliegenden Arbeit erfolgte die Registrierung jedoch ausschließlich durch das Zählrohr eines Pulverdiffraktometers. Bei dieser Methode werden die Lagen der Beugungswinkel und die Intensitäten der Reflexionen mit großer Präzision bestimmt und können direkt mit einem Computer aufbereitet werden [41], [42].

Da jede kristalline Phase ein charakteristisches Pulverdiagramm besitzt, ist die wichtigste Anwendung der Pulvermethode die qualitative Identifikation kristalliner Verbindungen [41]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde hauptsächlich die Phasenreinheit von Edukten und Produkten mit der Pulverdiffraktometrie überprüft. Dazu wurde ein kleiner Teil der jeweiligen Verbindung in der Argon-Handschuhbox gründlich gemörsert und ca. 3 cm hoch in ein 0,2 mm dünnes Markröhrchen eingefüllt. Dieses wurde luftdicht abgeschmolzen und zur Messung in der Messkreismitte des Pulverdiffraktometers platziert.

### 3.2.4 Einkristalldiffraktometrie und -strukturbestimmung

Die Auswertung von Röntgenaufnahmen an Einkristallen mit typischen Kantenlängen von ca. 0,03 bis 0,3 mm ermöglicht weitergehende Aussagen im Hinblick auf die Kristallstruktur (Lageparameter der Atome, Bindungslängen und

-winkel), als dies mit Pulveraufnahmen möglich ist [39]. Darum werden heute dort, wo dies möglich ist, Einkristallverfahren zur Strukturaufklärung verwendet. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Einkristalle mit einem Einkristalldiffraktometer, dem so genannten IPDS (Imaging Plate Diffraction System, siehe Abb. 3.9), vermessen. Dazu wird der Kristall in einem abgeschmolzenen Markröhrchen auf einem Goniometerkopf befestigt und dieser im Einkristalldiffraktometer justiert [39]. Anschließend erfolgen die Bestrahlung des Kristalls mit einem fokussierten Molybdän- $K\alpha$ -Strahl und die Speicherung der auftretenden Reflexe auf einer mit einem Szintillatormaterial ( $BaBrF:Eu^{2+}$ ) beschichteten Bildplatte. Nach jeder Aufnahme werden die Reflexe durch einen Helium-Neon-Laser ausgelesen, mit einem Photomultiplier verstärkt und auf einem Computer gespeichert. Die Bildplatte wird durch Bestrahlung mit einer Lampe gelöscht und steht für die nächste Aufnahme zur Verfügung. Da ein Aufnahme-Zyklus nur ca. 5 Minuten dauert, kann ein kompletter Rohdatensatz innerhalb weniger Stunden aufgenommen werden.



**Abb. 3.9:** Einkristalldiffraktometer IPDS.

Der Rohdatensatz beinhaltet die Gitterkonstanten der Elementarzelle, die Auswahl der möglichen Raumgruppen sowie die Lage der Reflexe und ihre Intensitäten. Letztere stellen die wichtigste Information für die Bestimmung der Kristallstruktur (d. h. die Lagen der Atome in der Elementarzelle) dar, wie die folgenden Überlegungen zeigen werden.

Für einen Reflex an der Netzebene  $hkl$  überlagern sich die Streuwellen aller Atome in der Elementarzelle unter Berücksichtigung ihrer individuellen Phasenverschiebungen. Die für die gesamte Struktur resultierende Streuwelle drückt also die Beziehung zwischen der Anordnung der Atome in einem Kristall und der Intensität der gebeugten Röntgenstrahlung aus und wird als Strukturfaktor  $F_{hkl}$  bezeichnet. Dieser kann durch Fouriertransformation in seine Einzelwellen  $F_0(hkl)$  zerlegt werden, mit deren Hilfe sich über eine Fouriersynthese die Elektronendichtefunktion  $\rho$  (und damit die Kristallstruktur) berechnen lässt [40]:

$$\begin{aligned} \rho_{XYZ} &= \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl} \cdot e^{-i2\pi(hX+kY+lZ)} \\ &= \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl} \cdot \{\cos[2\pi(hX+kY+lZ)] + i \sin[2\pi(hX+kY+lZ)]\} \end{aligned} \quad \text{Gl. (3.4)}$$

Der Ausführung einer solchen Fouriersynthese stellt sich allerdings die Schwierigkeit entgegen, dass man aus den gemessenen Intensitäten  $I_{hkl}$  nur den Betrag  $|F_{hkl}|$  des Strukturfaktors (d. h. die Beträge der Strukturamplituden) erhält (Gl. (3.6)), und die Phase  $\varphi_{hkl}$  unbestimmt bleibt. Man spricht daher vom so genannten Phasenproblem [39], [42].

$$I_{hkl} = |F_{hkl}|^2 \cdot e^{i\varphi_{hkl}} \quad \text{Gl. (3.5)}$$

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, um das Phasenproblem zu lösen. Eine davon ist die Patterson-Methode, in der eine der Elektronendichtefunktion ähnliche Funktion  $P_{uvw}$  berechnet wird, indem man in Gl (3.4) statt  $F_{hkl}$  die experimentell zugänglichen  $F_{hkl}^2$ -Werte einsetzt und zur weiteren Unterscheidung die Koordinaten im „Patterson-Raum“ mit  $u$ ,  $v$  und  $w$  bezeichnet:

$$P_{uvw} = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl}^2 \cdot \{\cos[2\pi(hu + kv + lw)] + i \sin[2\pi(hu + kv + lw)]\} \quad \text{Gl. (3.6)}$$

Während die Elektronendichtefunktion  $\rho_{XYZ}$  an jenen Stellen Maxima aufweist, an denen sich Atome im Kristall befinden, zeigt die Pattersonfunktion Maxima an den Endpunkten von Vektoren zwischen Atomschwerpunkten. Da diese Ma-

xima auch proportional zum Produkt der Elektronenzahl der durch einen Vektor verbundenen Atome sind, fallen die Abstandsvektoren zwischen den schwersten Atomen besonders auf, und die Anwendung der Patterson-Methode zur Strukturaufklärung hat nur dann Aussicht auf Erfolg, wenn in der Elementarzelle nur wenige Schweratome vorhanden sind, deren Streuvermögen wesentlich höher ist als das der übrigen Atome [39], [42]. Die mit der Patterson-Methode erhaltenen Maxima erlauben noch keine Aussage über die tatsächlichen Atomlagen in der Elementarzelle. Diese werden erst im Nachhinein durch Verknüpfung mit den Symmetrieoperationen der Raumgruppe bestimmt.

Eine andere Art des Herangehens an das Phasenproblem sind die direkten Methoden, bei deren Anwendung Aussagen bezüglich der Phasen der Strukturamplituden direkt aus den registrierten Reflexen getroffen werden, und zwar auf der Basis von allgemeinen Eigenschaften der Fourier-Darstellungen. Man erhält auf diese Weise weitere Strukturparameter und kann schließlich über eine Fouriersynthese die Lageparameter der in der Elementarzelle enthaltenen Atome bestimmen.

Glaut man ein mit der Raumgruppe verträgliches und kristallchemisch plausibles Strukturmodell gefunden zu haben, so lässt sich dessen Güte mit dem so genannten Residual- oder R-Wert bestimmen. Dieser setzt die Einzelwellenfunktionen  $F_0$  des gemessenen Strukturparameters mit den anhand des Strukturmodells ermittelten Einzelwellenfunktionen  $F_c$  gemäß Gl. (3.7) in Relation.

$$R = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_0| - |F_c| \right|}{\sum_{hkl} |F_0|} \quad \text{Gl. (3.7)}$$

Aufgrund ihrer geringen Elektronenzahl kommen die Positionen von leichten Atomen in einer Darstellung der Elektronendichte kaum zum Ausdruck. Nach Ermittlung der Lagen der schwereren Atome empfiehlt sich darum eine Verfeinerung des Strukturmodells durch Differenz-Fouriersynthesen, d. h. Verwendung von Fourierreihen mit den Differenzen von beobachteten und berechneten Strukturparametern. Die so erhaltene Restelektronendichte lässt sich bei gut passenden Strukturmodellen den leichteren Atomen zuordnen, und Methoden der

kleinsten Fehlerquadrate werden in mehreren Zyklen zu immer weiteren Verfeinerungen benutzt. Der optimale Strukturvorschlag wird also in einem Trial-and-error-Verfahren ermittelt und führt zu einem Minimum des R-Wertes.

### 3.2.5 Verwendete Computerprogramme

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die folgenden Computerprogramme zur Aufklärung und Darstellung der Kristallstrukturen sowie zur Überprüfung der Phasenreinheit verwendet:

- STOE X-RED [44], STOE X-SHAPE [45]  
Programme zur Optimierung der Gestalt von Einkristallen und anschließender numerischer Absorptionskorrektur
- SHELXS-86/ -97 [46]  
Programme zur Berechnung eines Strukturvorschlags aus Diffraktometerdaten unter Verwendung von Patterson- bzw. direkten Methoden
- SHELXL-93/ 97 [47]  
Programme zur Strukturverfeinerung durch Differenz-Fourier-Synthese, "least-squares"-Berechnung und Wichtungsfunktion mit Darstellung von Bindungslängen und -winkeln
- DIFABS [48]  
Programm zur rechnerischen Absorptionskorrektur
- DIAMOND 2.1 [49]  
Programm zum Zeichnen von Kristallstrukturen
- STOE VISUAL X-POW [50]  
Programmpaket zur Steuerung von Pulverdiffraktometern und zur Erstellung und Auswertung von Pulverdiffraktogrammen
- LAZY-PULVERIX [51]  
Programm zur Simulation von Pulverdiffraktogrammen aus Einkristalldaten

### 3.3 VUV-Spektroskopie

#### 3.3.1 Synchrotronstrahlung

Da die  $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$ -Übergänge der Selten-Erd-Ionen im VUV-Bereich liegen, benötigt man zu ihrer Anregung elektromagnetische Strahlung der entsprechenden Wellenlängen. Am besten dafür geeignet ist Synchrotronstrahlung, die entsteht, wenn energiereiche Elektronen gekrümmte Bahnen durchlaufen. Dazu werden zunächst relativ kleine Elektronenströme in einem Synchrotron auf die gewünschte Energie beschleunigt und danach in einen Speicherring geleitet. Dort wird ihnen nur noch gerade soviel Energie zugeführt, wie sie an Synchrotronstrahlung verlieren. Diese Strahlung ist laserartig scharf gebündelt, polarisiert und besitzt ein kontinuierliches Spektrum hoher Intensität, das vom Infraroten über das sichtbare Licht bis hin zur harten Röntgenstrahlung reicht. Außerdem wird sie vom Beschleuniger in sehr kurzen, einstellbaren Pulsen geliefert und kann darum immer dann vorteilhaft eingesetzt werden, wenn elektronische Eigenschaften von Verbindungen untersucht werden sollen [52], [53].



Abb. 3.10: Die sichtbare Komponente der Synchrotronstrahlung [54].

#### 3.3.2 DESY und HASYLAB

Seit 1959 besteht in Hamburg mit dem Deutschen Elektronensynchrotron (DESY) auf einem 47 Hektar großen Gelände ein Forschungszentrum für Teilchenphysik und Untersuchungen mit Synchrotronstrahlung (Abb. 3.11). Der Zweck von DESY ist laut seiner Satzung die reine, auf Erkenntnisgewinn ausgerichtete Grundlagenforschung [55].



**Abb. 3.11:** Luftbild des DESY-Geländes mit Andeutung der unterirdischen Hadron-Elektron-Ring-Anlage HERA und dem Speicherring PETRA [54].

Während für die Teilchenphysik-Forschung die Hadron-Elektron-Ring-Anlage HERA zur Verfügung steht, werden Experimente mit Synchrotron-Strahlung im Hamburger Synchrotronstrahlungslabor (HASYLAB) betrieben. Dort stehen am Teilchenspeicherring DORIS III 42 unabhängige Messplätze mit 80 im Wechsel betriebenen Instrumenten und am Teilchenspeicherring PETRA II zwei Teststrahlen mit drei Messplätzen zur Verfügung (Abb. 3.12). Durch geeignete Monochromatoren kann gezielt der für das jeweilige Experiment benötigte Wellenlängenbereich abgegriffen werden [53], [56].



**Abb. 3.12:** Messplätze in einer HASYLAB-Halle [54].

### 3.3.3 SUPERLUMI-Messplatz

Die VUV-spektroskopischen Messungen zu dieser Arbeit wurden am SUPERLUMI-Messplatz im HASYLAB durchgeführt, der an der Beamline I des Speicherrings DORIS III angeschlossen ist (Abb. 3.13). Der Messplatz ist für zeit- und energieaufgelöste Lumineszenzspektroskopie im VUV-Bereich und bei Ultrahochvakuum ( $10^{-9}$  bis  $10^{-10}$  mbar) ausgelegt. Die zu untersuchenden Proben können durch einen Helium-Verdampferkryostaten auf bis zu 4 K abgekühlt werden. Zur selektiven Anregung der Probe wird monochromatisierte Synchrotronstrahlung ( $\lambda = 30$  bis 300 nm) verwendet, und das von der Probe emittierte Licht kann in verschiedenen sekundären Monochromatoren spektral zerlegt werden. Da das Synchrotronlicht in kurzen Pulsen von 130 ps bei einem Abstand von 200 ns zwischen den Pulsen auftritt, kann auch das zeitliche Verhalten der Anregung im Subnanosekundenbereich gemessen werden [57], [58].



**Abb. 3.13:** Vorderansicht des SUPERLUMI-Messplatzes im HASYLAB.

Abb. 3.14 zeigt real und schematisch die Seitenansicht der SUPERLUMI-Apparatur. Die Synchrotronstrahlung wird durch Spiegel auf den Eintrittsspalt des Primärmonochromators fokussiert, der das Licht mit einem Aluminium- und  $\text{MgF}_2$ -bedampften Gitter spektral zerlegt. Da sich durch photochemische Reaktionen im Laufe der Zeit eine bräunliche Kohlenstoffschicht auf den bestrahlten

Partien der Gitteroberfläche bildet, muss vor jeder Messzeit eine neue Gittercharakteristik aufgenommen werden, um die erhaltenen Daten zu normieren. Dazu wird ein Anregungsspektrum der 420 nm-Emission einer Natriumsalicylat-Probe aufgenommen, deren Intensität näherungsweise nicht von der Wellenlänge der Anregungsstrahlung, sondern nur von deren Intensität abhängt. Messungen der Lumineszenzausbeute in Abhängigkeit von verschiedenen Anregungsenergien liefern darum die gesuchte Gittercharakteristik.

Nach der Monochromatisierung wird der Strahl durch eine Kammer mit einem mechanischen Chopper gelenkt, der es ermöglicht, bei Bedarf Synchrotronpulse auszublenden, um die Pulsabstände zu vergrößern. Danach trifft der Strahl auf die am Halter befestigte Probe. Das von dort abgestrahlte Fluoreszenzlicht wird durch einen Sekundärmonochromator gelenkt und detektiert. Ein motorisierter Umlenkspiegel ermöglicht dabei die Auswahl von zwei verschiedenen Ausgängen, so dass die Detektion entweder mit einem konventionellen Photomultiplier oder einer CCD-Kamera erfolgen kann [58], [59].

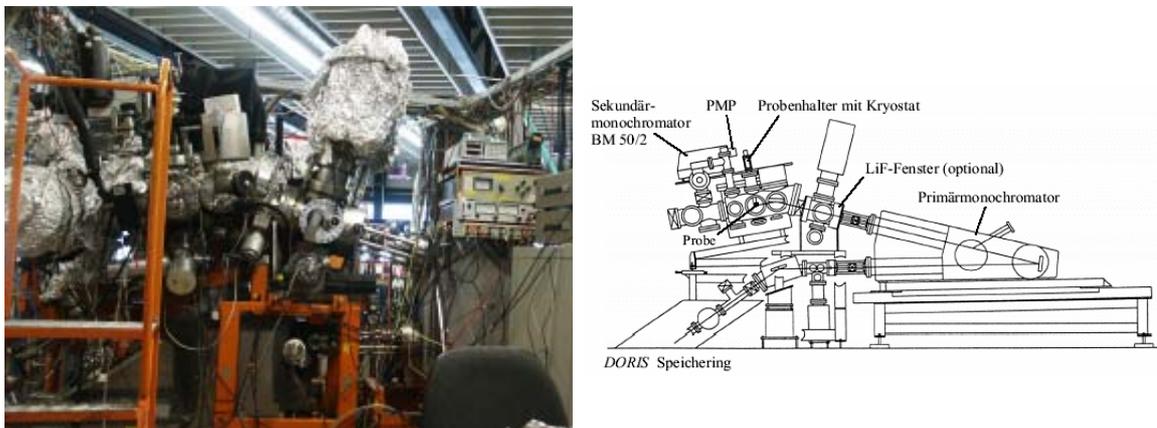


Abb. 3.14: Reale und schematische Seitenansicht des SUPERLUMI-Apparatur.

### 3.3.4 Anregungs- und Emissionsspektren

In Kapitel 5 werden die während dieser Arbeit gemessenen Anregungs- und Emissionsspektren präsentiert. Bei Anregungsmessungen wird eine feste Emissionswellenlänge detektiert und bestimmt, bei welchen Wellenlängen diese Emission angeregt wird. Anhand von Anregungsspektren lassen sich also Aussagen über den angeregten Zustand der Probe treffen. Bei Emissionsmessungen dagegen bleibt die Anregungswellenlänge konstant, und

das gemessene Spektrum liefert Informationen über den Grundzustand (Abb. 3.15).

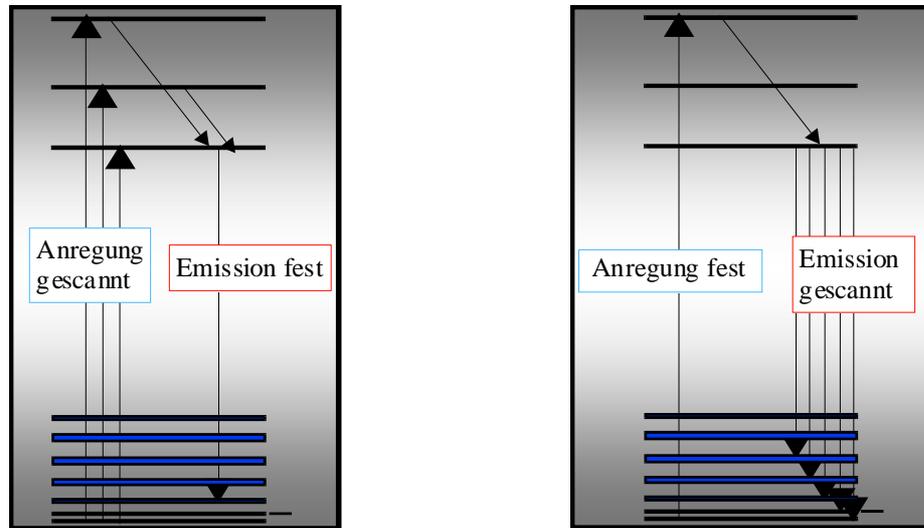


Abb. 3.15: Vorgehensweise bei der Messung von Anregungs- und Emissionsspektren.

## 4 Strukturchemische Ergebnisse

### 4.1 Einleitung

In den folgenden Abschnitten werden die Einkristallstrukturen der während dieser Arbeit dargestellten ternären und quaternären  $M^{3+}$ -Fluoride präsentiert. Falls es nicht ausdrücklich anders beschrieben wird, erfolgte die Synthese durch Aufschmelzen von Gemengen der jeweiligen binären Fluoride im stöchiometrischen Verhältnis in mit Kieselglas ummantelten Monel- bzw. Tantalampullen bei 880 °C und langsamem Abkühlen (-1 bis -3 °C/h) auf Raumtemperatur. Erwartungsgemäß erwiesen sich alle dargestellten Verbindungen als farblos.

Für einige Verbindungen wurde die Kristallstruktur bereits in der Vergangenheit aus Pulverdaten abgeleitet. Aus spektroskopischer Sicht war es jedoch von großem Interesse, die Struktur anhand von Einkristalldaten der Verbindungen zu bestimmen, denn dadurch erhält man direkt Informationen über die Umgebung eines Lumineszenzzentrums (in Form von Bindungsabständen, –winkeln etc.), die in manchen Fällen entscheidenden Einfluss auf die Lumineszenzeigenschaften hat. Wie bereits erwähnt, sind z. B. Art und Größe der  $[M^{III}F_x]$ -Polyeder in den Verbindungen maßgebend für die Lage der  $f \rightarrow d$ -Übergänge in eindotierten  $Ln^{3+}$ -Ionen. Aus den Abständen zwischen den  $M^{III}$ -Ionen wiederum können Rückschlüsse auf den Energietransfer im Wirtsgitter gezogen werden. Beidem wird daher bei der Präsentation der Kristallstrukturen besondere Bedeutung beigemessen.

## 4.2 Quaternäre Fluoride des Typs $A_2BM^{III}F_6$ (Elpasolith-Typ)

### 4.2.1 Einleitung

Hexafluorometallate der allgemeinen Formel  $A_2^I B^I M^{III} F_6$ , seltener  $A_3^I M^{III} F_6$ , kristallisieren häufig in einer nach dem Mineral Elpasolith ( $K_2NaAlF_6$ ) benannten Überstruktur des Perowskit-Typs. Formal erhält man die Elpasolith-Struktur (Abb. 4.1), indem man die kubische Elementarzelle des Perowskits ( $CaTiO_3$ ) durch Verdopplung aller Kantenlängen verachtfacht, die Ca- bzw. O-Lagen mit  $K^+$ - bzw.  $F^-$ -Ionen besetzt und schließlich  $Na^+$ - und  $Al^{3+}$ -Ionen im Verhältnis 1:1 auf die Ti-Lagen verteilt [60]. Auf diese Weise gelangt man zu einer allseitig flächenzentrierten kubischen Elementarzelle (Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$ ), deren Ecken und Flächenmitten durch die dreiwertigen  $Al^{3+}$ -Ionen besetzt sind. Auf den Kantenmitten und im Zentrum der Elementarzelle sitzen die kleineren einwertigen Kationen ( $Na^+$ ). Die größeren einwertigen Kationen ( $K^+$ ) besetzen die Zentren der Elementarzellen-Oktanten (Abb. 4.1).

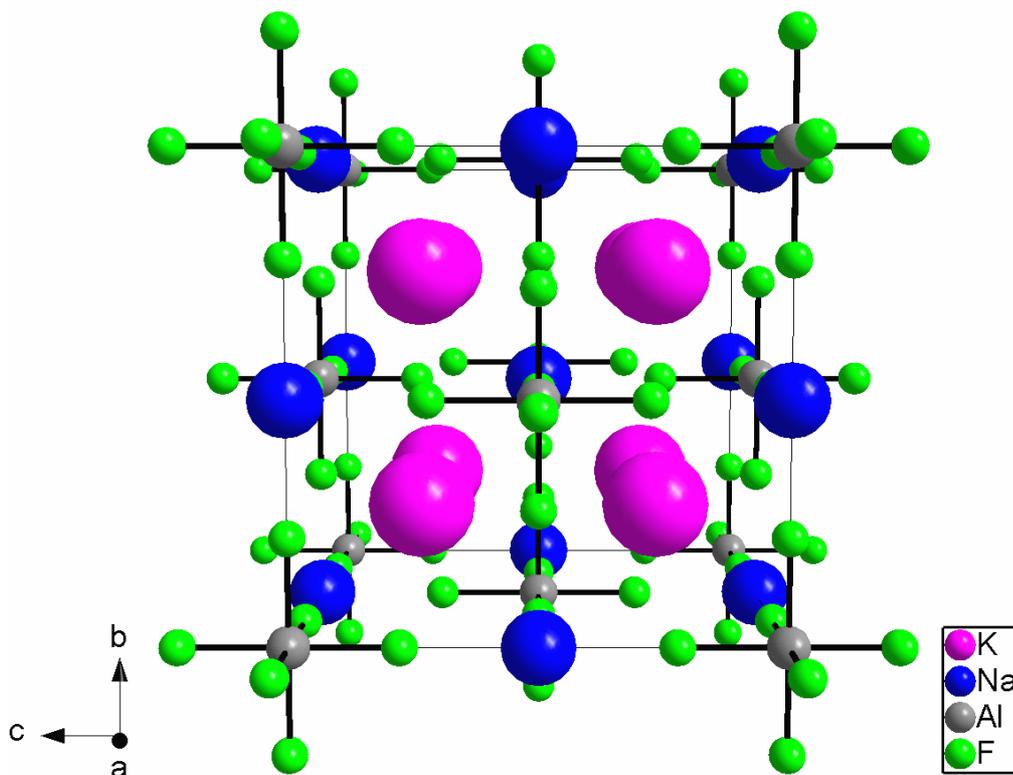


Abb. 4.1: Perspektivische Darstellung der Elementarzelle von  $K_2NaAlF_6$  (Elpasolith).

In der Elpasolith-Struktur sind die  $\text{Na}^+$ - und  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen ideal oktaedrisch von sechs  $\text{F}^-$ -Ionen umgeben. Jeweils zwölf  $\text{F}^-$ -Ionen koordinieren die  $\text{K}^+$ -Ionen in Form eines idealen Kuboktaeders (Abb. 4.2).

Der für den Energietransfer bei Anregung mit VUV-Strahlung wichtige Abstand zwischen den  $\text{M}^{3+}$ -Ionen lässt sich aufgrund geometrischer Überlegungen berechnen, indem man die Gitterkonstante durch  $\sqrt{2}$  dividiert. Jedes  $\text{M}^{3+}$ -Ion ist von zwölf weiteren  $\text{M}^{3+}$ -Ionen ideal kuboktaedrisch umgeben (Abb. 4.2).

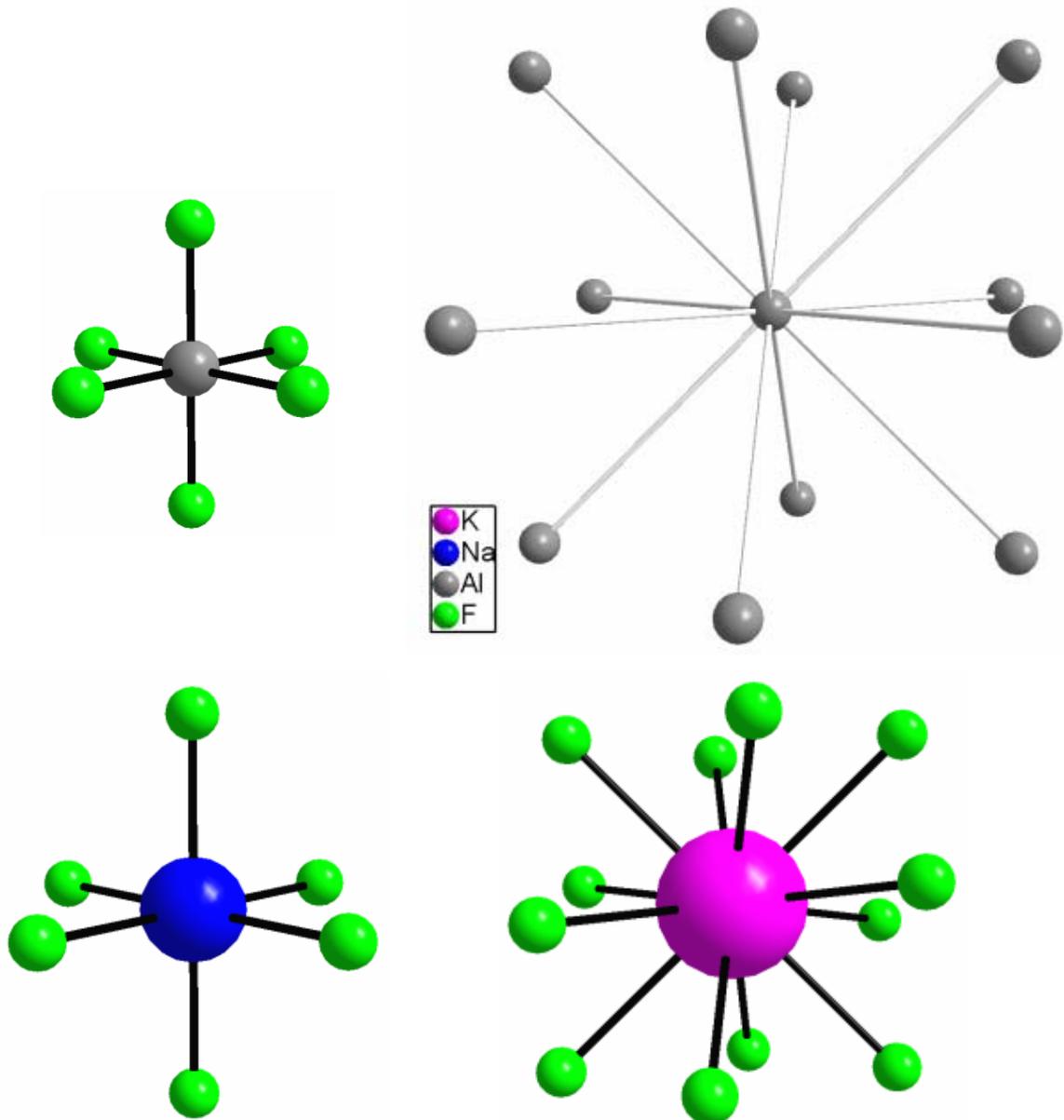


Abb. 4.2: Darstellung der  $[\text{AlF}_6]$ -,  $[\text{AlAl}_{12}]$ ,  $[\text{NaF}_6]$ - und  $[\text{KF}_{12}]$ -Polyeder in  $\text{K}_2\text{NaAlF}_6$ .

Entsprechend den  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{O}^{2-}$ -Ionen im Perowskit, bilden im Elpasolith  $\text{K}^+$ - und  $\text{F}^-$ -Ionen gemeinsam eine kubisch-dichteste Kugelpackung. Die Oktaederlücken sind jeweils zu einem Achtel mit  $\text{Al}^{3+}$ - und  $\text{Na}^+$ -Ionen besetzt (Abb. 4.3).

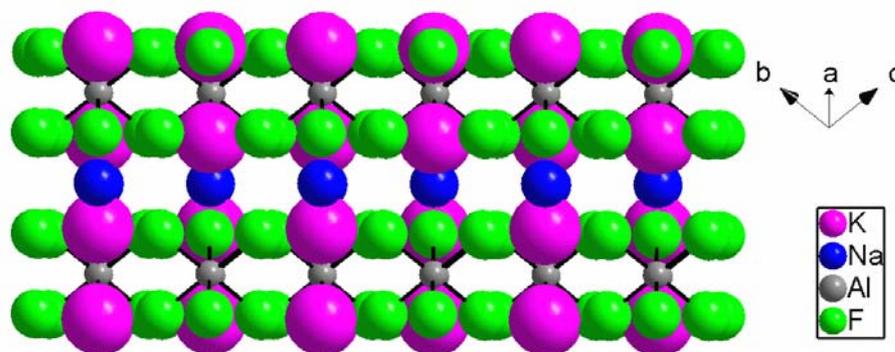


Abb. 4.3: Darstellung der kubisch-dichtesten Kugelpackung im Elpasolith.

Abweichungen von der idealen Elpasolith-Struktur lassen sich bei Hexafluorometallaten(III) auf die Anordnung der  $[\text{MF}_6]$ -Oktaeder zurückführen. Durch deren Rotation werden die  $\text{F}^-$ -Ionen aus ihrer speziellen Lage in eine allgemeinere gebracht, während sich die relativen Positionen der Kationen nicht verändern.

Sind die  $[\text{MF}_6]$ -Oktaeder um eine ihrer vier dreizähligen Drehachsen gedreht, so erhält man eine Elpasolith-Überstruktur mit doppelt so großer Gitterkonstante, wenn stets nur jede zweite Drehachse auf der Zellkante gleichartig ausgerichtet ist. Eine gleichartige Orientierung der Drehachsen auf den Zellkanten führt dagegen bei gesetzmäßiger Ausnutzung der dreizähligen Drehachsen innerhalb der Zelle zum Verlust der Flächenzentrierung. Bei einer vollständig statistischen Ausnutzung der dreizähligen Achsen schließlich kann röntgenographisch keine Überstruktur erfasst werden. Da alle  $\text{F}^-$ -Ionen jedoch aus der speziellen Lage ausgelenkt sind, findet man experimentell eine kleinere Gitterkonstante als zu erwarten gewesen wäre, weil die Ionen insgesamt enger zusammenrücken können [61].

Drehen sich die  $[\text{MF}_6]$ -Oktaeder um eine ihrer drei vierzähligen Achsen, so können nur die Ionen näher zusammenrücken, die in der Ebene senkrecht zur Drehachse liegen, was zur Ausbildung von tetragonalen Strukturen führt. Dies ist z. B. bei  $\text{Cs}_3\text{YF}_6$  der Fall [61]. Überhaupt kristallisieren Verbindungen des Typs  $\text{A}_3\text{M}^{\text{III}}\text{F}_6$  eher selten in der idealen Elpasolith-Struktur, weil sich die gleich

großen  $A^+$ -Ionen auf eine sechsfach und eine zwölfach koordinierte Lage verteilen müssen, was energetisch ungünstig ist. Wie im Fall von  $Cs_3YF_6$  und dem wohl bekanntesten Beispiel, dem monoklinen Kryolith ( $Na_3AlF_6$ , [60], siehe Abb. 4.5), kommt es darum bei diesen Verbindungen häufig zu einer Verzerrung des Elpasolith-Gitters (siehe auch Abschnitt 4.3.3).

Um solche Verzerrungen quantitativ abzuschätzen und damit ungefähre Vorhersagen über die zu erwartende Kristallstruktur machen zu können, bedient man sich des so genannten Goldschmidt'schen Toleranzfaktors. Bei Perowskiten (allgemeine Summenformel  $AMX_3$ ) berechnet sich dieser unter Annahme einer rein ionischen Bindung nach Gl. (4.1) aus den Radien der Ionen, die die Struktur aufbauen [60]-[63]. Aus geometrischen Gründen ergibt sich dabei für eine ideale kubische Struktur ein Wert von  $t = 1$ . Allerdings lassen sich auch für  $0,89 < t < 1$  nahezu ideale Perowskite beobachten. Verzerrte Varianten erhält man noch für  $0,8 < t < 0,89$ , während  $t$ -Werte unter 0,8 zum Ilmenit-Typ ( $FeTiO_3$ ) führen. Ist  $r_A$  sehr groß, führt dies meist zu  $t > 1$ , und damit zu hexagonalen Perowskit-Varianten [60]-[65].

$$t = \frac{(r_A + r_X)}{\sqrt{2}(r_M + r_X)} \quad \text{Gl. (4.1)}$$

Aufgrund ihrer engen Verwandtschaft zu den Perowskiten, lässt sich auch für Elpasolithe (allgemeine Summenformel  $A_2BMX_6$ ) ein Goldschmidt'scher Toleranzfaktor  $t'$  berechnen [64], [65]. Da sich, wie bereits erwähnt, in der Elpasolith-Struktur die beiden sechsfach koordinierten Kationen formal die Plätze der  $M^{3+}$ -Ionen des Perowskits teilen, setzt man in Gl. (4.1) das arithmetische Mittel der Radien dieser beiden Kationen ein und gelangt so zu Gl. (4.2). Ideal kubische Elpasolith-Strukturen lassen sich beobachten, falls  $0,88 < t' < 1$  erfüllt ist. Ist  $t'$  kleiner als 0,88, so führt dies zur Kryolith-Struktur, während für  $1 < t' < 1,06$  hexagonale Varianten der Elpasolith-Struktur bekannt sind [65].

$$t' = \frac{(r_A + r_X)}{\sqrt{2} \left[ \left( \frac{r_B + r_M}{2} \right) + r_X \right]} \quad \text{Gl. (4.2)}$$

Im Folgenden werden die während dieser Arbeit dargestellten Kristalle des Elpasolith-Typs präsentiert. Für alle Verbindungen wurden die Goldschmidt'schen Toleranzfaktoren berechnet, um eine Aussage über eventuelle Abweichungen von der idealen Struktur treffen zu können. Da es, wie bereits erwähnt, vor allem von der Lage der F<sup>-</sup>-Ionen abhängt, ob eine Verbindung in der idealen Elpasolith-Struktur kristallisiert, wurde darüber hinaus den anisotropen Auslenkungsparametern der F<sup>-</sup>-Ionen besondere Beachtung geschenkt.

#### 4.2.2 K<sub>2</sub>NaYF<sub>6</sub>

Die Struktur von K<sub>2</sub>NaYF<sub>6</sub> wurde bereits anhand von Pulverdaten beschrieben [66]. Dabei wurde auch über ungewöhnlich große K-F-Abstände und auf eine Verdopplung der Gitterkonstante hindeutende Zusatzreflexe berichtet. Beides spricht für eine Abweichung von der idealen Elpasolith-Struktur und konnte anhand der Einkristallstrukturanalysen während dieser Arbeit bestätigt werden; allerdings waren die Überstrukturreflexe so schwach, dass sich nur die der idealen Elpasolith-Struktur entsprechenden Zelle indizieren ließ. Die großen anisotropen Auslenkungsparameter in zwei Raumrichtungen (Tab. 4.3) und die daraus resultierenden scheibenförmigen Schwingungsellipsoide (Abb. 4.4) der F<sup>-</sup>-Ionen deuten jedoch auf verdrehte [YF<sub>6</sub>]-Oktaeder und damit ebenfalls auf das Auftreten einer anderen Modifikation hin. Dies lässt sich auch veranschaulichen, wenn man bei der Verfeinerung der Kristallstruktur von K<sub>2</sub>NaYF<sub>6</sub> die Raumgruppe P1 annimmt und die daraus erhaltene Struktur mit der des Kryoliths (Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>) vergleicht (Abb. 4.5), denn es sind auffällige Ähnlichkeiten festzustellen. Diese Ergebnisse verdeutlichen die begrenzte Aussagekraft des Goldschmidt'schen Toleranzfaktors, der im Fall von K<sub>2</sub>NaYF<sub>6</sub> 0,905 beträgt und demnach eine ideale Elpasolith-Struktur hätte erwarten lassen.

Für die Angabe der internuklearen Abstände in Tab. 4.4 wurde die ideale Elpasolith-Struktur vorausgesetzt. Das Ausmaß der Verzerrung wird allerdings durch  $t'$  und vor allem dem Verhältnis der anisotropen Auslenkungsparameter,  $U_{jj}^{\max} / U_{jj}^{\min}$ , angegeben.

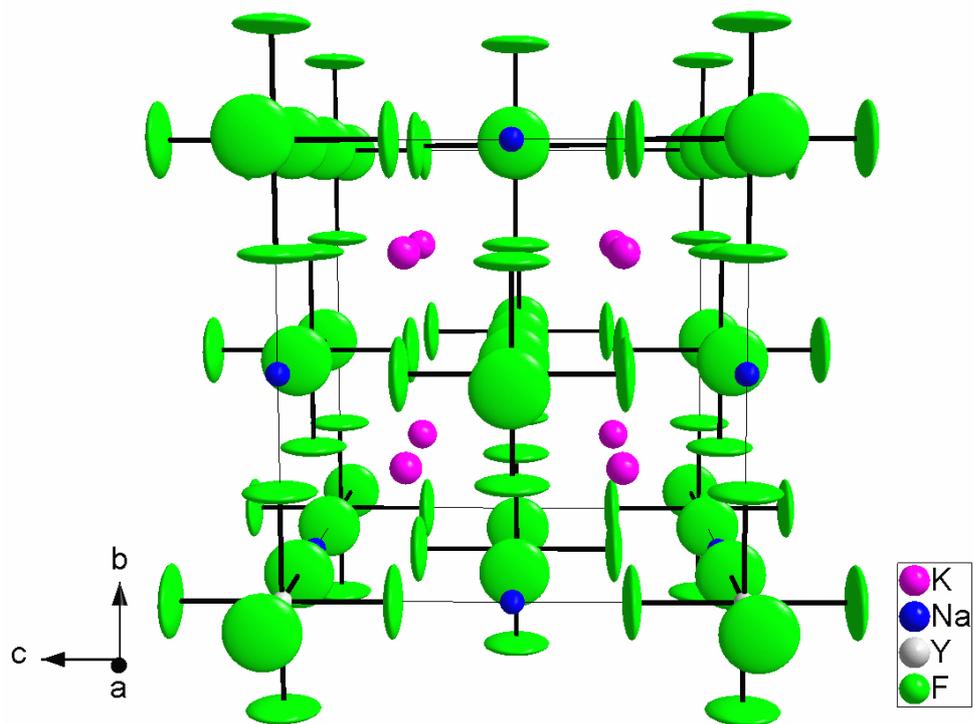


Abb. 4.4: Perspektivische Darstellung der Elementarzelle von  $K_2NaYF_6$  mit den Schwingungselipsoiden der Ionen.

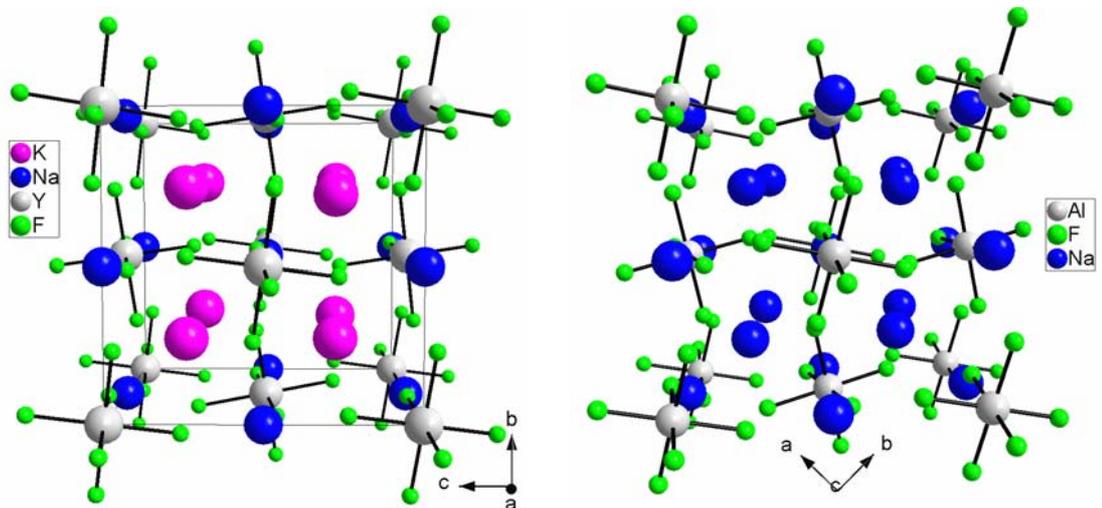


Abb. 4.5: Vergleich der perspektivischen Darstellungen der Elementarzelle von  $K_2NaYF_6$  (berechnet in der Raumgruppe  $P1$ ) mit einem Ausschnitt der Kristallstruktur von Kryolith ( $Na_3AlF_6$ ).

Tab. 4.1: Kristallographische Daten von  $K_2NaYF_6$  und ihre Bestimmung

Molmasse	304,1 g/mol
Gitterkonstante	$a = 874,4(2)$ pm
Molvolumen	$100,64(5)$ cm <sup>3</sup> /mol
Zahl der Formeleinheiten	4
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	Fm3m
Diffraktometer	Stoe IPDS II
Verwendete Strahlung	Mo-K $_{\alpha}$ (Graphit-Monochromator); $\lambda = 71,07$ pm
Messtemperatur	293 K
Messbereich	$8,08^{\circ} < 2\theta < 51,92^{\circ}$
Index-Bereich	$-10 \leq h \leq 10$ $-10 \leq k \leq 10$ $-10 \leq l \leq 10$
Drehwinkel; $\varphi$ -Inkrement	$0^{\circ} < \omega < 180^{\circ}; 2^{\circ}; \varphi = 0^{\circ}$ $0^{\circ} < \omega < 166^{\circ}; 2^{\circ}; \varphi = 90^{\circ}$
Anzahl der Bilder	173
Belichtungszeit	5 min
Detektorabstand	80 mm
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallgestalt-Optimierung
$\mu$	$10,068$ mm <sup>-1</sup>
Gemessene Reflexe	1377
Symmetrieunabhängige Reflexe,	55
davon mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	54
$R_{int}$	0,2205
Strukturbestimmung	SHELXS-97 und SHELXL-97
Streu Faktoren	nach Intern. Tables, Vol. C
Goodness of fit	1,085
R1; wR2 ( $I_0 > 2\sigma(I_0)$ )	0,0486; 0,1285
R1; wR2 (alle Daten)	0,0499; 0,1312
Extinktionskoeffizient	0,014(6)

Tab. 4.2: Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter für  $K_2NaYF_6$ 

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$ [ $10^{-1} \text{ pm}^2$ ]
K	8c	1/4	1/4	1/4	47(2)
Na	4b	0	1/2	0	23(3)
Y	4a	0	0	0	17(2)
F	24e	0	0,758(2)	0	150(8)

$$U_{eq} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33}) \text{ [67]}$$

Tab. 4.3: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter [ $10^{-1} \text{ pm}^2$ ] für  $K_2NaYF_6$ 

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
K	47(2)	47(2)	47(2)	0	0	0
Na	23(3)	23(3)	23(3)	0	0	0
Y	17(2)	17(2)	17(2)	0	0	0
F	220(10)	15(5)	220(10)	0	0	0

$$U_{ij} = \exp[-2\pi^2(h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})] \text{ [68]}$$

Tab. 4.4: Ausgewählte Abstände [pm], Goldschmidt'scher Toleranzfaktor und Verhältnis der anisotropen Auslenkungsparameter für  $K_2NaYF_6$ 

Y-F (6x)	Y-Y (12x)	K-F (12x)	Na-F (6x)	$t'$	$U_{jj}^{max}/U_{jj}^{min}$
211(1)	618,3(1)	309,22(8)	226(1)	0,905	14,7

### 4.2.3 $\text{Cs}_2\text{NaGdF}_6$

Auch die Struktur dieser Verbindung ist bereits anhand von Pulverdaten beschrieben worden [69]. Berechnet man aus den Ionenradien den Goldschmidt'schen Toleranzfaktor, so erhält man  $t' = 0,983$  und damit denselben Wert wie beim Elpasolith ( $\text{K}_2\text{NaAlF}_6$ ) selbst. Daher war praktisch keine Verzerrung zu erwarten, was durch die Einkristallstrukturanalyse bestätigt wurde. Das Verhältnis  $U_{jj}^{\max}/U_{jj}^{\min}$  der anisotropen Auslenkungsparameter beträgt nur ca. 1,4, und demzufolge weichen die Schwingungsellipsoide der  $\text{F}^-$ -Ionen nur wenig von der idealen Kugelform ab (Abb. 4.6). Auch die gefundenen Kationen-Anionen-Abstände liegen im erwarteten Bereich (Tab. 4.8).

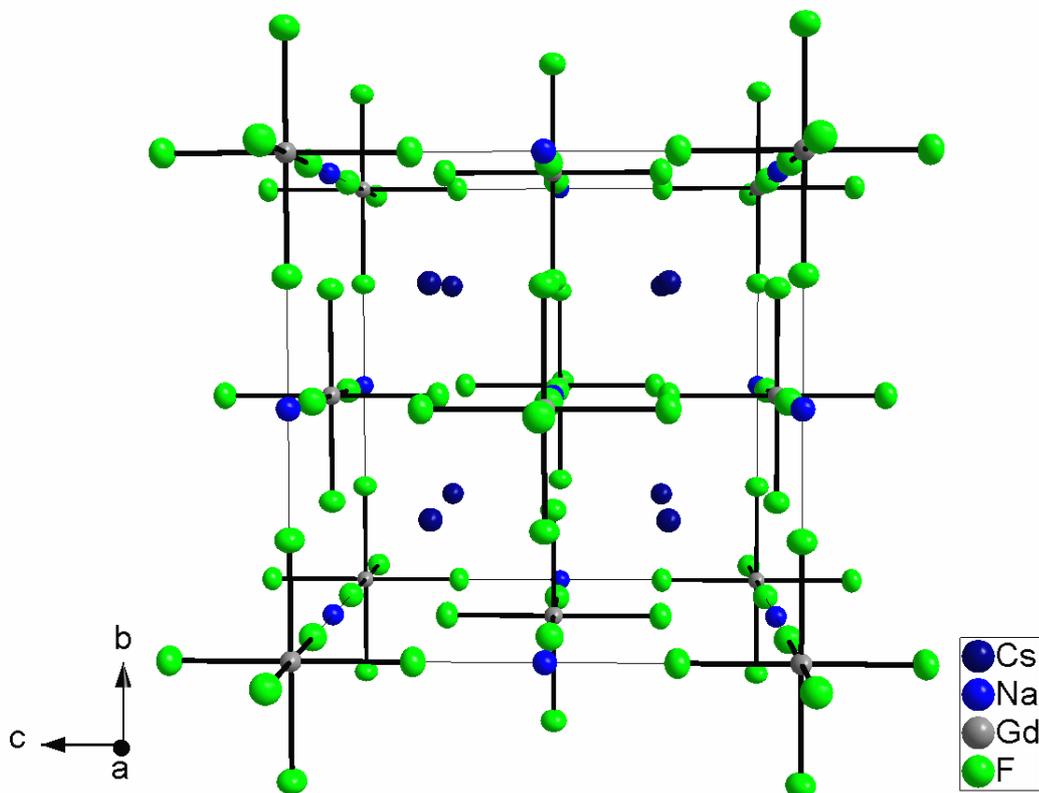


Abb. 4.6: Perspektivische Darstellung der Elementarzelle von  $\text{Cs}_2\text{NaGdF}_6$  mit den Schwingungsellipsoiden der Ionen.

Tab. 4.5: Kristallographische Daten von  $\text{Cs}_2\text{NaGdF}_6$  und ihre Bestimmung

Molmasse	560,06 g/mol
Gitterkonstante	$a = 912,5(2)$ pm
Molvolumen	$114,38(5)$ cm <sup>3</sup> /mol
Zahl der Formeleinheiten	4
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	Fm3m
Diffraktometer	Stoe IPDS I
Verwendete Strahlung	Mo-K $_{\alpha}$ (Graphit-Monochromator); $\lambda = 71,07$ pm
Messtemperatur	293 K
Messbereich	$7,74^{\circ} < 2\theta < 53,16^{\circ}$
Index-Bereich	$-11 \leq h \leq 10$ $-11 \leq k \leq 11$ $-11 \leq l \leq 11$
Drehwinkel; $\varphi$ -Inkrement	$0^{\circ} < \varphi < 200^{\circ}$ ; $2^{\circ}$
Anzahl der Bilder	100
Belichtungszeit	4 min
Detektorabstand	60 mm
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallgestalt-Optimierung
$\mu$	$18,261$ mm <sup>-1</sup>
Gemessene Reflexe	1659
Symmetrieunabhängige Reflexe,	64
davon mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	52
$R_{\text{int}}$	0,1049
Strukturbestimmung	SHELXS-97 und SHELXL-97
Streufaktoren	nach Intern. Tables, Vol. C
Goodness of fit	1,075
R1; wR2 ( $I_0 > 2\sigma(I_0)$ )	0,0189; 0,0394
R1; wR2 (alle Daten)	0,0249; 0,0400
Extinktionskoeffizient	0,0005(1)

Tab. 4.6: Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter für Cs<sub>2</sub>NaGdF<sub>6</sub>

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub> : [10 <sup>-1</sup> pm <sup>2</sup> ]
Cs	8c	1/4	1/4	1/4	23,4(6)
Na	4b	0	1/2	0	21(3)
Gd	4a	0	0	0	16,0(5)
F	24e	0	0,7592(6)	0	29(2)

$$U_{eq} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33}) \text{ [67]}$$

Tab. 4.7: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter [10<sup>-1</sup> pm<sup>2</sup>] für Cs<sub>2</sub>NaGdF<sub>6</sub>

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Cs	23,4(6)	23,4(6)	23,4(6)	0	0	0
Na	21(3)	21(3)	21(3)	0	0	0
Gd	16,0(5)	16,0(5)	16,0(5)	0	0	0
F	23(5)	32(3)	32(3)	0	0	0

$$U_{ij} = \exp[-2\pi^2(h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})] \text{ [68]}$$

Tab. 4.8: Ausgewählte Abstände [pm], Goldschmidt'scher Toleranzfaktor und Verhältnis der anisotropen Auslenkungsparameter für Cs<sub>2</sub>NaGdF<sub>6</sub>

Gd-F (6x)	Gd-Gd (12x)	Cs-F (12x)	Na-F (6x)	t'	U <sub>jj</sub> <sup>max</sup> /U <sub>jj</sub> <sup>min</sup>
219,8(6)	645,2(1)	322,72(8)	236,5(6)	0,983	1,4

#### 4.2.4 $\text{Cs}_2\text{KMF}_6$ ( $M = \text{Y}, \text{Gd}$ )

Den Kristallstrukturen von  $\text{Cs}_2\text{KYF}_6$  und  $\text{Cs}_2\text{KGdF}_6$  wird ein gemeinsames Kapitel gewidmet, da in der vorliegenden Arbeit insbesondere an  $\text{Pr}^{3+}$ -dotierten Proben dieser beiden Verbindungen vergleichende spektroskopische Messungen beschrieben werden (siehe Abschnitte 5.1.4 und 5.1.5). Dies bot sich an, weil beide Verbindungen sehr gut kristallisieren und sich lediglich durch das  $\text{SE}^{3+}$ -Ion unterscheiden. Anhand von Pulverdaten wurden bereits beide Strukturen von Hoppe et al. beschrieben [70], [71].

Die berechneten Goldschmidt'schen Toleranzfaktoren (für  $\text{Cs}_2\text{KYF}_6$ : 0,919; für  $\text{Cs}_2\text{KGdF}_6$ : 0,912) ließen auch hier praktisch ideale Elpasolith-Strukturen erwarten. Dies wurde experimentell bestätigt. Das Verhältnis von maximalem und minimalem anisotropen Auslenkungsparameter  $U_{jj}^{\text{max}}/U_{jj}^{\text{min}}$  ist jedoch im Falle von  $\text{Cs}_2\text{KGdF}_6$  etwa 2,5mal größer als das von  $\text{Cs}_2\text{KYF}_6$ . Als Folge davon weist die perspektivische Darstellung der Elementarzelle von  $\text{Cs}_2\text{KGdF}_6$  größere Schwingungsellipsoide um den Schwerpunkt der  $\text{F}^-$ -Ionen auf als die von  $\text{Cs}_2\text{KYF}_6$  (Abb. 4.7). Die  $[\text{GdF}_6]$ -Oktaeder sind in  $\text{Cs}_2\text{KGdF}_6$  also offensichtlich mehr aus der speziellen Lage ausgelenkt als die  $[\text{YF}_6]$ -Oktaeder in  $\text{Cs}_2\text{KYF}_6$ .

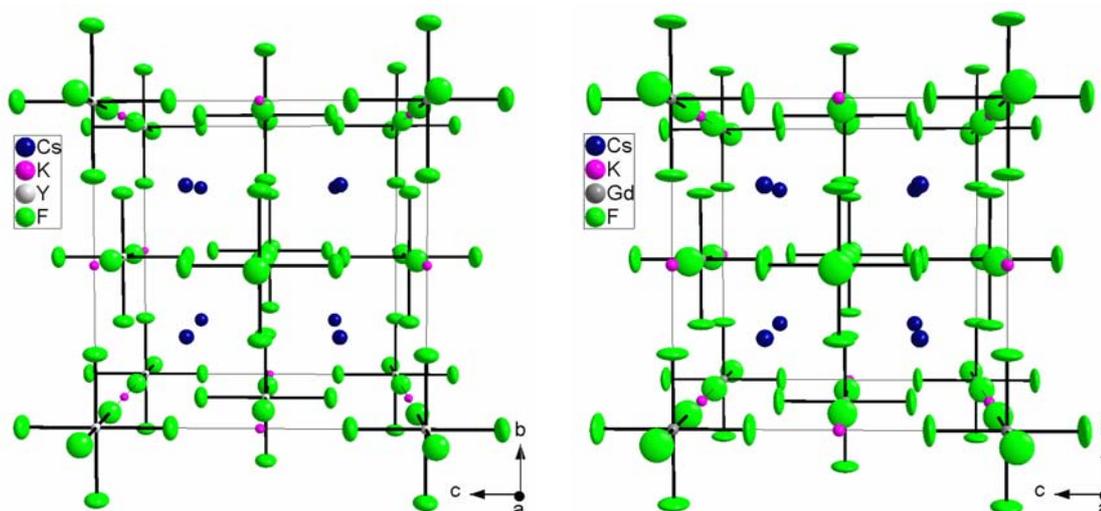


Abb. 4.7: Perspektivische Darstellungen der Elementarzellen von  $\text{Cs}_2\text{KYF}_6$  und  $\text{Cs}_2\text{KGdF}_6$  mit den Schwingungsellipsoiden der Ionen.

Tab. 4.9: Kristallographische Daten von Cs<sub>2</sub>KMF<sub>6</sub> (M = Y, Gd)

Verbindung	Cs <sub>2</sub> KYF <sub>6</sub>	Cs <sub>2</sub> KGdF <sub>6</sub>
Molmasse	507,83 g/mol	576,17 g/mol
Gitterkonstante	a = 945,5(3) pm	a = 956,9(2) pm
Molvolumen	127,26(6) cm <sup>3</sup> /mol	131,90(5) cm <sup>3</sup> /mol
Zahl der Formeleinheiten	4	
Kristallsystem	kubisch	
Raumgruppe	Fm3m	
Diffraktometer	Stoe IPDS I	
Verwendete Strahlung	Mo-K <sub>α</sub> (Graphit-Monochromator); λ = 71,07 pm	
Messtemperatur	293 K	
Messbereich	7,46° < 2θ < 53,62°	7,38° < 2θ < 51,94°
Index-Bereich	-12 ≤ h ≤ 12 -12 ≤ k ≤ 12 -12 ≤ l ≤ 12	-12 ≤ h ≤ 12 -12 ≤ k ≤ 12 -12 ≤ l ≤ 12
Drehwinkel; φ -Inkrement	0° < φ < 200°; 2°	0° < φ < 200°; 2°
Anzahl der Bilder	100	100
Belichtungszeit	5 min	4 min
Detektorabstand	60 mm	
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallgestalt- Optimierung	
μ	15,908 mm <sup>-1</sup>	15,436 mm <sup>-1</sup>
Gemessene Reflexe	1846	1982
Symmetrieunabhängige Reflexe,	71	67
davon mit I <sub>0</sub> > 2σ (I <sub>0</sub> )	56	63
R <sub>int</sub>	0,1468	0,0717
Strukturbestimmung	SHELXS-97 und SHELXL-97	SHELXS-86 und SHELXL-93
Streufaktoren	nach Intern. Tables, Vol. C	
Goodness of fit	1,003	1,025
R1; wR2 (I <sub>0</sub> > 2σ (I <sub>0</sub> ))	0,0228; 0,0431	0,0289; 0,0576
R1; wR2 (alle Daten)	0,0297; 0,0449	0,0296; 0,0595
Extinktionskoeffizient	0,0008(2)	0,0000(2)

Tab. 4.10: Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter für Cs<sub>2</sub>KYF<sub>6</sub>

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub> [10 <sup>-1</sup> pm <sup>2</sup> ]
Cs	8c	1/4	1/4	1/4	24,6(6)
K	4b	0	1/2	0	9(1)
Y	4a	0	0	0	9,0(8)
F	24e	0	0,772(1)	0	45(2)

$$U_{eq} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33}) \text{ [67]}$$

Tab. 4.11: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter [10<sup>-1</sup> pm<sup>2</sup>] für Cs<sub>2</sub>KYF<sub>6</sub>

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Cs	24,6(6)	24,6(6)	24,6(6)	0	0	0
K	9(1)	9(1)	9(1)	0	0	0
Y	9,0(8)	9,0(8)	9,0(8)	0	0	0
F	56(3)	56(3)	22(5)	0	0	0

$$U_{ij} = \exp[-2\pi^2(h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})] \text{ [68]}$$

Tab. 4.12: Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter für Cs<sub>2</sub>KGdF<sub>6</sub>

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub> [10 <sup>-1</sup> pm <sup>2</sup> ]
Cs	8c	1/4	1/4	1/4	32,3(6)
K	4b	0	1/2	0	15(1)
Gd	4a	0	0	0	12,9(5)
F	24e	0	0,2301(6)	0	67(2)

$$U_{eq} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33}) \text{ [67]}$$

Tab. 4.13: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter [10<sup>-1</sup> pm<sup>2</sup>] für Cs<sub>2</sub>KGdF<sub>6</sub>

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Cs	32,3(6)	32,3(6)	32,3(6)	0	0	0
K	15(1)	15(1)	15(1)	0	0	0
Gd	12,9(5)	12,9(5)	12,9(5)	0	0	0
F	93(3)	15(3)	93(3)	0	0	0

$$U_{ij} = \exp[-2\pi^2(h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})] \text{ [68]}$$

Tab. 4.14: Ausgewählte Abstände [pm], Goldschmidt'scher Toleranzfaktor und Verhältnis der anisotropen Auslenkungsparameter für Cs<sub>2</sub>KMF<sub>6</sub> (M = Y, Gd)

M	M-F (6x)	M-M (12x)	Cs-F (12x)	K-F (6x)	t'	U <sub>jj</sub> <sup>max</sup> /U <sub>jj</sub> <sup>min</sup>
Y	215,5(8)	668,6(2)	335,0(1)	257,2(8)	0,919	2,5
Gd	220,2(6)	676,6(1)	338,9(2)	258,3(6)	0,912	6,3

#### 4.2.5 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die Einkristallstrukturen von den folgenden vier Verbindungen des Typs A<sub>2</sub>B<sup>I</sup>M<sup>III</sup>F<sub>6</sub> aufgeklärt: K<sub>2</sub>NaYF<sub>6</sub>, Cs<sub>2</sub>NaGdF<sub>6</sub>, Cs<sub>2</sub>KYF<sub>6</sub> und Cs<sub>2</sub>KGdF<sub>6</sub>. Aufgrund des berechneten Goldschmidt'schen Toleranzfaktors und der für die F<sup>-</sup>-Ionen experimentell gefundenen anisotropen Auslenkungsparameter kann festgestellt werden, dass Cs<sub>2</sub>NaGdF<sub>6</sub> in idealer Elpasolith-Struktur kristallisiert. Cs<sub>2</sub>KYF<sub>6</sub> und Cs<sub>2</sub>KGdF<sub>6</sub> zeigen geringfügige Abweichungen, was sich beim Vergleich mit Cs<sub>2</sub>NaGdF<sub>6</sub> auch in kleineren M<sup>III</sup>-F-Abständen äußert (Tab. 4.15). Bei K<sub>2</sub>NaYF<sub>6</sub> deuten die bei der Einkristallstrukturanalyse erhaltenen Werte auf so große Verzerrungen des Gitters hin, dass angenommen werden kann, dass die Verbindung in einer Überstruktur des Elpasolith-Typs kristallisiert. Letztere konnte jedoch nicht gefunden werden. Dies gilt auch für die Verbindungen Na<sub>3</sub>InF<sub>6</sub> und K<sub>3</sub>InF<sub>6</sub>, die erst im Abschnitt 4.3.3 präsentiert werden, aber aus Gründen der Vollständigkeit bereits an dieser Stelle in Tab. 4.15 mit aufgeführt sind.

Tab. 4.15: Dargestellte Verbindungen des Elpasolith-Typs mit Angabe ihrer Gitterkonstanten, internuklearen Abstände, Goldschmidt'schen Toleranzfaktoren und den Verhältnissen der anisotropen Auslenkungsparameter

Verbindung	a [pm]	d(M <sup>III</sup> -F) [pm]	d(M <sup>III</sup> -M <sup>III</sup> ) [pm]	t'	U <sub>jj</sub> <sup>max</sup> /U <sub>jj</sub> <sup>min</sup>
K <sub>2</sub> NaYF <sub>6</sub>	874,4(2)	211(1)	618,3(1)	0,905	14,7
Cs <sub>2</sub> NaGdF <sub>6</sub>	912,5(2)	219,8(6)	645,2(1)	0,983	1,4
Cs <sub>2</sub> KYF <sub>6</sub>	945,5(3)	215,5(8)	668,6(2)	0,919	2,5
Cs <sub>2</sub> KGdF <sub>6</sub>	956,9(2)	220,2(6)	676,6(1)	0,912	6,2
Na <sub>3</sub> InF <sub>6</sub>	825,3(2)	180(4)	583,6(1)	0,859	9,2
K <sub>3</sub> InF <sub>6</sub>	891,7(2)	183(3)	630,5(1)	0,856	9,4

### 4.3 Ternäre Fluoride mit Alkali- und Erkaliumionen

#### 4.3.1 Einleitung

Eine umfassende Zusammenstellung von einfachen und komplexen Selten-Erd(III)-Halogeniden wurde von Meyer und Wickleder vorgenommen [72].

Für die Phasen  $AMF_4$ ,  $A_2MF_5$ ,  $A_3MF_6$ ,  $AM_2F_7$  und  $AM_3F_{10}$  ternärer Fluoride mit einwertigen Kationen (allgemeine Summenformel  $A_x^I M_y^{III} F_{3y+x}$ ) sind die am häufigsten auftauchenden Strukturtypen in Tab. 4.16 aufgelistet. Li-Verbindungen kristallisieren fast ausschließlich im Anti-Scheelit-Typ, während die Tendenz,  $SEF_3$ -reiche Phasen zu bilden, nur bei den drei schwersten Alkaliionen vorhanden ist. Ansonsten kristallisieren die Alkali-Selten-Erd(III)-Fluoride besonders häufig in einer Additions-Substitutionsvariante des  $UCl_3$ -Typs, im  $CaF_2$ -Typ bzw. Überstrukturen desselben sowie im Kryolith- bzw. (verzerrten) Elpasolith-Typ. Die  $A_2MF_5$ -Phase tritt nur bei K- und Rb-Verbindungen auf.

Tab. 4.16: Auflistung der wichtigsten Strukturtypen von ternären Alkali-Selten-Erd(III)-Fluoriden für die Phasen  $AMF_4$ ,  $A_2MF_5$ ,  $A_3MF_6$ ,  $AM_2F_7$  und  $AM_3F_{10}$

Phase	Li	Na	K	Rb	Cs
$AMF_4$	Anti-Scheelit-Typ	$Na_{1,5}M_{1,5}F_6$ CaF <sub>2</sub> -Typ	$K_{1,5}M_{1,5}F_6$ CaF <sub>2</sub> -Typ	CaF <sub>2</sub> - Überstruktur	CaF <sub>2</sub> - Überstruktur
$A_2MF_5$	---	---	$K_2MF_5$	$K_2MF_5$	---
$A_3MF_6$	$Li_3ScF_6$	$Na_3ScF_6$	Kryolith, (verz.) Elpa- solith	(verz.) El- pasolith	verz. Elpa- solith
$AM_2F_7$	---	---	$KM_2F_7$	$RbM_2F_7$	$CsM_2F_7$
$AM_3F_{10}$	---	---	$KM_3F_{10}$	$RbM_3F_{10}$	$CsM_3F_{10}$

Die Strukturen der ternären Erdalkali-Selten-Erd(III)-Fluoride wurden bisher viel weniger untersucht als die der Alkali-Selten-Erd(III)-Fluoride. Häufig kristallisieren sie in (teilweise fehlbesetzten) Fluorit-Überstrukturen, die beachtliche Phasenbreiten aufweisen können.

### 4.3.2 $\text{Li}_3\text{InF}_6$

Im System  $\text{LiF}/\text{InF}_3$  war bisher nur eine orthorhombisch kristallisierende Verbindung der Zusammensetzung  $\text{LiInF}_4$  bekannt [73]. Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierte Verbindung  $\text{Li}_3\text{InF}_6$  kristallisiert ebenfalls orthorhombisch (Raumgruppe  $Pnma$ ). Eine isotype Verbindung der Zusammensetzung  $\text{Li}_3\text{YbCl}_6$  wurde 1992 von Bohnsack et. al. beschrieben [74]. Die kristallographischen Daten sowie ihre Bestimmung sind in Tab. 4.17 angegeben.

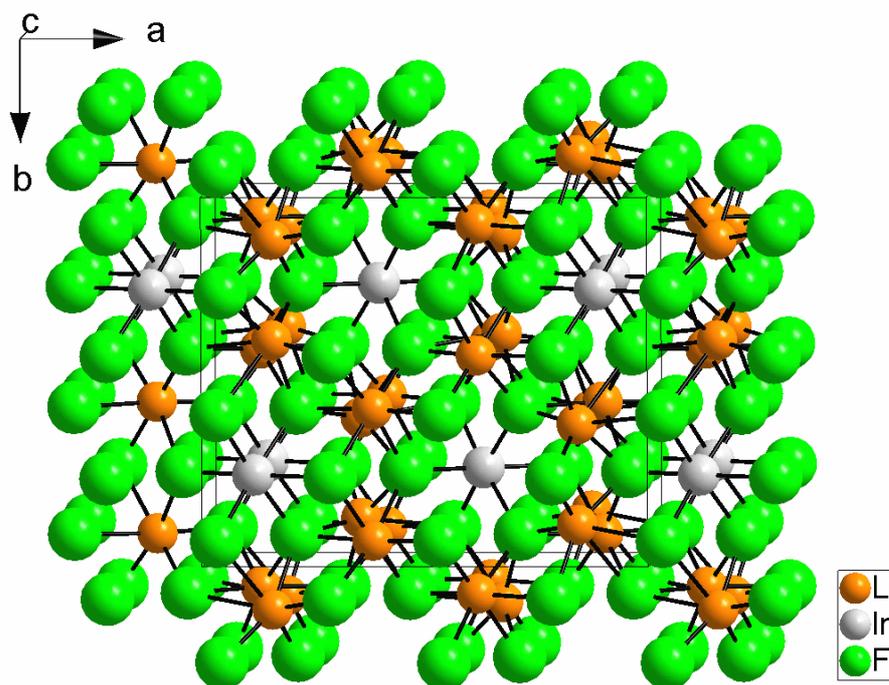


Abb. 4.8: Perspektivische Darstellung der Elementarzelle von  $\text{Li}_3\text{InF}_6$ .

In der Struktur von  $\text{Li}_3\text{InF}_6$  liegt eine hexagonal-dichteste Kugelpackung von  $\text{F}^-$ -Ionen vor, deren Oktaederlücken zum Teil aufgefüllt sind (Abb. 4.8). Es lassen sich drei Oktaederstränge entlang  $[001]$  unterscheiden: Die ersten beiden Stränge sind zueinander parallel  $[001]$  um jeweils  $\frac{1}{2}c$  verschoben und weisen eine geordnete Besetzung von jeder zweiten Oktaederlücke mit  $\text{In}^{3+}$ -Ionen auf. Im dritten Oktaederstrang befinden sich die  $\text{Li}^+$ -Ionen, die abwechselnd die Lücken voll (Li1) und zur Hälfte (Li2) besetzen. Beide Arten von  $\text{Li}^+$ -Ionen sind in der Ebene (001) stark aus ihren Polyederzentren in Richtung der benachbarten Oktaederlücken ausgelenkt. Dafür spricht auch, dass sich für diese  $\text{Li}^+$ -Ionen keine anisotropen Auslenkungsparameter verfeinern ließen (Tab. 4.18). Verbindungen dieser Art zeigen in der Regel eine gute  $\text{Li}^+$ -Ionen-Leitfähigkeit,

dungen dieser Art zeigen in der Regel eine gute  $\text{Li}^+$ -Ionen-Leitfähigkeit, wie es für die entsprechenden höheren Halogenide untersucht wurde [74]. Aufgrund der speziellen Zielsetzung dieser Arbeit wurden von Ionen-Leitfähigkeitsmessungen an  $\text{Li}_3\text{InF}_6$  jedoch abgesehen.

Wie bereits erwähnt sind die  $\text{In}^{3+}$ -Ionen in  $\text{Li}_3\text{InF}_6$  von sechs  $\text{F}^-$ -Ionen in Form eines leicht verzerrten Oktaeders umgeben (Abb. 4.9, Tab. 4.20). Die Abstände betragen im Mittel etwa 208 pm (Tab. 4.20) und liegen damit im erwarteten Bereich.

Die  $\text{In}^{3+}$ -Ionen bilden für sich betrachtet gewellte Schichtstrukturen entlang [010] aus (Abb. 4.9). Innerhalb einer Schicht sind einem  $\text{In}^{3+}$ -Ion vier weitere  $\text{In}^{3+}$ -Ionen im Abstand von 481,8 bzw. 498,2 pm benachbart. Darüber hinaus liegen vier  $\text{In}^{3+}$ -Ionen in der darüber und darunter liegenden Schicht in Abständen von durchschnittlich ca. 572 pm (Tab. 4.20). In Energie-Transfer-Prozessen werden also vor allem Nachbarn der gleichen Schicht eine Rolle spielen.

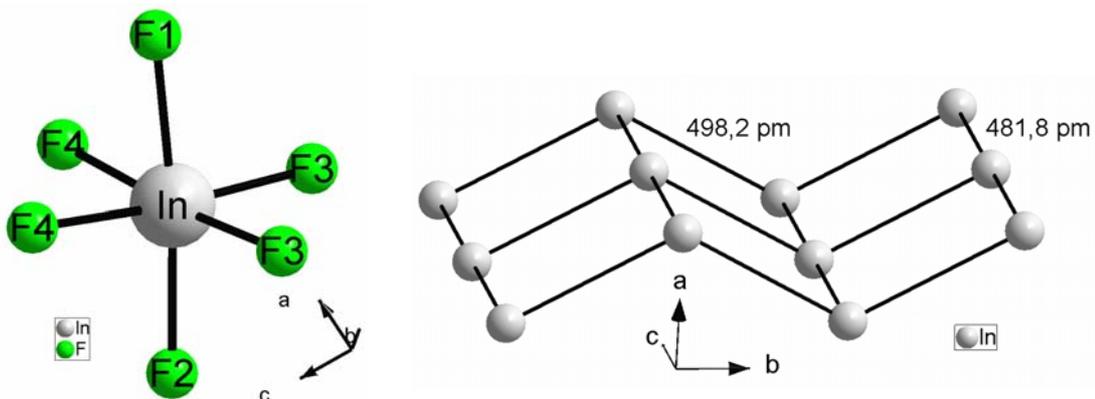


Abb. 4.9:  $\text{InF}_6$ -Baueinheit und gewellte Schichten aus  $\text{In}^{3+}$ -Ionen in  $\text{Li}_3\text{InF}_6$ .

Tab. 4.17: Kristallographische Daten von  $\text{Li}_3\text{InF}_6$  und ihre Bestimmung

Molmasse	249,64 g/mol
Gitterkonstanten	a = 1040,9(2) pm b = 870,8(1) pm c = 481,8(1) pm
Molvolumen	65,76(2) cm <sup>3</sup> /mol
Zahl der Formeleinheiten	4
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pnma
Diffraktometer	Stoe IPDS I
Verwendete Strahlung	Mo-K <sub>α</sub> (Graphit-Monochromator); λ = 71,07 pm
Messtemperatur	293 K
Messbereich	7,84° < 2θ < 52,00°
Index-Bereich	-12 ≤ h ≤ 12 -10 ≤ k ≤ 10 -5 ≤ l ≤ 5
Drehwinkel; φ -Inkrement	0° < φ < 250°; 2°
Anzahl der Bilder	125
Belichtungszeit	5 min
Detektorabstand	60 mm
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallgestalt-Optimierung
μ	5,445 mm <sup>-1</sup>
Gemessene Reflexe	3524
Symmetrieunabhängige Reflexe,	457
davon mit I <sub>0</sub> > 2σ (I <sub>0</sub> )	403
R <sub>int</sub>	0,0603
Strukturbestimmung	SHELXS-86 und SHELXL-93
Streufaktoren	nach Intern. Tables, Vol. C
Goodness of fit	1,136
R1; wR2 (I <sub>0</sub> > 2σ (I <sub>0</sub> ))	0,0400; 0,1031
R1; wR2 (alle Daten)	0,0438; 0,1048
Extinktionskoeffizient	0,001(2)

Tab. 4.18: Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter für  $\text{Li}_3\text{InF}_6$ 

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}} [10^{-1} \text{ pm}^2]$
Li1	8d	0,884(2)	0,572(3)	0,508(4)	46(5)**
Li2*	8d	0,842(3)	0,614(3)	0,011(6)	21(6)**
In	4c	0,11622(6)	3/4	0,9884(1)	9,1(3)
F1	4c	0,2950(6)	3/4	0,790(1)	13(1)
F2	4c	0,9493(6)	3/4	0,221(2)	15(1)
F3	8d	0,0416(5)	0,5799(6)	0,736(1)	21(1)
F4	8d	0,2055(4)	0,5785(5)	0,222(1)	18(1)

$$U_{\text{eq}} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33}) \text{ [67]}$$

\* Lage halbbesetzt

\*\* Isotrope Temperaturfaktoren

Tab. 4.19: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter [ $10^{-1} \text{ pm}^2$ ] für  $\text{Li}_3\text{InF}_6$ 

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
In	5,9(5)	6,0(4)	15,5(5)	0	-0,8(3)	0
F1	10(3)	12(3)	16(3)	0	2(3)	0
F2	12(3)	15(3)	18(3)	0	0(3)	0
F3	27(3)	18(2)	18(2)	-5(2)	-2(2)	-1,1(2)
F4	16(2)	17(2)	20(2)	3(2)	-3(2)	2(2)

$$U_{ij} = \exp[-2\pi^2(h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})] \text{ [68]}$$

Tab. 4.20: Ausgewählte internukleare Abstände und Winkel in  $\text{Li}_3\text{InF}_6$ 

In-F1	209,3(7) pm	F3-In-F4 (2x)	174,4 °
In-F2	206,7(7) pm	F1-In-F2 (2x)	175,1 °
In-F3 (2x)	206,7(5) pm		
In-F4 (2x)	208,8(6) pm		
(In-In) <sub>1</sub> (2x)	481,8 pm		
(In-In) <sub>2</sub> (2x)	498,2 pm		
(In-In) <sub>3</sub> (2x)	568,9 pm		
(In-In) <sub>4</sub> (4x)	570,3 pm		
(In-In) <sub>5</sub> (2x)	578,3 pm		

### 4.3.3 $M_3\text{InF}_6$ ( $M = \text{Na}, \text{K}$ )

Die Strukturen von  $\text{Na}_3\text{InF}_6$  und  $\text{K}_3\text{InF}_6$  erwiesen sich als isotyp und werden darum in diesem Abschnitt gemeinsam beschrieben. Die Einkristallstrukturanalyse ergab, dass die Verbindungen im Elpasolith-Typ kristallisieren (Abb. 4.1). Für  $\text{K}_3\text{InF}_6$  wurde bereits 1957 anhand von Pulverdaten eine Elpasolith-Überstruktur publiziert [61]. Die dort beschriebene Elementarzelle besitzt eine Gitterkonstante, die ungefähr doppelt so groß ist, wie die während dieser Arbeit gefundene.

Eine ausführliche Beschreibung der Elpasolith-Struktur ist bereits im Abschnitt 4.2.1 erfolgt. Dabei wurde auch erwähnt, dass sich Strukturen von Verbindungen des Typs  $A_3M^{\text{III}}\text{F}_6$  zwar oft von der Elpasolith-Struktur ableiten lassen, aber im Vergleich zu dieser meist erhebliche Verzerrungen aufweisen. Dies liegt daran, dass die beiden kristallographischen Lagen der einwertigen Kationen in der Elpasolith-Struktur von unterschiedlich vielen  $\text{F}^-$ -Ionen koordiniert werden. Existiert nur eine Art von einwertigen Kationen, ist eine solche Diskrepanz in den Koordinationszahlen energetisch ungünstig, und wird durch Verkippen der  $[\text{M}^{\text{III}}\text{F}_6]$ -Oktaeder ausgeglichen. Beispielsweise kann man das monokline Kryolith-Gitter, in dem drei gleiche einwertige Kationen vorliegen, als deformierte Elpasolith-Struktur beschreiben (siehe Abb. 4.5 im Abschnitt 4.2.2).

Auch bei den Verbindungen  $\text{Na}_3\text{InF}_6$  und  $\text{K}_3\text{InF}_6$  kann man Abweichungen von der idealen Elpasolith-Struktur annehmen. Die großen anisotropen Auslenkungsparameter der  $\text{F}^-$ -Ionen in zwei Raumrichtungen (Tab. 4.23) mit den daraus resultierenden scheibenförmigen Schwingungsellipsoiden (Abb. 4.10) deuten auf gegeneinander verdrehte  $[\text{InF}_6]$ -Oktaeder hin. Die  $\text{M}^{\text{III}}\text{-F}$ -Abstände sind mit 180 bzw. 183 pm viel kleiner als erwartet; in  $\text{Li}_3\text{InF}_6$  betragen sie ca. 208 pm (Tab. 4.20). Es kann daher auf eine Fehlordnung der  $[\text{InF}_6]$ -Oktaeder in beiden Verbindungen geschlossen werden, die sich jedoch röntgenographisch anhand der vorliegenden Daten nicht auflösen lässt.

Die Abstände eines  $\text{In}^{3+}$ -Ions zu den zwölf nächsten  $\text{In}^{3+}$ -Ionen beträgt im Fall von  $\text{Na}_3\text{InF}_6$  583,6(1) und bei  $\text{K}_3\text{InF}_6$  630,5(1) pm (Tab. 4.26). Die große Diskrepanz zwischen den Raumkomponenten der anisotropen Auslenkungspara-

meter der  $F^-$ -Ionen wurde in Tab. 4.26 durch wie im Abschnitt 4.2 durch das Verhältnis  $U_{jj}^{\max}/U_{jj}^{\min}$  ausgedrückt.

Die für  $Na_3InF_6$  und  $K_3InF_6$  berechneten Goldschmidt'schen Toleranzfaktoren liegen unter 0,86 (Tab. 4.26), was ein weiteres Indiz für ein Abweichen von der idealen Elpasolith-Struktur ist. Da aber bei beiden Verbindungen trotzdem eine kubische Elementarzelle vorzuliegen scheint, was sich auch aus Betrachtungen der Kristalle unter einem Polarisationsmikroskops folgern ließ, wäre eine andere Möglichkeit, dass die Kristallstrukturen als Überstrukturen des Elpasolith-Typs beschrieben werden können, in der die  $[InF_6]$ -Oktaeder (wie im Falle der 1957 für  $K_3InF_6$  publizierten Struktur) gesetzmäßig verkippt sind. Während dieser Arbeit wurden jedoch weder bei der röntgenographischen Untersuchung des  $Na_3InF_6$ -Kristalls noch bei der des  $K_3InF_6$ -Kristalls Überstrukturreflexe beobachtet.

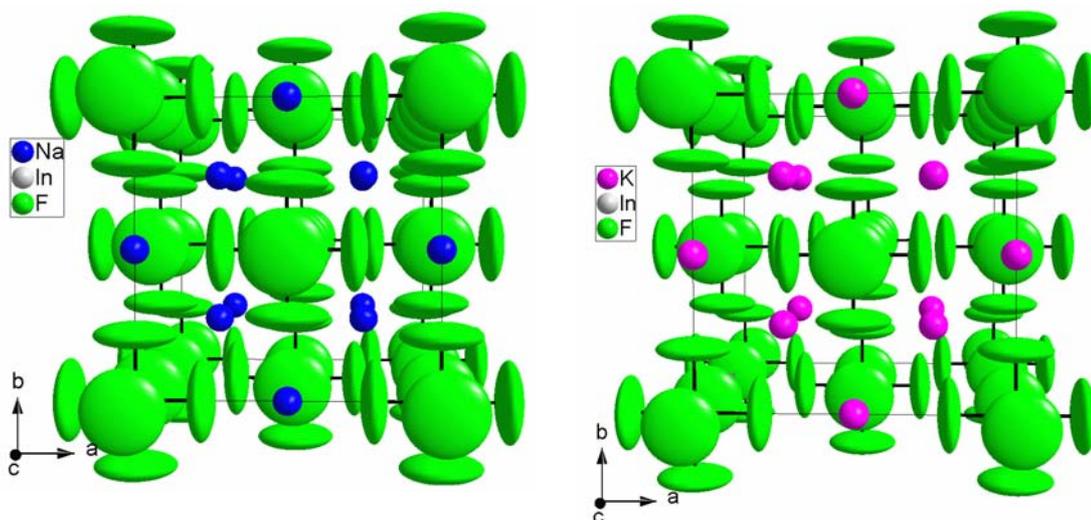


Abb. 4.10: Perspektivische Darstellung der Elementarzellen von  $Na_3InF_6$  und  $K_3InF_6$  mit den Schwingungsellipsoiden der Ionen.

Tab. 4.21: Kristallographische Daten von  $M_3\text{InF}_6$  (M = Na, K) und ihre Bestimmung

Verbindung	$\text{Na}_3\text{InF}_6$	$\text{K}_3\text{InF}_6$
Molmasse	297,79 g/mol	346,12 g/mol
Gitterkonstante	$a = 825,3(2)$ pm	$a = 891,7(2)$ pm
Molvolumen	$84,63(3)$ cm <sup>3</sup> /mol	$106,73(3)$ cm <sup>3</sup> /mol
Zahl der Formeleinheiten		4
Kristallsystem		kubisch
Raumgruppe		Fm3m
Diffraktometer		Stoe IPDS II
Verwendete Strahlung	Mo-K $_{\alpha}$ (Graphit-Monochromator); $\lambda = 71,07$ pm	
Messtemperatur	293 K	
Messbereich	$8,56^\circ < 2\theta < 51,02^\circ$	$7,92^\circ < 2\theta < 48,94^\circ$
Index-Bereich	$-13 \leq h \leq 11$ $-13 \leq k \leq 13$ $-12 \leq l \leq 11$	$-10 \leq h \leq 10$ $-10 \leq k \leq 10$ $-10 \leq l \leq 10$
Drehwinkel; $\varphi$ -Inkrem.	$0^\circ < \omega < 180^\circ$ ; $2^\circ$ ; $\varphi = 0^\circ$ $0^\circ < \omega < 102^\circ$ ; $3^\circ$ ; $\varphi = 45^\circ$	$0^\circ < \omega < 180^\circ$ ; $2^\circ$ ; $\varphi = 0^\circ$ $0^\circ < \omega < 180^\circ$ ; $3^\circ$ ; $\varphi = 45^\circ$ $0^\circ < \omega < 180^\circ$ ; $3^\circ$ ; $\varphi = 90^\circ$ $0^\circ < \omega < 90^\circ$ ; $3^\circ$ ; $\varphi = 135^\circ$
Anzahl der Bilder	124	240
Belichtungszeit	2 min	2 min
Detektorabstand	60 mm	
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallgestalt-Optimierung	
$\mu$	$4,118$ mm <sup>-1</sup>	$5,129$ mm <sup>-1</sup>
Gemessene Reflexe	1500	4068
Symmetrieunabh. Reflexe,	46	56
davon mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	46	56
$R_{\text{int}}$	0,1351	0,2853
Strukturbestimmung	SHELXS-86 und SHELXL-93	
Streufaktoren	nach Intern. Tables, Vol. C	
Goodness of fit	1,001	1,093
R1; wR2 ( $I_0 > 2\sigma(I_0)$ )	0,0461; 0,1061	0,0518; 0,1217
R1; wR2 (alle Daten)	0,0461; 0,1061	0,0518; 0,1217
Extinktionskoeffizient	0,03(1)	0,03(1)

Tab. 4.22: Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter für Na<sub>3</sub>InF<sub>6</sub>

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub> [10 <sup>-1</sup> pm <sup>2</sup> ]
Na1	8c	1/4	1/4	1/4	70(6)
Na2	4b	0	1/2	0	68(8)
In	4a	0	0	0	17(2)
F	24e	0	0,218(5)	0	390(4)

$$U_{eq} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33}) \text{ [67]}$$

Tab. 4.23: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter [10<sup>-1</sup> pm<sup>2</sup>] für Na<sub>3</sub>InF<sub>6</sub>

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
Na1	70(6)	70(6)	70(6)	0	0	0
Na2	68(8)	68(8)	68(8)	0	0	0
In	17(2)	17(2)	17(2)	0	0	0
F	60(2)	550(6)	550(6)	0	0	0

$$U_{ij} = \exp[-2\pi^2(h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})] \text{ [68]}$$

Tab. 4.24: Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter für K<sub>3</sub>InF<sub>6</sub>

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub> [10 <sup>-1</sup> pm <sup>2</sup> ]
K1	8c	1/4	1/4	1/4	81(4)
K2	4b	0	1/2	0	78(5)
In	4a	0	0	0	23(2)
F	24e	0,205(4)	0	0	330(20)

$$U_{eq} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33}) \text{ [67]}$$

Tab. 4.25: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter [10<sup>-1</sup> pm<sup>2</sup>] für K<sub>3</sub>InF<sub>6</sub>

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
K1	81(4)	81(4)	81(4)	0	0	0
K2	78(5)	78(5)	78(5)	0	0	0
In	23(2)	23(2)	23(2)	0	0	0
F	50(10)	470(40)	470(40)	0	0	0

$$U_{ij} = \exp[-2\pi^2(h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})] \text{ [68]}$$

Tab. 4.26: Ausgewählte Abstände [pm], Goldschmidt'scher Toleranzfaktor und Verhältnis der anisotropen Auslenkungsparameter für  $A_3\text{InF}_6$  (A = Na, K)

A	In-F (6x)	In-In (12x)	$A_1^I$ -F	$A_2^I$ -F	$t'$	$U_{jj}^{\max}/U_{jj}^{\min}$
Na	180(4)	583,6(1)	293(5)	233(4)	0,859	9,2
K	183(3)	630,5(1)	317,8(4)	263(3)	0,856	9,4

#### 4.3.4 LiGdF<sub>4</sub>

Die Struktur von LiGdF<sub>4</sub> wurde bereits durch Pulvermethoden aufgeklärt [75]; Einkristalldaten wurden bisher aber noch nicht publiziert. Durch den Nachweis von *Quantum Cutting* in LiGdF<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> und LiGdF<sub>4</sub>:Tb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup> ist die Verbindung in der letzten Zeit in den Mittelpunkt des Interesses gerückt [18], [26].

LiGdF<sub>4</sub> kristallisiert im so genannten Anti-Scheelit-Typ, in welchem das an erster Stelle genannte Kation vierfach und das zweite Kation achtfach von den Anionen koordiniert wird ( $\text{Gd}^{[8]}\text{Li}^{[4]}\text{F}_4 \approx \text{Ca}^{[8]}\text{W}^{[4]}\text{O}_4$ ).

In LiGdF<sub>4</sub> sind die Gd<sup>3+</sup>-Ionen von den F<sup>-</sup>-Ionen in Form eines Dodekaeders, also zwei ineinander gestellten Tetraedern, umgeben. Jedes dieser [GdF<sub>8</sub>]-Polyeder ist über vier Kanten mit je einem anderen verknüpft, so dass ein [GdF<sub>8</sub>]-Polyeder quasi-tetraedrisch von vier anderen umgeben ist. Die Li<sup>+</sup>-Ionen sind ideal tetraedrisch von vier F<sup>-</sup>-Ionen umgeben, von denen jedes zu einem anderen [GdF<sub>8</sub>]-Polyeder gehört. Die [LiF<sub>4</sub>]-Polyeder sind also nicht miteinander verknüpft, sondern liegen isoliert zwischen den [GdF<sub>8</sub>]-Polyedern (Abb. 4.11) vor.

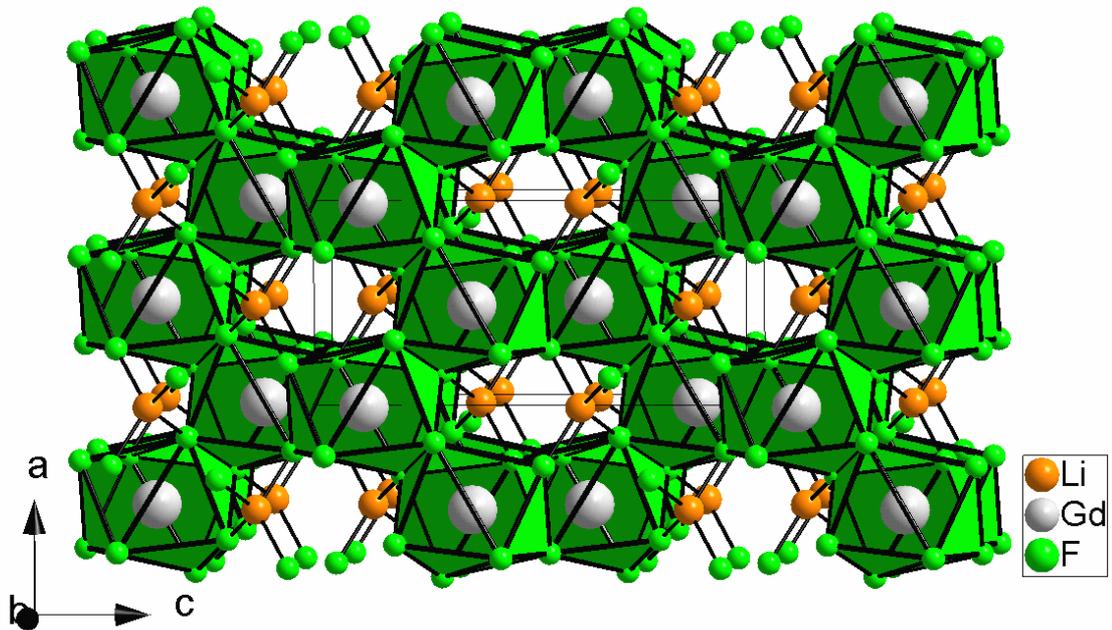


Abb. 4.11: Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von  $\text{LiGdF}_4$ .

In  $\text{LiGdF}_4$  findet man vier kurze (229,5 pm) und vier etwas längere (236,7 pm) Gd-F-Abstände. Jedes  $\text{Gd}^{3+}$ -Ion ist von vier anderen  $\text{Gd}^{3+}$ -Ionen ideal tetraedrisch in einem Abstand von nur 380 pm umgeben (Abb. 4.5, Tab. 4.30). Dieser Abstand ist, verglichen mit den Gd-Gd-Abständen in den bereits vorgestellten Verbindungen des Elpasolith-Typs (Abschnitt 4.2), sehr kurz.

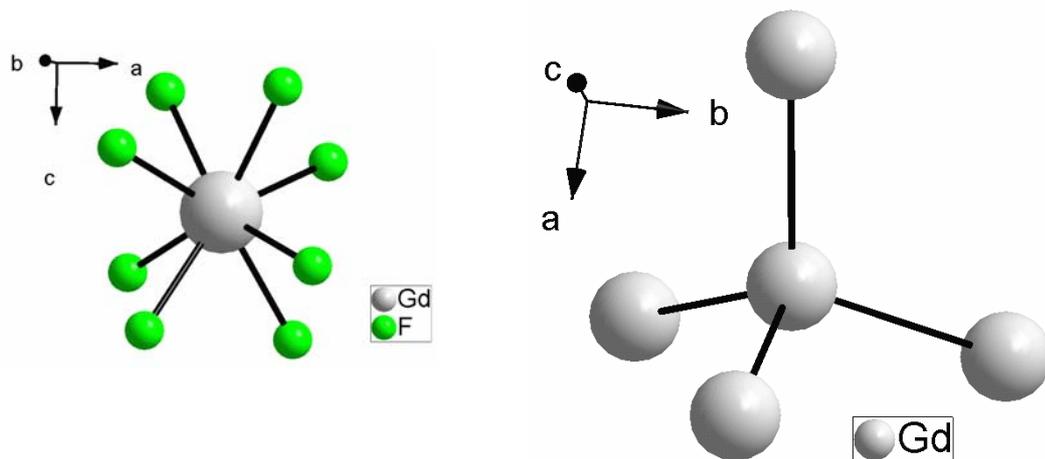


Abb. 4.12: Darstellung der  $[\text{GdF}_8]$ - und  $[\text{GdGd}_4]$ -Polyeder in  $\text{LiGdF}_4$ .

Tab. 4.27: Kristallographische Daten von LiGdF<sub>4</sub> und ihre Bestimmung

Molmasse	240,19 g/mol
Gitterkonstanten	a = 523,5(1) pm c = 1103,7(3) pm
Molvolumen	45,53(2) cm <sup>3</sup> /mol
Zahl der Formeleinheiten	4
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	I4 <sub>1</sub> /a
Diffraktometer	Stoe IPDS I
Verwendete Strahlung	Mo-K <sub>α</sub> (Graphit-Monochromator); λ = 71,07 pm
Messtemperatur	293 K
Messbereich	8,62° < 2θ < 51,68°
Index-Bereich	-6 ≤ h ≤ 6 -6 ≤ k ≤ 6 -14 ≤ l ≤ 14
Drehwinkel; φ -Inkrement	0° < φ < 220°; 2°
Anzahl der Bilder	110
Belichtungszeit	4 min
Detektorabstand	60 mm
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallgestalt-Optimierung
μ	20,867 mm <sup>-1</sup>
Gemessene Reflexe	1257
Symmetrieunabhängige Reflexe,	150
davon mit I <sub>0</sub> > 2σ (I <sub>0</sub> )	147
R <sub>int</sub>	0,1174
Strukturbestimmung	SHELXS-86 und SHELXL-93
Streufaktoren	nach Intern. Tables, Vol. C
Goodness of fit	0,998
R1; wR2 (I <sub>0</sub> > 2σ (I <sub>0</sub> ))	0,0230; 0,0637
R1; wR2 (alle Daten)	0,0236; 0,0651
Extinktionskoeffizient	0,0325(4)

Tab. 4.28: Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter für LiGdF<sub>4</sub>

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub> [10 <sup>-1</sup> pm <sup>2</sup> ]
Li	4b	1/2	1/4	7/8	9(7)
Gd	4a	0	1/4	1/8	8,9(6)
F	16f	0,7787(6)	0,5896(5)	0,0458(3)	12,8(9)

$$U_{eq} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33}) \text{ [67]}$$

Tab. 4.29: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter [10<sup>-1</sup> pm<sup>2</sup>] für LiGdF<sub>4</sub>

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Li	3(8)	3(8)	20(2)	0	0	0
Gd	10,0(6)	10,0(6)	11(2)	0	0	0
F	19(2)	9(1)	11(2)	4(1)	7(1)	2(1)

$$U_{ij} = \exp[-2\pi^2(h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})] \text{ [68]}$$

Tab. 4.30: Abstände [pm] in LiGdF<sub>4</sub>

Gd-F (4x)	229,5(3)	Li-F (4x)	189,6(3)
Gd-F (4x)	236,7(3)	Gd-Gd (4x)	380,3

### 4.3.5 NaGdF<sub>4</sub> (Na<sub>1,5</sub>Gd<sub>1,5</sub>F<sub>6</sub>)

Neben der im kubischen Flussspat-Typ kristallisierenden  $\alpha$ -Phase von NaGdF<sub>4</sub> ist auch die hexagonal-primitiv kristallisierende  $\beta$ -Phase mit 1,5 Formeleinheiten pro Elementarzelle anhand ihrer Pulverdaten seit 1965 bekannt [75]. Ebenfalls 1965 wurde die isotype Einkristallstruktur von NaNdF<sub>4</sub> (Na<sub>1,5</sub>Nd<sub>1,5</sub>F<sub>6</sub>) publiziert und auf ihre Verwandtschaft zu der des Minerals Gagarinit (NaCaMF<sub>6</sub>) hingewiesen [76].

Bei der in der Raumgruppe P6 kristallisierenden  $\beta$ -Phase von NaGdF<sub>4</sub> handelt es sich um eine Additions-Substitutionsvariante des UCl<sub>3</sub>-Typs. Die Zahl von 1,5 Formeleinheiten in der Elementarzelle ergibt sich folgendermaßen: Auf der Position (0, 0, 0) sitzt ein Gd<sup>3+</sup>-Ion, während die Position ( $\frac{2}{3}$ ,  $\frac{1}{3}$ ,  $\frac{1}{2}$ ) jeweils zur Hälfte mit Gd<sup>3+</sup>- und Na<sup>+</sup>-Ionen besetzt ist. Die andere Na-Lage ist ebenfalls nur halb besetzt. Die Elementarzelle von NaGdF<sub>4</sub> ist in Abb. 4.13 dargestellt.

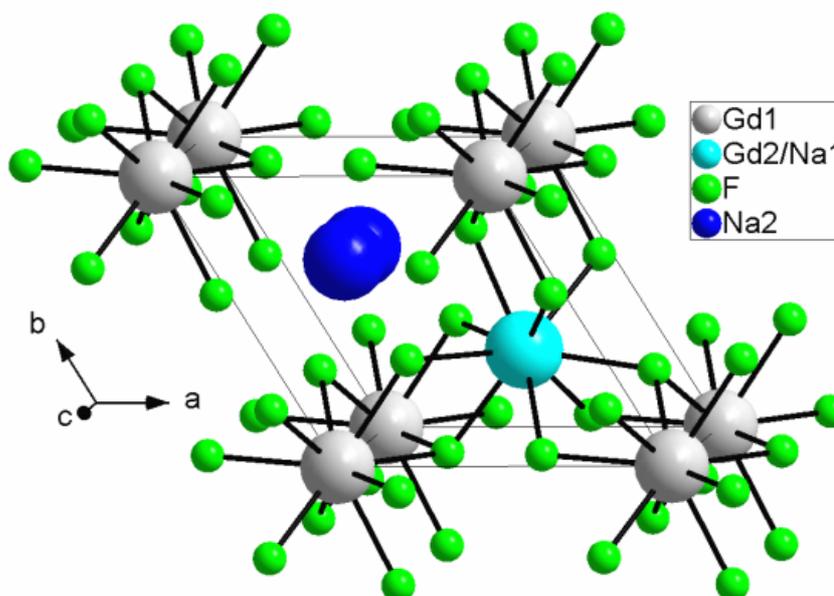


Abb. 4.13: Perspektivische Darstellung der Elementarzelle von  $\text{NaGdF}_4$ .

Die  $\text{Gd}^{3+}$ -Ionen auf der Gd1-Lage sind von neun  $\text{F}^-$ -Ionen in Form eines dreifach überkappten trigonalen Prismas mit Abständen von 235,2 pm (3x) und 238,4 pm (6x) koordiniert. In der gleichen Weise neunfach koordiniert sind die  $\text{Gd}^{3+}$ - und  $\text{Na}^+$ -Ionen auf der Gd2/Na1-Lage mit Abständen von 236,5 pm (3x) und 247,4 pm (6x). In beiden Fällen sind die Abstände zu den Kappen dabei kürzer als die zu den Ecken.

Die trigonalen Prismen um die Gd1- und die Gd2/Na1-Lage sind entlang [001] über Dreiecksflächen zu Ketten verknüpft, die gegeneinander um  $\frac{1}{2}c$  verschoben sind. Dadurch werden die Prismenkappen des einen Stranges gleichzeitig Bestandteile der Prismenecken der Nachbarstränge und umgekehrt. Diese Anordnung der Prismenstränge führt zu offenen Kanälen in Richtung [001], in denen sich die  $\text{Na}^+$ -Ionen auf der Na2-Lage befinden. Diese sind von sechs  $\text{F}^-$ -Ionen verzerrt oktaedrisch umgeben (Abb. 4.14, Tab. 4.34) [77].

Von den nächsten acht  $\text{Gd}^{3+}$ -Ionen ist Gd1 363,0 pm (2x; zur Gd1-Lage) bzw. 393,7 pm (6x; zur Gd2Na1-Lage) entfernt. Gd2/Na1 besitzt dementsprechend zur Gd1-Lage einen Abstand von 393,7 pm (6x) und zur Gd2/Na1-Lage einen Abstand von 363,0 pm (2x) (Abb. 4.15, Tab. 4.34).

Während dieser Arbeit gelang es nicht, im System  $\text{NaF}/\text{GdF}_3$  Verbindungen darzustellen, die reicher an NaF waren, wie etwa  $\text{Na}_3\text{GdF}_6$ . Versuche dies zu

tun, führten zu  $\text{NaGdF}_4$  und überschüssigem  $\text{NaF}$ . Daher kann angenommen werden, dass  $\text{NaGdF}_4$  in diesem System die mit Abstand stabilste Phase ist.

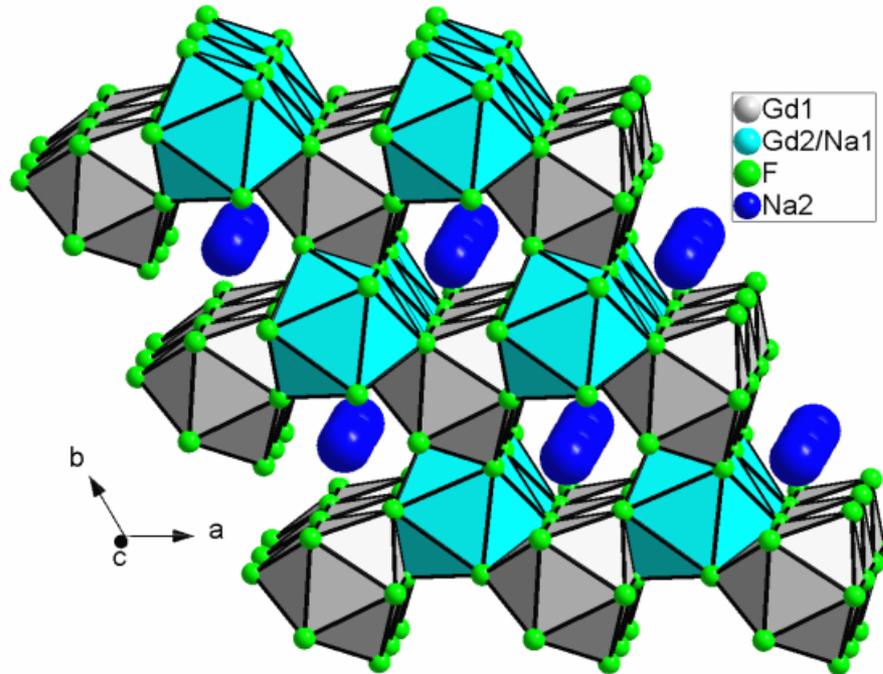


Abb. 4.14: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{NaGdF}_4$  mit Darstellung der Verknüpfung der  $[\text{MF}_9]$ -Prismen und der  $\text{Na}^+$ -Kanäle.

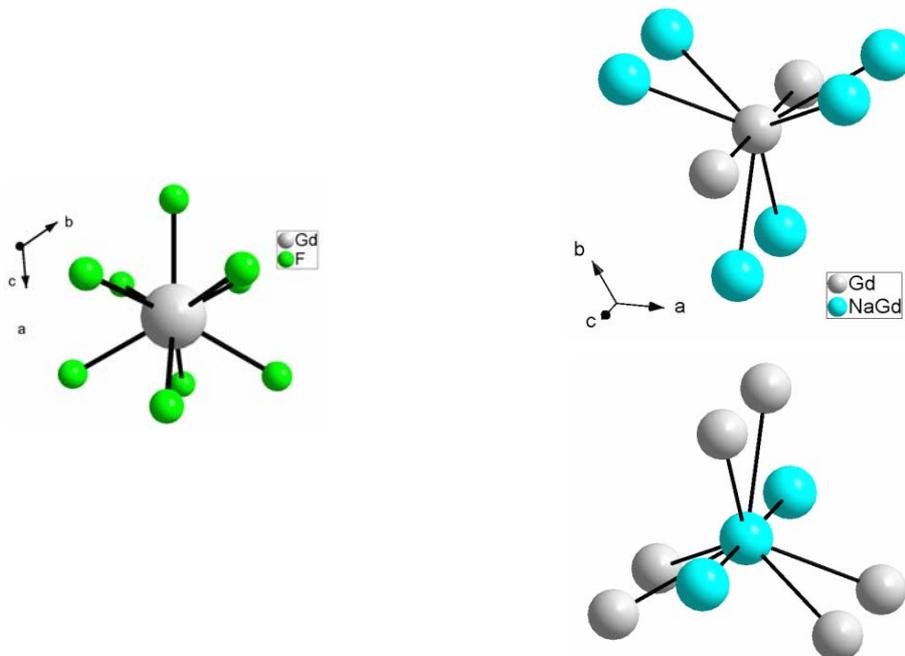


Abb. 4.15: Darstellung der  $[\text{GdF}_9]$ - und  $[\text{GdGd}_9]$ -Polyeder in  $\text{NaGdF}_4$ .

Tab. 4.31: Kristallographische Daten von NaGdF<sub>4</sub> und ihre Bestimmung

Molmasse	384,36 g/mol
Gitterkonstanten	a = 605,2(1) pm c = 363,0(1) pm
Molvolumen	69,35(3) cm <sup>3</sup> /mol
Zahl der Formeleinheiten	1,5
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	P6
Diffraktometer	Stoe IPDS I
Verwendete Strahlung	Mo-K <sub>α</sub> (Graphit-Monochromator); λ = 71,07 pm
Messtemperatur	293 K
Messbereich	7,78° < 2θ < 51,52°
Index-Bereich	-7 ≤ h ≤ 7 -7 ≤ k ≤ 7 -4 ≤ l ≤ 4
Drehwinkel; φ -Inkrement	0° < φ < 200°; 2°
Anzahl der Bilder	100
Belichtungszeit	5 min
Detektorabstand	60 mm
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallgestalt-Optimierung
μ	20,681 mm <sup>-1</sup>
Gemessene Reflexe	946
Symmetrieunabhängige Reflexe,	182
davon mit I <sub>0</sub> > 2σ (I <sub>0</sub> )	180
R <sub>int</sub>	0,0990
Strukturbestimmung	SHELXS-86 und SHELXL-93
Streufaktoren	nach Intern. Tables, Vol. C
Goodness of fit	1,064
R1; wR2 (I <sub>0</sub> > 2σ (I <sub>0</sub> ))	0,0233; 0,0498
R1; wR2 (alle Daten)	0,0275; 0,0501
Extinktionskoeffizient	0,253(3)

Tab. 4.32: Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter für NaGdF<sub>4</sub>

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub> [10 <sup>-1</sup> pm <sup>2</sup> ]
Na1*	1f	2/3	1/3	1/2	10(1)
Na2*	2h	1/3	2/3	0,340(9)	50(10)
Gd1	1a	0	0	0	9,8(6)
Gd2*	1f	2/3	1/3	1/2	10(1)
F1	3j	0,633(2)	0,040(2)	0	27(2)
F2	3k	0,736(1)	0,754(1)	1/2	14(1)

$$U_{eq} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33}) \text{ [67]}$$

\* Lagen halbbesetzt

Tab. 4.33: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter [10<sup>-1</sup> pm<sup>2</sup>] für NaGdF<sub>4</sub>

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Na1	8(1)	8(1)	15(3)	0	0	3,9(6)
Na2	39(6)	39(6)	70(30)	0	0	5(3)
Gd1	10,9(5)	10,9(5)	7,5(8)	0	0	5,5(3)
Gd2	8(1)	8(1)	15(3)	0	0	3,9(6)
F1	14(3)	23(4)	48(5)	0	0	11(2)
F2	15(3)	13(3)	10(2)	0	0	5(3)

$$U_{ij} = \exp[-2\pi^2(h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})] \text{ [68]}$$

Tab. 4.34: Internukleare Abstände [pm] in NaGdF<sub>4</sub>

Gd1-F1 (3x)	235,2(7)	Gd1-Gd1 (2x)	363,0
Gd1-F2 (6x)	238,4(4)	Gd1-Gd2/Na1 (6x)	393,7
Gd2/Na1-F1 (6x)	247,4(6)	Gd2/Na1-Gd1 (6x)	393,7
Gd2/Na1-F2 (3x)	236,5(7)	Gd2/Na1-Gd2/Na1 (2x)	363,0
Na2-F1 (3x)	241(2)		
Na2-F2 (3x)	229(1)		

### 4.3.6 $K_2GdF_5$

$K_2GdF_5$  ist die einzige der hier vorgestellten Verbindungen, deren Einkristallstruktur bereits publiziert wurde [78]. Sie wird an dieser Stelle trotzdem beschrieben, da die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Röntgenstrukturanalyse von besserer Qualität ist und sich  $K_2GdF_5$  im System  $KF/GdF_3$  als die bei weitem stabilste Phase erwies. Dies erklärt auch, warum Versuche, KF-reichere und -ärmere Verbindungen darzustellen, nicht gelangen.

$K_2GdF_5$  kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $Pnma$ . Die Struktur ist aus  $[GdF_7]$ -Polyedern (einfach bekappten trigonalen Prismen) aufgebaut, die in Richtung  $[010]$  durch Verknüpfung über gemeinsame Kanten isolierte Ketten der Form  ${}_2\infty[GdF_{3/1}^t F_{4/2}^k]^{2-}$  bilden, die, wie in Abb. 4.16 dargestellt, gegeneinander verdreht sind und durch die  $K^+$ -Ionen miteinander verbunden werden. Auf diese Weise entsteht ein dreidimensionales Netzwerk.

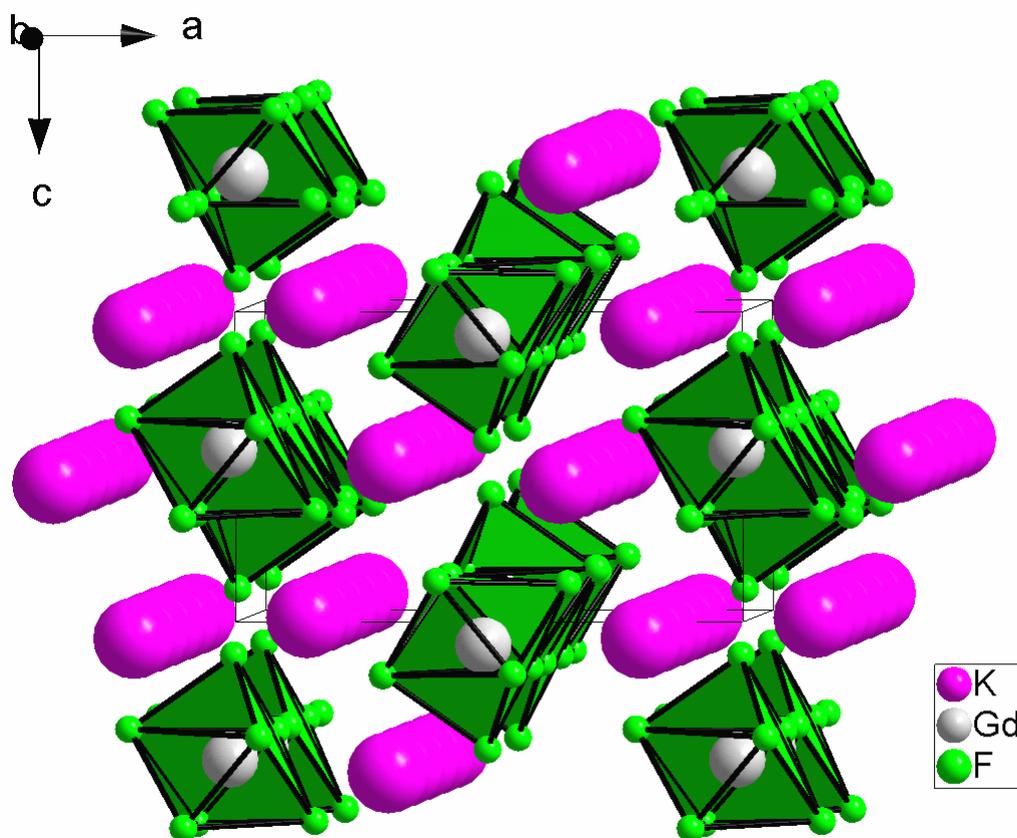


Abb. 4.16: Perspektivische Darstellung der Elementarzelle von  $K_2GdF_5$ .

Die Gd-F-Abstände in  $K_2GdF_5$  liegen zwischen 223,5 und 232,5 pm. Durch die kettenförmige Anordnung der  $[GdF_7]$ -Polyeder sind jedem  $Gd^{3+}$ -Ion zwei  $Gd^{3+}$ -Ionen im Abstand von 381,3 pm benachbart. Die Abstände zu den nächsten zwei  $Gd^{3+}$ -Ionen in der darüber oder darunter liegenden Schicht betragen 595,2 pm (Abb. 4.17, Tab. 4.38).

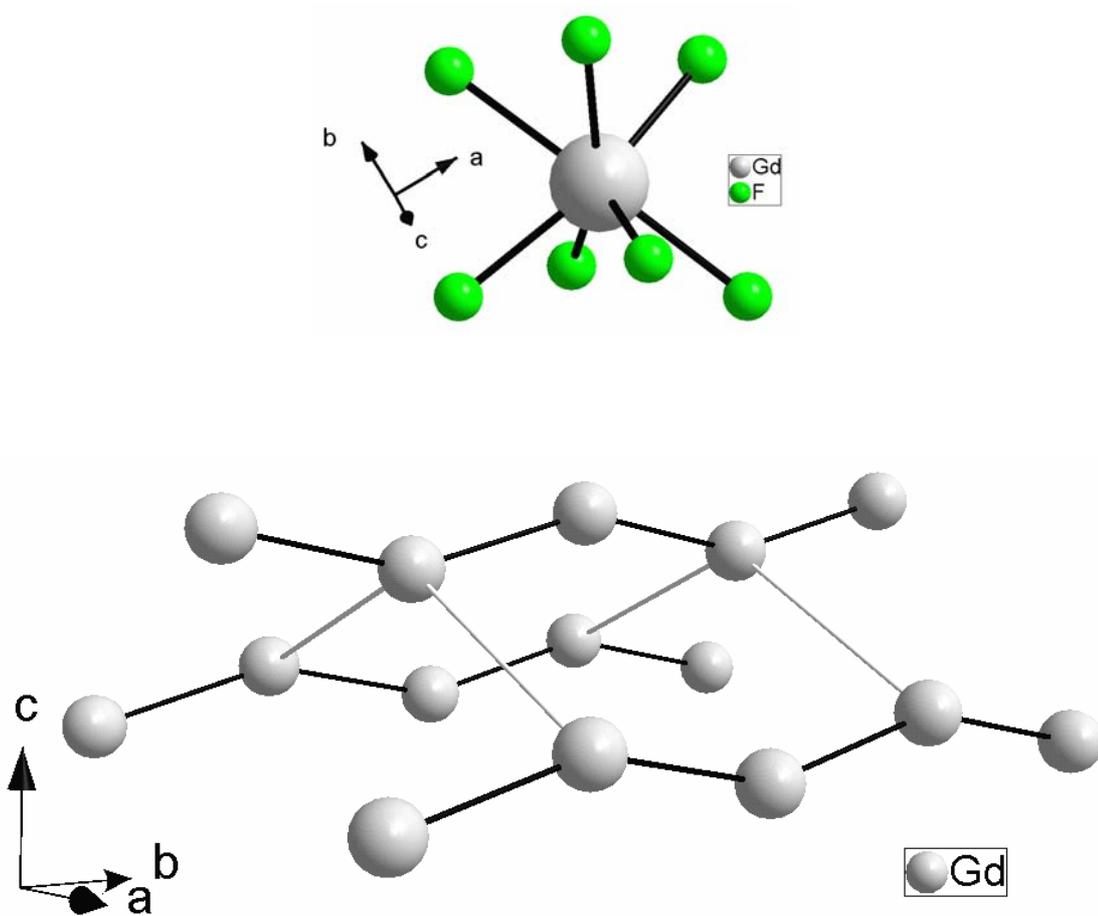


Abb. 4.17: Darstellung der  $[GdF_7]$ - und  $[GdGd_4]$ -Polyeder in  $K_2GdF_5$ .

Tab. 4.35: Kristallographische Daten von  $K_2GdF_5$  und ihre Bestimmung

Molmasse	330,45 g/mol
Gitterkonstanten	a = 1084,8(2) pm b = 742,4(2) pm c = 664,2(1) pm
Molvolumen	322,12(3) cm <sup>3</sup> /mol
Zahl der Formeleinheiten	4
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pnma
Diffraktometer	Stoe IPDS I
Verwendete Strahlung	Mo-K <sub>α</sub> (Graphit-Monochromator); λ = 71,07 pm
Messtemperatur	293 K
Messbereich	7,2° < 2θ < 51,86°
Index-Bereich	-14 ≤ h ≤ 13 -9 ≤ k ≤ 9 -8 ≤ l ≤ 8
Drehwinkel; φ -Inkrement	0° < φ < 200°; 2°
Anzahl der Bilder	100
Belichtungszeit	5 min
Detektorabstand	60 mm
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallgestalt-Optimierung
μ	13,325 mm <sup>-1</sup>
Gemessene Reflexe	3918
Symmetrieunabhängige Reflexe,	563
davon mit I <sub>0</sub> > 2σ (I <sub>0</sub> )	380
R <sub>int</sub>	0,0760
Strukturbestimmung	SHELXS-86 und SHELXL-93
Streufaktoren	nach Intern. Tables, Vol. C
Goodness of fit	1,005
R1; wR2 (I <sub>0</sub> > 2σ (I <sub>0</sub> ))	0,0236; 0,0413
R1; wR2 (alle Daten)	0,0424; 0,0436
Extinktionskoeffizient	0,0020(3)

Tab. 4.36: Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter für  $K_2GdF_5$ 

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$ : [ $10^{-1} \text{ pm}^2$ ]
K	8d	0,8298(1)	0,5036(4)	0,0333(2)	17,8(3)
Gd	4c	0,50282(7)	1/4	0,06553(6)	8,6(2)
F1	4c	0,3040(5)	1/4	0,1634(8)	19(1)
F2	4c	0,6692(5)	1/4	0,8672(9)	21(1)
F3	4c	0,5108(7)	1/4	0,4020(6)	14(1)
F4	8d	0,5768(4)	0,5344(5)	0,1485(5)	15,5(8)

$$U_{eq} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33}) \text{ [67]}$$

Tab. 4.37: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter [ $10^{-1} \text{ pm}^2$ ] für  $K_2GdF_5$ 

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
K	16,7(7)	16,6(7)	20,2(8)	6,1(9)	-0,4(7)	0,5(8)
Gd	10,9(2)	5,3(2)	9,6(2)	0	0,5(4)	0
F1	18(3)	17(3)	21(3)	0	1(3)	0
F2	17(3)	27(3)	20(3)	0	7(3)	0
F3	16(3)	18(2)	10(2)	0	-3(3)	0
F4	21(2)	7(2)	18(2)	-3(2)	-9(2)	-2(2)

$$U_{ij} = \exp[-2\pi^2(h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})] \text{ [68]}$$

Tab. 4.38: Ausgewählte internukleare Abstände [pm] in  $K_2GdF_5$ 

Gd-F1	225,2(6)	Gd-Gd (2x)	381,3
Gd-F2	223,5(6)	Gd-Gd (2x)	595,2
Gd-F3	223,6(4)		
Gd-F4 (2x)	230,8(4)		
Gd-F4 (2x)	232,5(3)		

### 4.3.7 CsGd<sub>2</sub>F<sub>7</sub>

CsGd<sub>2</sub>F<sub>7</sub> kristallisierte aus einem Ansatz, in dem MgF<sub>2</sub>, CsF und GdF<sub>3</sub> im molaren Verhältnis 1:1:1 eingesetzt worden waren. Nachdem jedoch die Kristallstruktur und damit die Summenformel aufgeklärt war, konnte CsGd<sub>2</sub>F<sub>7</sub> auch phasenrein aus CsF und GdF<sub>3</sub> dargestellt werden. In der Literatur wurde bereits publiziert, dass CsGd<sub>2</sub>F<sub>7</sub> in der Struktur von RbEr<sub>2</sub>F<sub>7</sub> (hexagonal, Raumgruppe P6<sub>3</sub>22) [79], [80] kristallisiert bzw. isotyp zu β-KEr<sub>2</sub>F<sub>7</sub> ist (orthorhombisch, Pna2<sub>1</sub>) [81], [82]. An anderer Stelle werden auch beide Strukturen für möglich gehalten [83].

Geeignet dotiertem CsGd<sub>2</sub>F<sub>7</sub> wurden nach Untersuchung der optischen Eigenschaften von CsGd<sub>2</sub>F<sub>7</sub>:Ce<sup>3+</sup> [84], [85] und CsGd<sub>2</sub>F<sub>7</sub>:Nd<sup>3+</sup> [86] Szintillator-Eigenschaften zugeschrieben. Auch die spektroskopischen Eigenschaften von Pr<sup>3+</sup>-dotiertem CsGd<sub>2</sub>F<sub>7</sub> wurden bereits untersucht [87].

Das in dieser Arbeit dargestellte CsGd<sub>2</sub>F<sub>7</sub> kristallisiert hexagonal in der Raumgruppe P6<sub>3</sub>/mmc. In Abb. 4.18 ist die Elementarzelle dargestellt. Es existieren zwei kristallographisch unterschiedliche Gd<sup>3+</sup>-Ionen: Gd1 besetzt die Lage (0, 0, 0), Gd2 die Position (2x, x, ¼). Auch die Cs<sup>+</sup>-Ionen besetzen mit (⅓, ⅔, z) eine spezielle Lage.

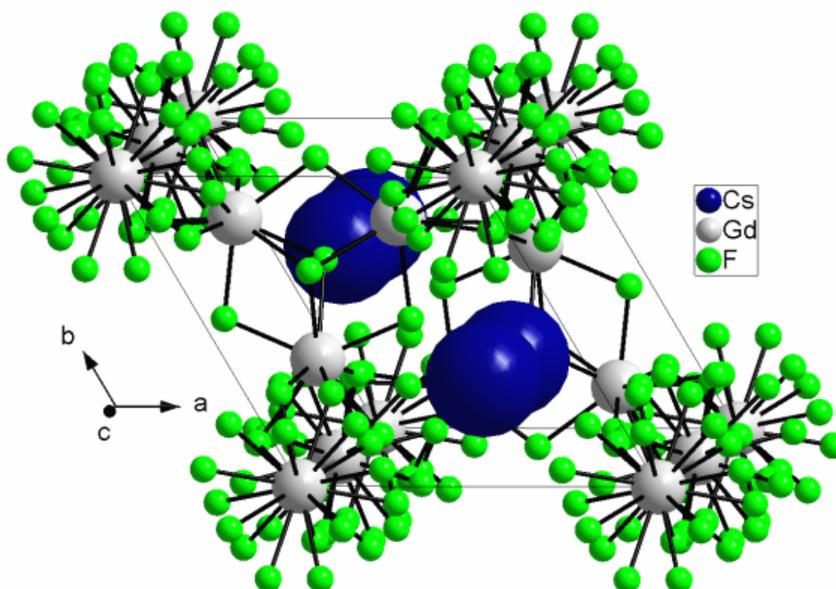


Abb. 4.18: Perspektivische Darstellung der Elementarzelle von Cs<sub>2</sub>GdF<sub>7</sub>.

Gd1 ist von sechs F<sup>-</sup>-Ionen im Abstand von 229,3 pm und drei F<sup>-</sup>-Ionen im Abstand von 268(4) pm umgeben. Gd2 ist dagegen von acht F<sup>-</sup>-Ionen koordiniert, wobei die Abstände zwischen 221 und 241 pm liegen. Sowohl an der Darstellung der Elementarzelle von CsGd<sub>2</sub>F<sub>7</sub> als auch an der der [GdF<sub>x</sub>]-Polyeder erkennt man die Fehlordnung von F3 und F4. Ihre Lagen sind jeweils halb besetzt.

Die Abstände zwischen der Gd<sup>3+</sup>-Ionen zueinander betragen zwischen 399,3 und 434,8 pm (Abb. 4.20).

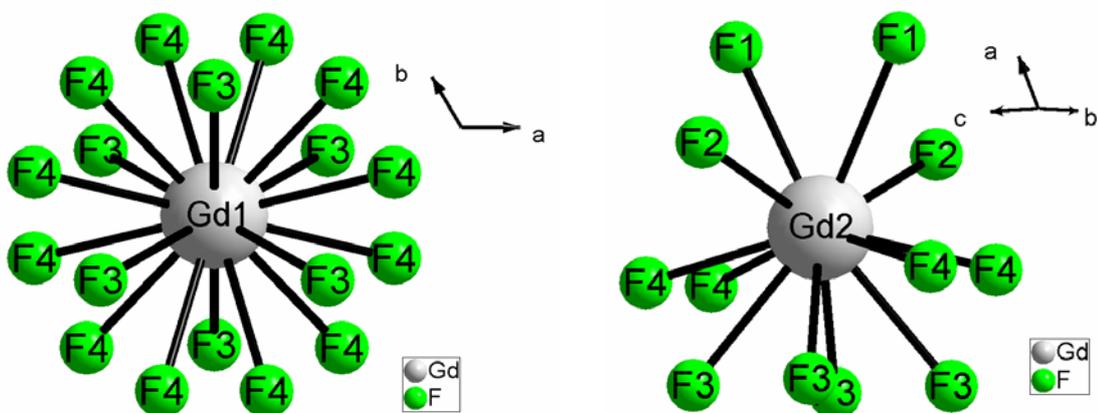


Abb. 4.19: Darstellung der [GdF<sub>9</sub>]- und [GdF<sub>8</sub>]-Polyeder mit Fehlordnung der F-Ionen in Cs<sub>2</sub>GdF<sub>7</sub>.

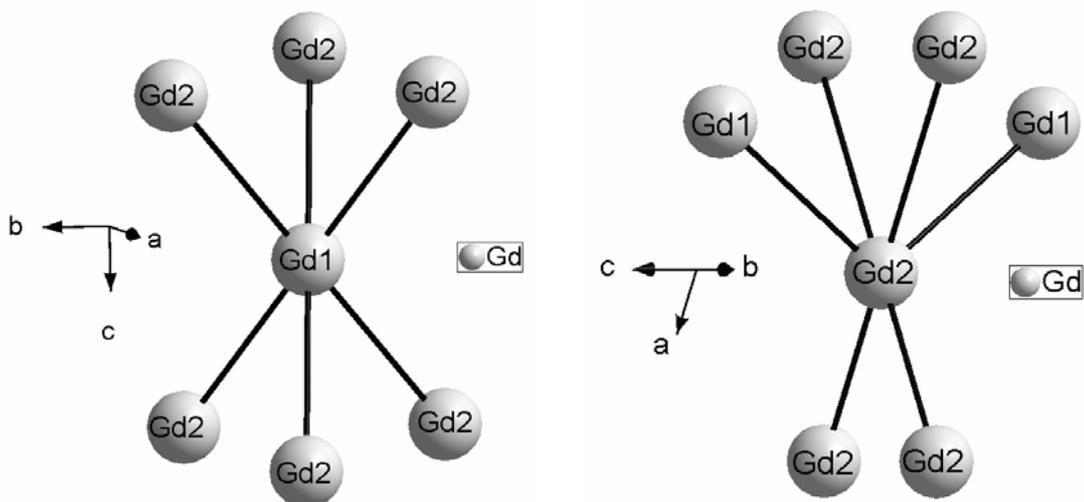


Abb. 4.20: Darstellung der unterschiedlichen [GdGd<sub>6</sub>]-Polyeder in Cs<sub>2</sub>GdF<sub>7</sub>.

Tab. 4.39: Kristalldaten von CsGd<sub>2</sub>F<sub>7</sub> und ihre Bestimmung

Molmasse	580,41 g/mol
Gitterkonstanten	a = 797,4(2) pm c = 1242,3(2) pm
Molvolumen	102,99(5) cm <sup>3</sup> /mol
Zahl der Formeleinheiten	4
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	P6 <sub>3</sub> /mmc
Diffraktometer	Stoe IPDS I
Verwendete Strahlung	Mo-K <sub>α</sub> (Graphit-Monochromator); λ = 71,07 pm
Messtemperatur	293 K
Messbereich	5,9° < 2θ < 53,78°
Index-Bereich	-10 ≤ h ≤ 10 -10 ≤ k ≤ 10 -16 ≤ l ≤ 16
Drehwinkel; φ -Inkrement	0° < φ < 200°; 2°
Anzahl der Bilder	100
Belichtungszeit	5 min
Detektorabstand	60 mm
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallgestalt-Optimierung
μ	24,524 mm <sup>-1</sup>
Gemessene Reflexe	5642
Symmetrieunabhängige Reflexe,	319
davon mit I <sub>0</sub> > 2σ (I <sub>0</sub> )	309
R <sub>int</sub>	0,0678
Strukturbestimmung	SHELXS-86 und SHELXL-93
Streufaktoren	nach Intern. Tables, Vol. C
Goodness of fit	1,137
R1; wR2 (I <sub>0</sub> > 2σ (I <sub>0</sub> ))	0,0593; 0,1459
R1; wR2 (alle Daten)	0,0617; 0,1473
Extinktionskoeffizient	0,0015(6)

Tab. 4.40: Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter für CsGd<sub>2</sub>F<sub>7</sub>

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub> [10 <sup>-1</sup> pm <sup>2</sup> ]
Cs	4f	1/3	2/3	0,0767(2)	38(1)
Gd1	2a	0	0	0	10,7(8)
Gd2	6h	0,3635(2)	0,1818(1)	1/4	22,4(7)
F1	4f	2/3	1/3	0,155(3)	29(7)
F2	6h	0,494(2)	0,987(4)	1/4	29(5)
F3*	12k	0,105(2)	0,209(4)	0,182(2)	17(6)
F4*	24k	0,931(4)	0,716(4)	0,084(2)	51(7)

$$U_{eq} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33}) \text{ [67]}$$

\* Lagen halbbesetzt

Tab. 4.41: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter [10<sup>-1</sup> pm<sup>2</sup>] für CsGd<sub>2</sub>F<sub>7</sub>

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Cs	50(1)	50(1)	12(1)	0	0	25,1(7)
Gd1	7,9(9)	7,9(9)	16(2)	0	0	3,9(4)
Gd2	7(1)	9,0(8)	51(1)	0	0	3,3(5)
F1	18(8)	18(8)	50(20)	0	0	9(4)
F2	8(7)	20(10)	70(20)	0	0	10(6)
F3	20(10)	20(20)	20(10)	-3(10)	-2(6)	9(7)
F4	40(20)	40(20)	70(20)	10(20)	-10(10)	20(10)

$$U_{ij} = \exp[-2\pi^2(h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})] \text{ [68]}$$

Tab. 4.42: Ausgewählte internukleare Abstände [pm] in CsGd<sub>2</sub>F<sub>7</sub>

Gd1-F3 (3x)	268(4)	Gd1-Gd2 (6x)	399,3
Gd1-F4 (6x)	229,3(3)		
Gd2-F1 (2x)	241(2)	Gd2-Gd1 (2x)	399,3
Gd2-F2 (2x)	226(1)	Gd2-Gd2 (2x)	434,8
Gd2-F3 (2x)	234(1)	Gd2-Gd2 (2x)	362,6
Gd2-F4 (2x)	221(3)		

### 4.3.8 $\text{Ba}_4\text{Gd}_3\text{F}_{17}$

Untersuchungen zu den Phasengleichgewichten in  $\text{BaF}_2\text{-(Y, Ln)F}_3$ -Systemen wurden von Tkachenko et al. 1973 durchgeführt [88]. Kieser et al. bestimmten die Strukturen der Verbindungen  $\text{Ba}_4(\text{Y, Ln})_3\text{F}_{17}$  anhand von Pulverdaten [89]. Von  $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$  [90] und  $\text{Ba}_4\text{Yb}_3\text{F}_{17}$  [91] sowie von  $\text{Ba}_4\text{Er}_3\text{F}_{17}$  findet man in der Literatur auch Ergebnisse von Einkristalluntersuchungen. Die während dieser Arbeit dargestellte isotype Verbindung  $\text{Ba}_4\text{Gd}_3\text{F}_{17}$  kristallisiert trigonal ( $a = 1112,7 \text{ pm}$ ,  $b = 2051,0 \text{ pm}$ , Tab. 4.43) in einer „anionenreichen“ Flussspat-Überstruktur mit der Raumgruppe R3. Sie wurde zunächst aus einem Ansatz erhalten, bei dem NaF,  $\text{BaF}_2$  und  $\text{GdF}_3$  im molaren Verhältnis 1:1:1 eingesetzt worden waren; nach Aufklärung der Kristallstruktur konnte jedoch gezeigt werden, dass sie sich auch phasenrein aus  $\text{BaF}_2$  und  $\text{GdF}_3$  darstellen lässt. Die Strukturen der isotypen Verbindungen  $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$  sowie  $\text{Ba}_4\text{Er}_3\text{F}_{17}$  und  $\text{Ba}_4\text{Yb}_3\text{F}_{17}$  wurden anhand von Einkristalldaten bestimmt.

Die Familie der dreidimensionalen Flussspat-Überstrukturen der Zusammensetzung  $\text{M}_n\text{X}_{2n+5}$  ist schon seit längerer Zeit von ternären Fluoriden bekannt [92]-[94]. Ihre charakteristische Baueinheit ist der  $[\text{M}_6\text{X}_{36}]$ -Polyeder-„Cluster“, der aus sechs quadratischen Antiprismen besteht, die über gemeinsame Ecken miteinander verknüpft sind. Die  $[\text{M}_6\text{X}_{36}]$ -Baueinheit lässt sich aus einem  $[\text{M}_6\text{X}_{32}]$ -Strukturfragment des Flussspat-Gitters durch lokalen Übergang von der kubisch-dichtesten Anionenpackung unter Aufnahme von vier zusätzlichen Anionen ableiten. Dadurch wird im Inneren der Baugruppe ein Kuboktaeder gebildet, in dessen Zentrum Platz für ein weiteres  $\text{X}^-$ -Ion vorhanden ist (Abb. 4.21) [72], [95], [96]. Der Besetzungsgrad dieser Anionenlage ist variabel und führt zu einer gewissen Phasenbreite, die für Verbindungen dieses Typs charakteristisch ist. Es besteht auch die Möglichkeit, dass das Zentrum des Kuboktaeders im Sinne der Formulierung  $\{(\text{M}_6\text{O})\text{X}_{36}\}$  statt mit einem  $\text{X}^-$  mit einem  $\text{O}^{2-}$ -Ion besetzt ist [95]. Dieser Fall wird jedoch für die im Rahmen dieser Arbeit dargestellte Verbindung  $\text{Ba}_4\text{Gd}_3\text{F}_{17}$  nicht angenommen.

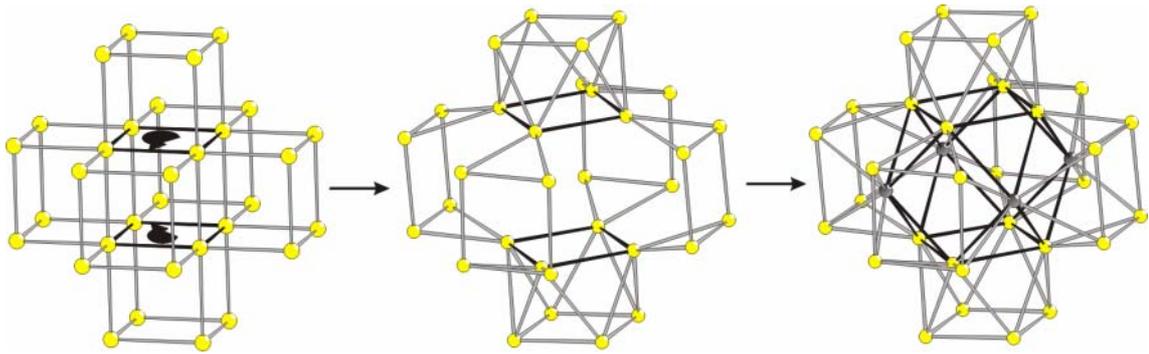


Abb. 4.21: Aus einem  $[M_6X_{32}]$ -Strukturfragment des Flusspat-Gitters (links) wird durch Verdrehen zweier Würfelflächen um  $45^\circ$  (Mitte) und Addition von vier zusätzlichen X-Ionen (rechts) die  $[M_6X_{36}]$ -Baueinheit gebildet; der Übersicht halber sind die Kationen nicht eingezeichnet. [72], [95].

In  $Ba_4Gd_3F_{17}$  werden die  $Gd^{3+}$ -Ionen achtfach in Form eines verzerrten quadratischen Antiprismas von den  $F^-$ -Ionen mit Abständen zwischen 229,2 und 241,6 pm koordiniert (Tab. 4.46). Jeweils sechs dieser quadratischen Antiprismen sind über gemeinsame Ecken zu  $\{[(Gd_6)F]F_{36}\}$ -Polyeder-„Clustern“ verknüpft (Abb. 4.22). Das  $F^-$ -Ion innerhalb eines solchen „Clusters“ befindet sich nicht genau auf der speziellen kristallographischen Lage im Zentrum, weshalb die Symmetrieoperationen der Raumgruppe  $R3$  insgesamt sechs  $F^-$ -Ionen erzeugen. Die F6-Lage kann daher nur zu einem Sechstel besetzt sein. Untereinander sind die „Cluster“ gemäß der Punktgruppe 3 über sechs Außenkanten (eine von jedem der sechs quadratischen Antiprismen) verbunden. Dem entspricht, dass jedem  $Gd^{3+}$ -Ion fünf weitere  $Gd^{3+}$ -Ionen benachbart sind, von denen eines zu einem anderen „Cluster“ gehört (Abb. 4.23, Tab. 4.46).

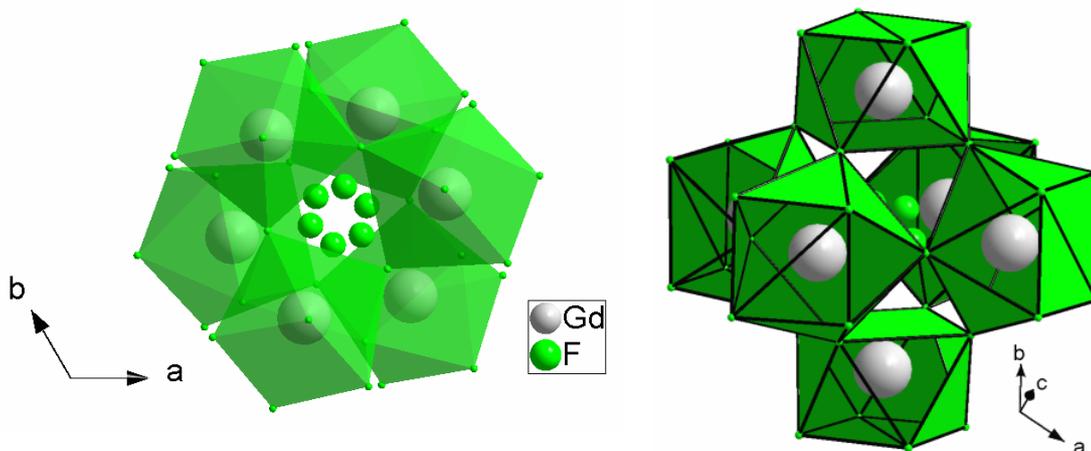


Abb. 4.22:  $\{[(Gd_6)F]F_{36}\}$ -Polyeder-„Cluster“ in  $Ba_4Gd_3F_{17}$ , betrachtet aus verschiedenen Perspektiven.

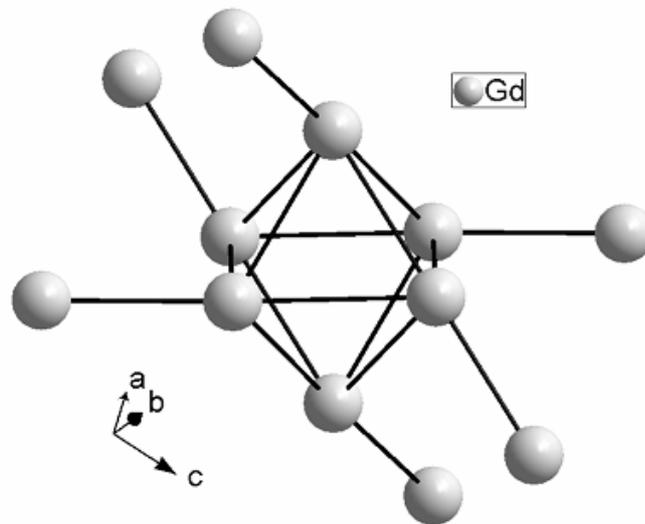


Abb. 4.23: Ausschnitt aus dem Gd-Subgitter zur Veranschaulichung der Cluster-Verkupfung.

Die Polyeder-„Cluster“ in  $Ba_4Gd_3F_{17}$  werden durch zwei kristallographisch unterschiedliche  $Ba^{2+}$ -Ionen zusammengehalten. Die Ba1-Lage ist dabei zehnfach, die Ba2-Lage elffach von  $F^-$ -Ionen koordiniert. Abb. 4.24 zeigt die Elementarzelle der Verbindung von  $Ba_4Gd_3F_{17}$ .

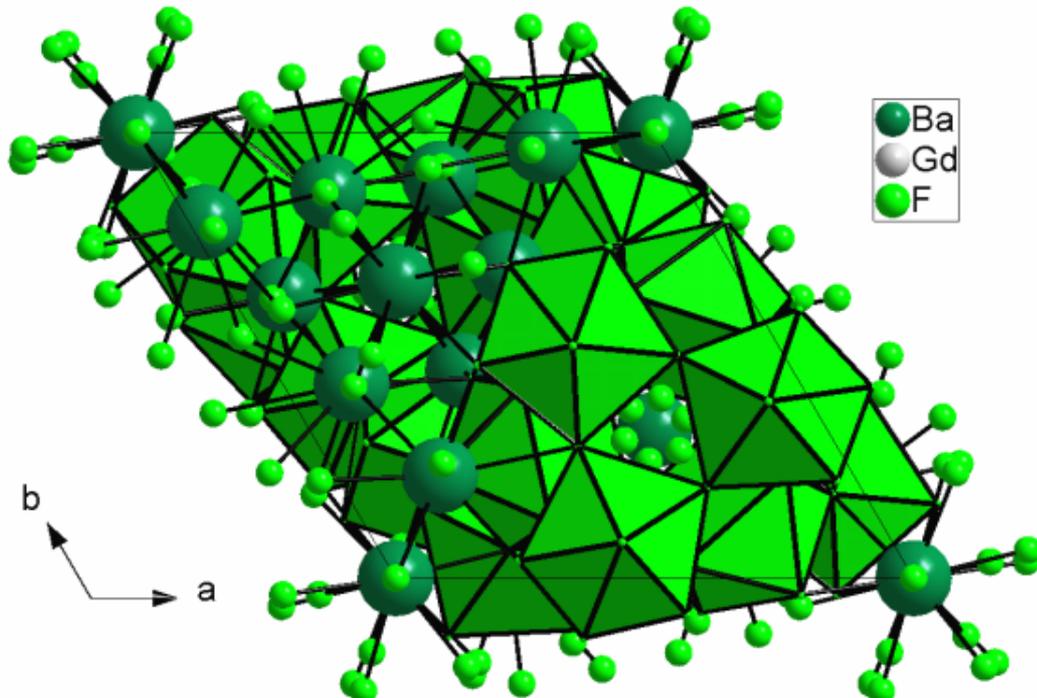


Abb. 4.24: Darstellung der Elementarzelle von  $Ba_4Gd_3F_{17}$  mit Blick auf (001).

Tab. 4.43: Kristallographische Daten von Ba<sub>4</sub>Gd<sub>3</sub>F<sub>17</sub> und ihre Bestimmung

Molmasse	1344,11 g/mol
Gitterkonstanten	a = 1112,7(2) pm c = 2051,0(4) pm
Molvolumen	220,73(6) cm <sup>3</sup> /mol
Zahl der Formeleinheiten	6
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	R3
Diffraktometer	Stoe IPDS I
Verwendete Strahlung	Mo-K <sub>α</sub> (Graphit-Monochromator); λ = 71,07 pm
Messtemperatur	293 K
Messbereich	4,68° < 2θ < 54,00°
Index-Bereich	-14 ≤ h ≤ 14 -14 ≤ k ≤ 14 -26 ≤ l ≤ 26
Drehwinkel; φ -Inkrement	0° < φ < 200°; 2°
Anzahl der Bilder	100
Belichtungszeit	5 min
Detektorabstand	60 mm
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallgestalt-Optimierung
μ	24,524 mm <sup>-1</sup>
Gemessene Reflexe	6458
Symmetrieunabhängige Reflexe,	1069
davon mit I <sub>0</sub> > 2σ (I <sub>0</sub> )	819
R <sub>int</sub>	0,1337
Strukturbestimmung	SHELXS-86 und SHELXL-93
Streufaktoren	nach Intern. Tables, Vol. C
Goodness of fit	1,021
R1; wR2 (I <sub>0</sub> > 2σ (I <sub>0</sub> ))	0,0492; 0,1209
R1; wR2 (alle Daten)	0,0638; 0,1272
Extinktionskoeffizient	0,00032(4)

Tab. 4.44: Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter für Ba<sub>4</sub>Gd<sub>3</sub>F<sub>17</sub>

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub> ·10 <sup>-1</sup> [pm <sup>2</sup> ]
Ba1	6c	0	0	0,26416(9)	13,5(4)
Ba2	18f	0,23069(8)	0,0299(1)	0,08592(3)	11,8(3)
Gd	18f	0,08564(7)	0,61443(6)	0,08149(3)	9,3(3)
F1	18f	0,0389(7)	0,7819(7)	0,0424(3)	14(2)
F2	18f	0,4300(7)	0,2961(7)	0,1167(4)	12(2)
F3	18f	0,4778(7)	0,0809(7)	0,0362(3)	13(2)
F4	18f	0,2039(7)	0,5004(7)	0,0504(4)	18(2)
F5	18f	0,2369(7)	0,3620(9)	0,1675(3)	24(2)
F6	6c	0	0	0,1355(7)	20(3)
F7	3a	0	0	0	53(7)
F8*	18f	0,953(8)	0,929(4)	0,495(3)	20(10)**

$$U_{eq} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33}) \text{ [67]}$$

\* Lage zu 1/6 besetzt

\*\* Isotroper Temperaturfaktor

Tab. 4.45: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter [10<sup>-1</sup> pm<sup>2</sup>] für Ba<sub>4</sub>Gd<sub>3</sub>F<sub>17</sub>

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Ba1	11,0(4)	11,0(4)	18,7(7)	0	0	5,5(2)
Ba2	11,1(4)	10,9(4)	10,9(5)	-0,9(3)	2,8(2)	3,5(3)
Gd	10,0(4)	6,2(4)	11,1(4)	0,6(2)	4,1(2)	3,7(3)
F1	11(3)	10(3)	15(3)	1(3)	0(2)	1(3)
F2	6(3)	10(3)	17(4)	3(3)	1(2)	3(3)
F3	13(4)	15(3)	13(4)	-2(3)	-4(3)	8(3)
F4	11(3)	16(4)	34(4)	4(3)	3(3)	10(3)
F5	14(4)	38(5)	17(4)	2(3)	6(3)	10(3)
F6	12(4)	12(4)	36(8)	0	0	6(2)
F7	50(10)	50(10)	70(20)	0	0	23(5)

$$U_{ij} = \exp[-2\pi^2(h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})] \text{ [68]}$$

Tab. 4.46: Ausgewählte internukleare Abstände [pm] in  $\text{Ba}_4\text{Gd}_3\text{F}_{14}$ 

---

Gd-F1	231,4(7)	Gd-Gd (2x)	430,6
Gd-F2	235,0(7))	Gd-Gd (2x)	435,8
Gd-F3	238,1(7)	Gd-Gd	405,4
Gd-F3	241,6(7)		
Gd-F4	232,8(7)		
Gd-F4	229,2(7)		
Gd-F5	230,4(7)		
Gd-F5	230,5(7)		
Gd-F8	261(5)		

---

## 4.4 Quaternäre Fluoride des Typs $A_2B^II M^III F_7$

### 4.4.1 Einleitung

Lange war der nach dem Mineral Weberit ( $Na_2MgAlF_7$ ) benannte orthorhombische Strukturtyp mit seinen monoklinen und trigonalen Varianten die einzige bekannte Struktur von Heptafluorometallaten der allgemeinen Formel  $Na_2B^II M^III F_7$ .  $Na_2MgAlF_7$  kristallisiert in der Raumgruppe  $Imma$ . In der Struktur bilden die  $Mg^{2+}$ -Ionen Ketten der Zusammensetzung  ${}_1[MgF_5]^{3-}$ , die aus trans-eckenverknüpften Oktaedern bestehen. Die Ketten sind über  $[AlF_6]$ -Oktaeder, an denen zwei Liganden unverbrückt bleiben, miteinander verbunden, wodurch die für Weberite typische dreidimensionale Oktaedervernetzung entsteht. In den orthorhombischen Weberiten sind die genannten Ketten alle parallel und verlaufen entlang  $[100]$ . Diese Anordnung der Oktaeder führt zu offenen Kanälen in den Richtungen  $[100]$  und  $[010]$ , in denen sich die  $Na^+$ -Ionen auf der Na1- und Na2-Lage befinden. Auf der Na1-Lage sind die  $Na^+$ -Ionen verzerrt würfelförmig von acht  $F^-$ -Ionen koordiniert. Die Na2-Lage ist von ebenfalls acht  $F^-$ -Ionen, allerdings in Form einer verzerrten hexagonalen Bipyramide, umgeben. Diese geht in den niedersymmetrischen Weberiten durch die dort größere Distanz zu einer F-Lage in eine verzerrte pentagonale Bipyramide über  $[97]$ - $[104]$ .

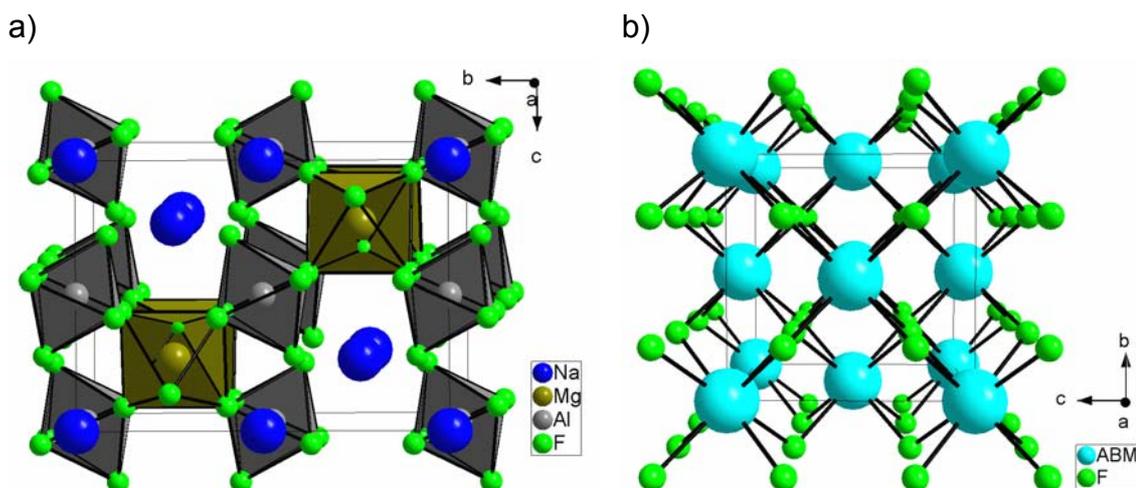


Abb. 4.25: Perspektivische Darstellung der Elementarzellen der beiden Strukturtypen von  $Na_2B^II M^III F_7$ ; a) Weberit-Typ, b) Fehlstellen-Flussspat-Typ.

1992 stellten Hebecker et al.  $\text{Na}_2\text{B}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_7$ - und  $\text{Ag}_2\text{B}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_7$ -Verbindungen dar, die im kubischen  $\text{CaF}_2$ -Typ kristallisieren [105]. Dabei besetzen die drei verschiedenen Kationen statistisch die  $\text{Ca}^{2+}$ -Plätze im Fluorit-Typ. Zum Ladungsausgleich sind die  $\text{F}^-$ -Positionen des Flussspatgitters nur zu  $\frac{7}{8}$  besetzt. Abb. 4.25 zeigt die Elementarzellen beider Strukturtypen im Vergleich, und in Tab. 4.47 sind die bisher bekannten Verbindungen beider Typen aufgeführt.

Tab. 4.47: Bisher bekannte Verbindungen des Typs  $\text{A}_2\text{B}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_7$  [97]-[105]

Weberit-Typ				Fehlstellen-Flussspat-Typ					
$\text{Na}_2$	Mg	Al	$\text{F}_7$	$\text{Na}_2$	Ca	Tm	$a = 545,2 \text{ pm}$		
	Mn				Cd		$a = 542,4 \text{ pm}$		
	Fe				Yb	$a = 541,7 \text{ pm}$			
	Co					Cd	$a = 541,4 \text{ pm}$		
	Ni				Lu	$a = 542,3 \text{ pm}$			
	Zn					Cd	$a = 540,6 \text{ pm}$		
	Cu	Sc		$\text{Ag}_2$	Ca	Er	$\text{F}_7$	$a = 556,3 \text{ pm}$	
	Mn	V			Cd			$a = 551,1 \text{ pm}$	
	Mn	Cr			Ca	Tm		$a = 554,0 \text{ pm}$	
	Cu				Cd			$a = 551,0 \text{ pm}$	
	Mn	Fe			Ca	Yb		$a = 551,0 \text{ pm}$	
	Fe				Cd			$a = 549,5 \text{ pm}$	
	Co				Lu	Ca		$a = 550,8 \text{ pm}$	
	Ni					Cd		$a = 548,8 \text{ pm}$	
	Cu				Ga				
	Zn								
	Mn								
	Ni	In							
	Cu								
	Mg								
Ni									
Cu									

Bei der Betrachtung von Tab. 4.47 wird deutlich, dass nur Verbindungen mit kleinen zwei- und dreiwertigen Kationen im Weberit-Typ kristallisieren (die beiden jeweils größten Vertreter sind  $\text{Zn}^{2+}$  und  $\text{In}^{3+}$ ). Dagegen wurden Verbindungen des Fehlstellen-Flussspat-Typs bisher nur mit kleinen  $\text{Ln}^{3+}$ -Ionen synthetisiert. Stellt man die Ionenradien von ausgewählten zwei- und dreiwertigen Kationen wie in Abb. 4.26 vergleichend dar, so erkennt man eine relativ scharfe Grenze zwischen den Ionen, die am Aufbau von Weberit-Strukturen beteiligt sein können, und solchen Ionen, die Verbindungen des Fehlstellen-Flussspat-Typs bilden. Zu beachten ist allerdings, dass sich alle in Abb. 4.26 gezeigten Ionenradien aus Gründen der Übersichtlichkeit auf Hexakoordination beziehen. Die Kationen im Fehlstellen-Flussspat-Typ sind jedoch achtfach koordiniert, weshalb ihre Radien in Wirklichkeit größer sind.

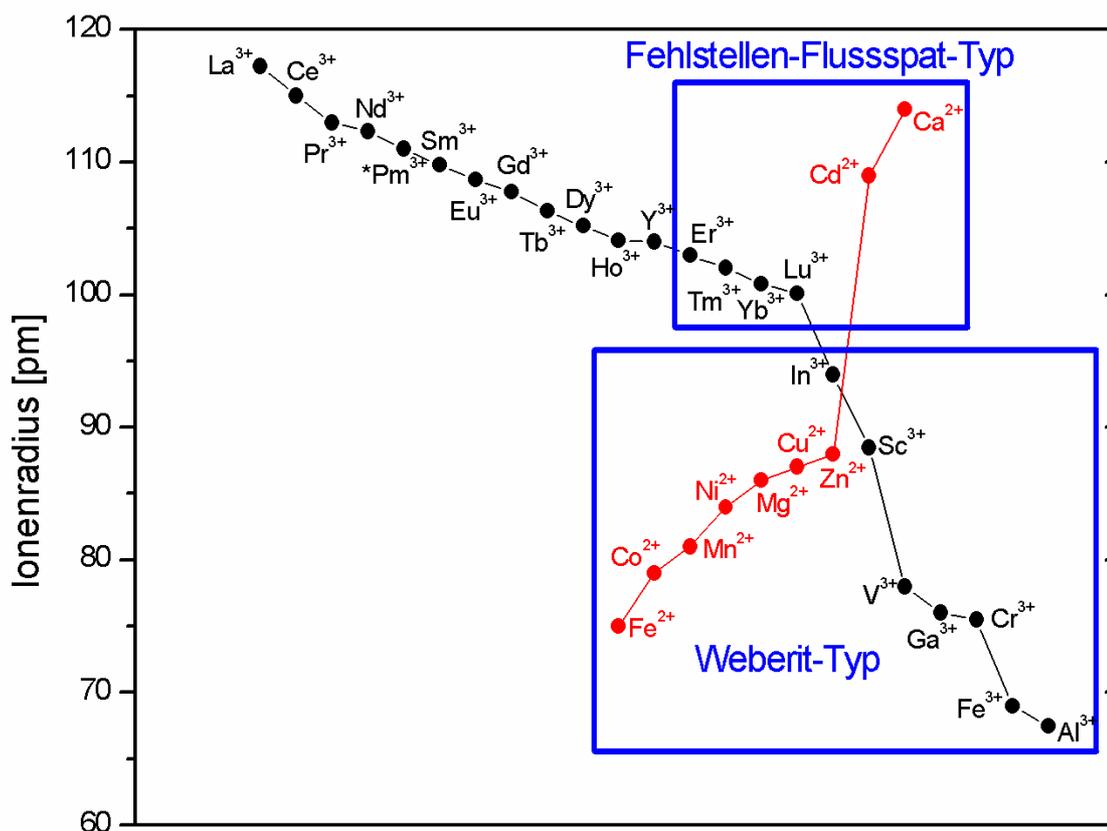


Abb. 4.26: Ionenradien ausgewählter zwei- und dreiwertiger, hexakoordinierter Metallionen [5].

#### 4.4.2 $\text{Na}_2\text{MgInF}_7$

$\text{Na}_2\text{MgInF}_7$  wurde bereits 1969 anhand von Pulvermethoden charakterisiert [97]. Demnach kristallisiert es orthorhombisch-innenzentriert in der Raumgruppe  $\text{Imm}2$ . Bei der Untersuchung eines Einkristalls von  $\text{Na}_2\text{MgInF}_7$  während dieser Arbeit konnte jedoch eindeutig keine Innenzentrierung, sondern lediglich eine orthorhombisch-primitive Elementarzelle (Raumgruppe  $\text{Pmnb}$ , bzw. nach Überführung in die Standardaufstellung  $\text{Pnma}$ ) gefunden werden. Abb. 4.27 zeigt die Elementarzelle von  $\text{Na}_2\text{MgInF}_7$ ; die Ketten aus trans-eckenverknüpften  $[\text{MgF}_6]$ -Oktaedern und ihre Verbrückung mit  $[\text{InF}_6]$ -Oktaedern sind gut zu erkennen. Wie jedoch ein Vergleich mit der Struktur von  $\text{Na}_2\text{MgAlF}_7$  zeigt, führen Verdrehungen dieser Oktaeder bei  $\text{Na}_2\text{MgInF}_7$  zum Verlust der Innenzentrierung (Abb. 4.28).

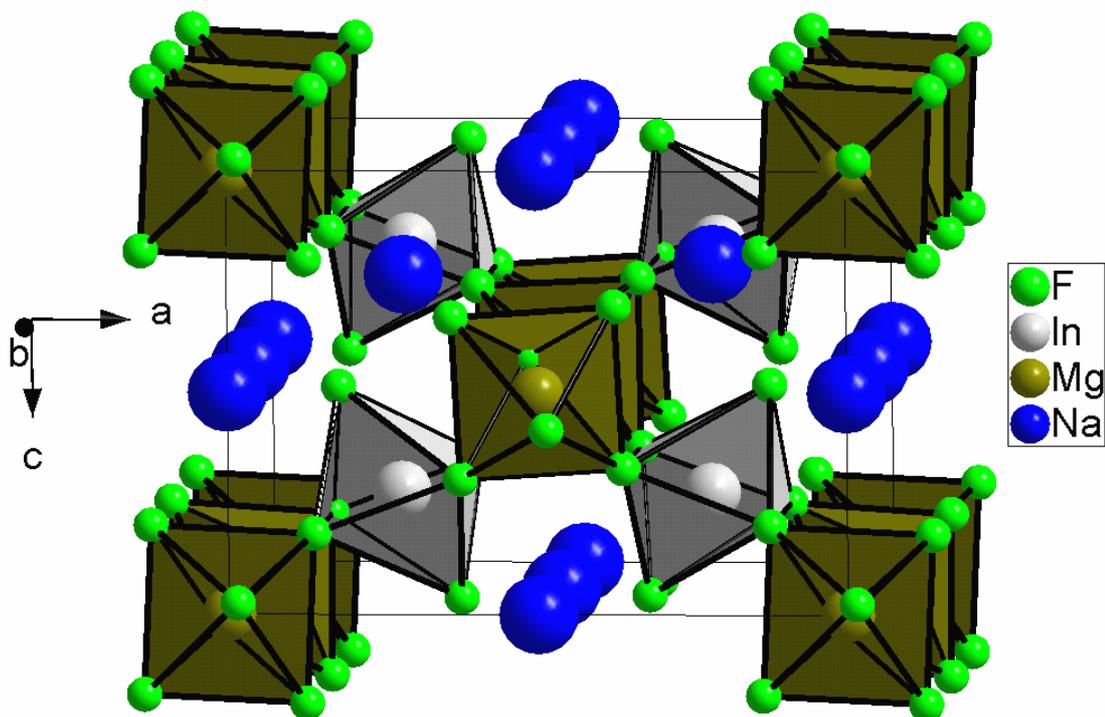


Abb. 4.27: Perspektivische Darstellung der Elementarzelle von  $\text{Na}_2\text{MgInF}_7$ .

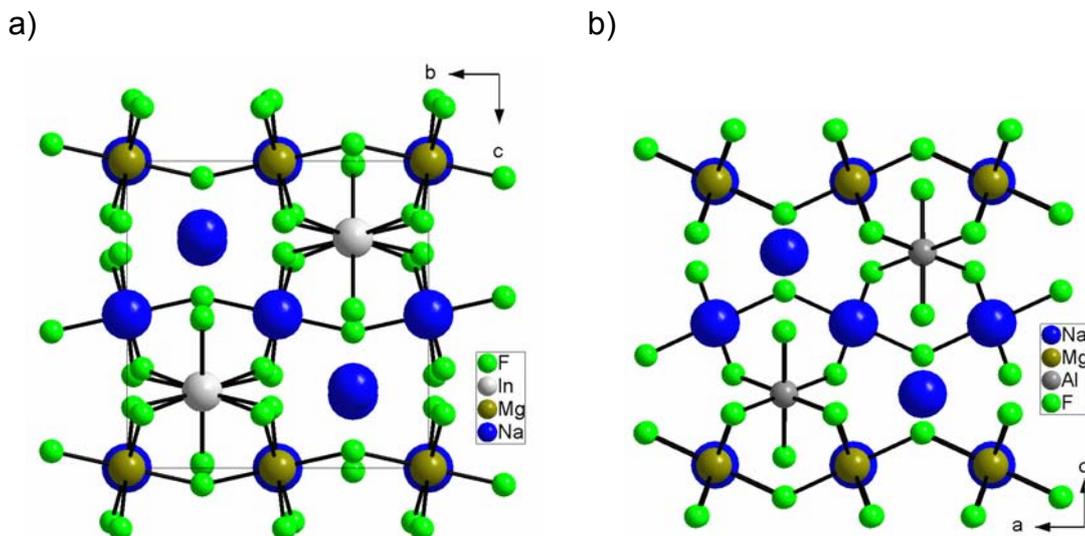


Abb. 4.28: Verdeutlichung des Verlustes der Innenzentrierung bei a)  $\text{Na}_2\text{MgInF}_7$  im Vergleich zu b)  $\text{Na}_2\text{MgAlF}_7$ .

Im Kristallgitter von  $\text{Na}_2\text{MgInF}_7$  koordinieren sechs  $\text{F}^-$ -Ionen an ein  $\text{In}^{3+}$ -Ion in Form eines verzerrten Oktaeders. Mit durchschnittlich 207 pm (Tab. 4.51) liegen die Bindungslängen im erwarteten Bereich und sind mit denen vergleichbar, die in  $\text{Li}_3\text{InF}_6$  (Abschnitt 4.3.2) gefunden wurden. Ebenfalls leicht verzerrt oktaedrisch koordiniert wird jedes  $\text{In}^{3+}$ -Ion von sechs anderen  $\text{In}^{3+}$ -Ionen im Abstand von ca. 526 pm. Des Weiteren ist es von vier  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen in Abständen von je zweimal 362 und 381,3 pm umgeben (Abb. 4.29).

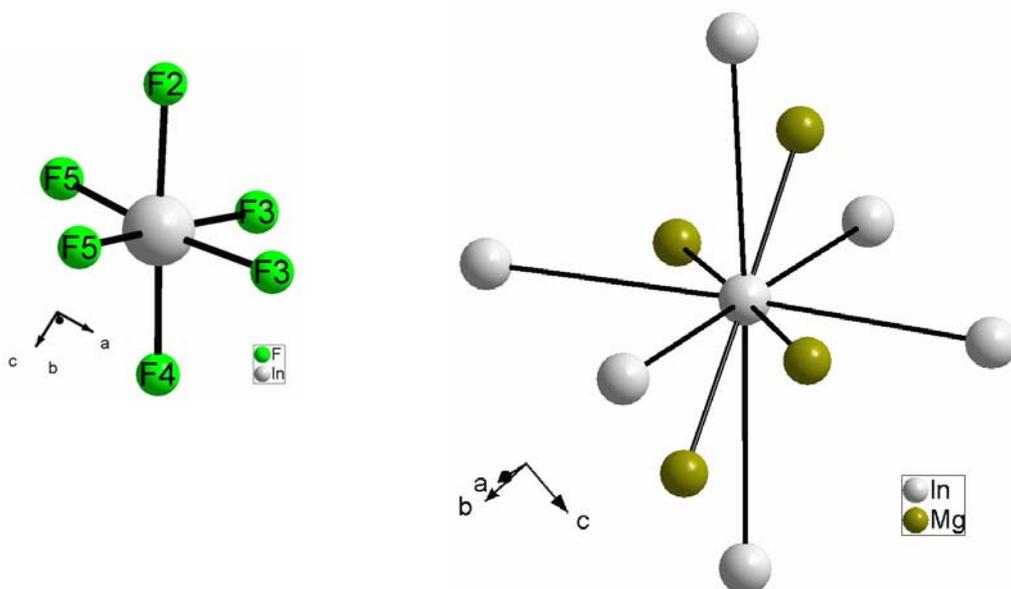


Abb. 4.29: Darstellung eines  $[\text{InF}_6]$ - und eines  $[\text{InIn}_6\text{Mg}_4]$ -Polyeders in  $\text{Na}_2\text{MgInF}_7$ .

Tab. 4.48: Kristallographische Daten von  $\text{Na}_2\text{MgInF}_7$  und ihre Bestimmung

Molmasse	318,11 g/mol
Gitterkonstanten	a = 1045,6(1) pm b = 736,2(1) pm c = 757,0(1) pm
Molvolumen	87,74(2) cm <sup>3</sup> /mol
Zahl der Formeleinheiten	4
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pnma
Diffraktometer	Stoe IPDS II
Verwendete Strahlung	Mo-K <sub>α</sub> (Graphit-Monochromator); λ = 71,07 pm
Messtemperatur	293 K
Messbereich	6,64° < 2θ < 51,98°
Index-Bereich	-12 ≤ h ≤ 12 -8 ≤ k ≤ 9 -9 ≤ l ≤ 9
Drehwinkel; φ -Inkrement	0° < ω < 180°; 2°; φ = 0° 0° < ω < 136°; 2°; φ = 90°
Anzahl der Bilder	158
Belichtungszeit	4 min
Detektorabstand	80 mm
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallgestalt-Optimierung
μ	4,384 mm <sup>-1</sup>
Gemessene Reflexe	6444
Symmetrieunabhängige Reflexe,	561
davon mit I <sub>0</sub> > 2σ (I <sub>0</sub> )	459
R <sub>int</sub>	0,0769
Strukturbestimmung	SHELXS-97 und SHELXL-97
Streufaktoren	nach Intern. Tables, Vol. C
Goodness of fit	1,045
R1; wR2 (I <sub>0</sub> > 2σ (I <sub>0</sub> ))	0,0177; 0,0418
R1; wR2 (alle Daten)	0,0231; 0,0429
Extinktionskoeffizient	0,0158(9)

Tab. 4.49: Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter für Na<sub>2</sub>MgInF<sub>7</sub>

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub> : [10 <sup>-1</sup> pm <sup>2</sup> ]
Na1	4c	0,2678(2)	3/4	0,2623(3)	26,0(5)
Na2	4b	0	0	1/2	35,5(5)
Mg	4a	1/2	0	1/2	6,9(3)
In	4c	0,23755(2)	1/4	0,24868(5)	13,1(2)
F1	4c	0,5327(3)	1/4	0,5547(4)	32,1(7)
F2	4c	0,1424(2)	1/4	0,4902(4)	21,6(6)
F3	8d	0,3655(2)	0,0503(2)	0,3241(3)	24,4(4)
F4	4c	0,3385(3)	1/4	0,0155(3)	21,5(6)
F5	8d	0,3735(2)	0,9783(2)	0,6974(3)	23,9(5)

$$U_{eq} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33}) \text{ [67]}$$

Tab. 4.50: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter [10<sup>-1</sup> pm<sup>2</sup>] für Na<sub>2</sub>MgInF<sub>7</sub>

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Na1	35(1)	25(1)	18(1)	0	8,2(8)	0
Na2	28(1)	24(1)	55(1)	2(1)	4(1)	-5,4(9)
Mg	8,7(6)	4,3(6)	7,6(6)	1,0(5)	-0,7(6)	-1,0(5)
In	14,8(2)	10,8(2)	13,6(2)	0	0,5(1)	0
F1	46(2)	11(1)	39(2)	0	-18(1)	0
F2	25(2)	22(1)	18(1)	0	3(1)	0
F3	23(1)	17,9(9)	32(1)	2,0(8)	-12,4(8)	4,4(7)
F4	20(1)	30(1)	15(1)	0	3(1)	0
F5	25(1)	22(1)	24(1)	-1,5(8)	9,7(7)	-7,6(7)

$$U_{ij} = \exp[-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})] \text{ [68]}$$

Tab. 4.51: Ausgewählte internukleare Abstände und Winkel in  $\text{Na}_2\text{MgInF}_7$ 

In-F2	208,2(3) pm	F2-In-F4	177,7(1) °
In-F3 (2x)	206,8(2) pm	F3-In-F5 (2x)	170,87(7) °
In-F4	205,6(3) pm		
In-F5 (2x)	208,0(2) pm		
(In-In) <sub>1</sub> (4x)	528,6(1) pm		
(In-In) <sub>2</sub> (2x)	522,8(1) pm		
(In-Mg) <sub>1</sub> (2x)	362 pm		
(In-Mg) <sub>2</sub> (2x)	381,3(0) pm		

#### 4.4.3 $\text{K}_2\text{CaGdF}_7$

Ein Ansatz mit  $\text{KF}$ ,  $\text{CaF}_2$  und  $\text{GdF}_3$  im Stoffmengenverhältnis 2:1:1 führte zu farblosen Kristallen. Die Einkristallstrukturanalyse lieferte eine kubisch-flächenzentrierte Elementarzelle mit der Raumgruppe  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  und einer Gitterkonstante von 573,4(2) pm. Unter den von Hebecker et al. gefundenen Verbindungen des Fehlstellen-Flussspat-Typs besitzt  $\text{Ag}_2\text{CaErF}_7$  mit 556,3 pm die größte Gitterkonstante [105]. Im hier vorliegenden Fall sollte diese durch Substitutionen von  $\text{Ag}^+$  durch  $\text{K}^+$  sowie  $\text{Er}^{3+}$  durch  $\text{Gd}^{3+}$  weiter anwachsen, was den experimentellen Ergebnissen entspricht.

Um die Zusammensetzung der erhaltenen Kristalle zu prüfen, wurden an zwei Exemplaren EDX-Messungen durchgeführt. Sie lieferten ein durchschnittliches molares Kationen-Verhältnis von  $(\text{K} : \text{Ca} : \text{Gd}) = (2 : 1 : 1,4)$ . Danach müsste die Summenformel  $\text{K}_2\text{CaGd}_{1,4}\text{F}_{8,2}$  lauten. Zur weiteren Überprüfung der Zusammensetzung wurde darum ein Pulverdiffraktogramm der (hypothetischen) Verbindung  $\text{K}_2\text{CaGdF}_7$  simuliert und mit dem des tatsächlichen Ansatzes verglichen. Dabei zeigte sich, dass das Produkt nicht phasenrein ist. Die Indizierung der nicht zu  $\text{K}_2\text{CaGdF}_7$  gehörenden Peaks führte zu einer kubischen Zelle mit einer Gitterkonstante von etwa 441 pm. Dies passt sehr gut zu der im Perowskit-Typ kristallisierenden Verbindung  $\text{KCaF}_3$  (Raumgruppe  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ ). Simuliert man das Pulverdiffraktogramm von  $\text{KCaF}_3$ , so erhält man in der Summe beider Diagramme fast exakt das experimentell gemessene Diffraktogramm. Lediglich der Peak bei  $2\Theta \approx 35^\circ$  im simulierten Diffraktogramm taucht im expe-

rimentell erhaltenen Diffraktogramm nicht auf, wofür keine Erklärung gefunden werden konnte. Trotzdem kann aufgrund der großen Übereinstimmung der übrigen Peaks davon ausgegangen werden, dass im Reaktionsprodukt die Phasen  $K_2CaGdF_7$  und  $KCaF_3$  vorliegen. Allein das Vorhandensein von  $KCaF_3$  hat jedoch zur Folge, dass die erste Phase im Vergleich zu ihrer angenommenen Stöchiometrie weniger  $K^+$  und  $Ca^{2+}$ , bzw. mehr  $Gd^{3+}$  enthält, was die EDX-Messungen bestätigten.

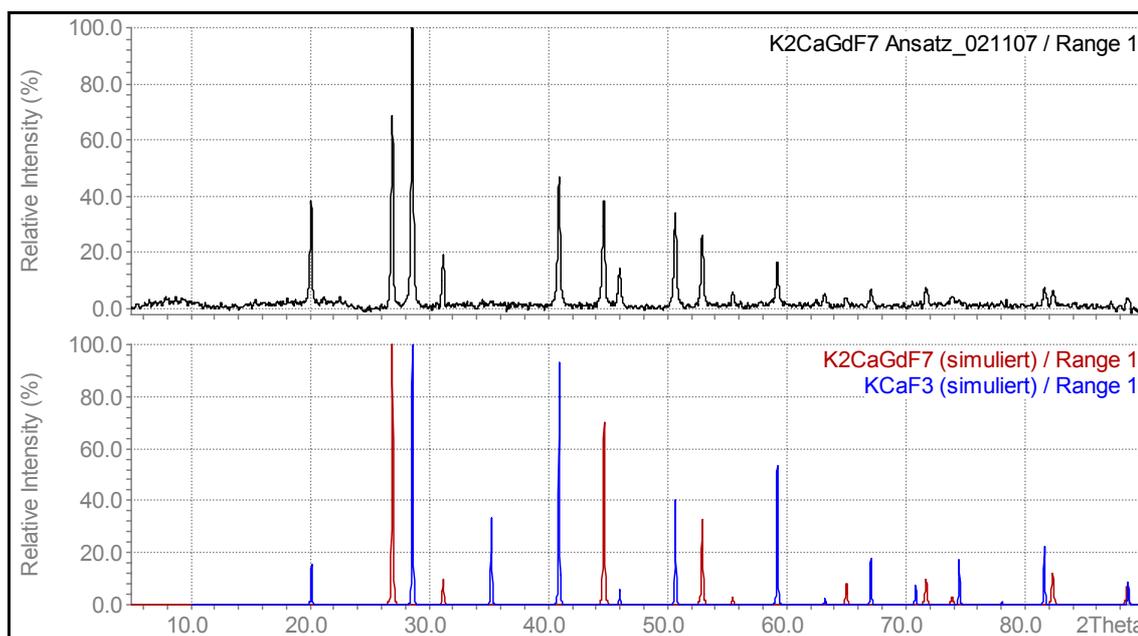


Abb. 4.30: Gemessenes Pulverdiffraktogramm für den Ansatz  $K_2CaGdF_7$  (oben) im Vergleich zu den übereinander gelegten simulierten Pulverdiffraktogrammen von  $K_2CaGdF_7$  und  $KCaF_3$  (unten).

Abb. 4.31 zeigt die Fluorit-Typ-Kristallstruktur von  $K_2CaGdF_7$ . Die drei Kationen besetzen statistisch dieselbe Position, während die  $F^-$ -Lage zur Wahrung der Elektroneutralität fehlbesetzt ist. Alle Kationen sind ideal würfelförmig von  $F^-$ -Ionen koordiniert. Der Abstand beträgt 248,3 pm. Die Kationen haben zueinander Abstände von 405,5 pm (Abb. 4.32).

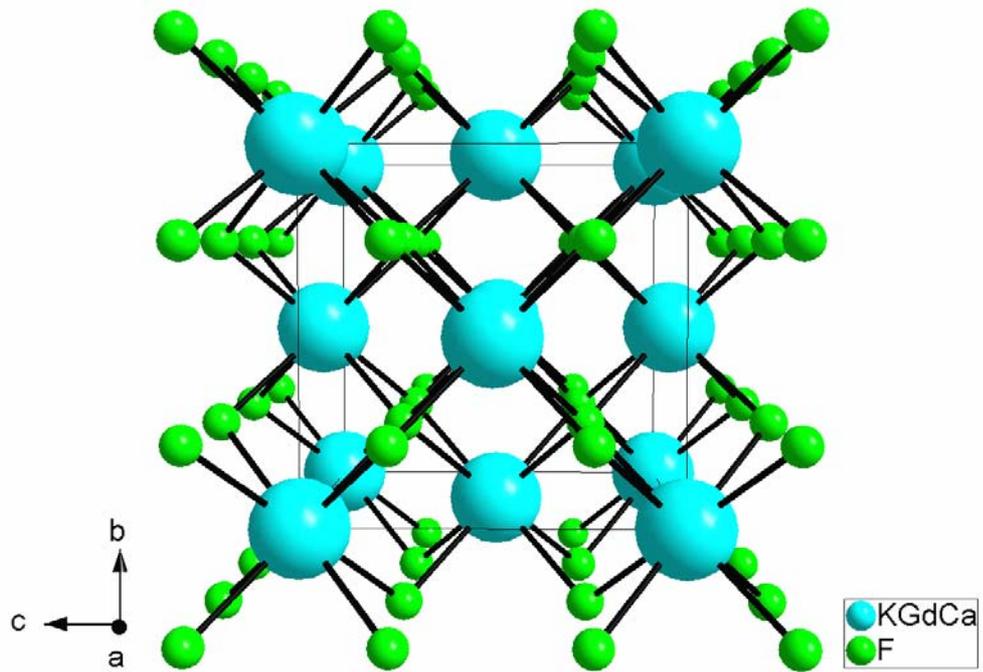


Abb. 4.31: Perspektivische Darstellung der Elementarzelle von  $K_2CaGdF_7$ .

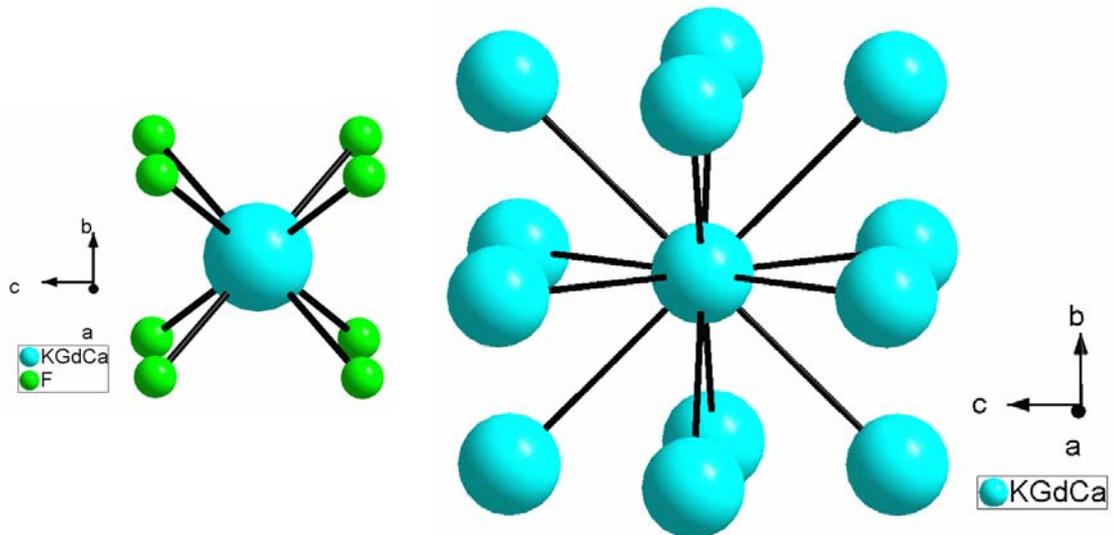


Abb. 4.32:  $[MF_8]$ - und  $[MM_{12}]$ -Polyeder in  $K_2CaGdF_7$ .

Tab. 4.52: Kristallographische Daten von  $K_2CaGdF_7$ 

Molmasse	408,53 g/mol
Gitterkonstante	$a = 573,4(2)$ pm
Molvolumen	$113,56(7)$ cm <sup>3</sup> /mol
Zahl der Formeleinheiten	1
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	Fm3m
Diffraktometer	Stoe IPDS I
Verwendete Strahlung	Mo-K $\alpha$ (Graphit-Monochromator); $\lambda = 71,07$ pm
Messtemperatur	293 K
Messbereich	$12,32^\circ < 2\theta < 53,08^\circ$
Index-Bereich	$-6 \leq h \leq 7$ $-7 \leq k \leq 7$ $-7 \leq l \leq 7$
Drehwinkel; $\varphi$ -Inkrement	$0^\circ < \varphi < 200^\circ$ ; $2^\circ$
Anzahl der Bilder	100
Belichtungszeit	7 min
Detektorabstand	60 mm
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallgestalt-Optimierung
$\mu$	$10,142$ mm <sup>-1</sup>
Gemessene Reflexe	409
Symmetrieunabhängige Reflexe,	22
davon mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	22
$R_{int}$	0,0485
Strukturbestimmung	SHELXS-86 und SHELXL-93
Streufaktoren	nach Intern. Tables, Vol. C
Goodness of fit	1,177
R1; wR2 ( $I_0 > 2\sigma(I_0)$ )	0,0288; 0,0856
R1; wR2 (alle Daten)	0,0288; 0,0856
Extinktionskoeffizient	0,13 (6)

Tab. 4.53: Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter für  $K_2CaGdF_7$ 

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$ : [10 <sup>-1</sup> pm <sup>2</sup> ]
K*	4a	0	0	0	28(2)
Ca**	4a	0	0	0	28(2)
Gd**	4a	0	0	0	28(2)
F***	8c	1/4	1/4	1/4	84(7)

$$U_{eq} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33}) \text{ [67]}$$

\* Lage halbbesetzt

\*\* Lagen zu  $\frac{1}{4}$  besetzt

\*\*\*Lage zu  $\frac{7}{8}$  besetzt

Tab. 4.54: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter [10<sup>-1</sup> pm<sup>2</sup>] für  $K_2CaGdF_7$ 

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
K	28(2)	28(2)	28(2)	0	0	0
Ca	28(2)	28(2)	28(2)	0	0	0
Gd	28(2)	28(2)	28(2)	0	0	0
F	84(7)	84(7)	84(7)	0	0	0

$$U_{ij} = \exp[-2\pi^2(h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})] \text{ [68]}$$

Tab. 4.55: Internukleare Abstände in  $K_2CaGdF_7$ 

Gd-F (8x)	248,3(1) pm	Gd-Gd (12x)	405,5(1) pm
-----------	-------------	-------------	-------------

## 4.5 Zusammenfassung

In Tab. 4.56 sind die in dieser Arbeit dargestellten Verbindungen zusammengestellt. Die  $M^{3+}$ -Ionen werden von mindestens sechs und höchstens neun  $F^-$ -Ionen koordiniert. Die Koordinationszahl 6 kommt dabei nur in den Verbindungen mit (verzerrter) Elpasolith-Struktur und in den Indium-Verbindungen  $Li_3InF_6$  bzw.  $Na_2MgInF_7$  vor. Diese Beobachtung ist wichtig im Hinblick auf die Synthese von fluoridischen Leuchtstoff-Wirtsgittern mit kleinen Koordinationszahlen.

Für den Energietransfer im Wirtsgitter ist auch der Abstand zwischen den  $M^{3+}$ -Ionen von Bedeutung. Dieser ist in den Verbindungen mit Elpasolith-Struktur am größten.

Tab. 4.56: Zusammenstellung der dargestellten Verbindungen mit Angabe der Raumgruppe, Koordinationszahl der  $M^{III}$ -Ionen, sowie der  $M^{III}$ -F- und  $M^{III}$ - $M^{III}$ -Abstände

Verbindung	Raumgr.	KZ ( $M^{III}$ )	d ( $M^{III}$ -F) [pm]	d ( $M^{III}$ - $M^{III}$ ) [pm]
$K_2NaYF_6$	Fm3m	6	211(1)	618,3(1)
$Cs_2NaGdF_6$	Fm3m	6	219,8(6)	645,2(1)
$Cs_2KYF_6$	Fm3m	6	215,5(8)	668,6(2)
$Cs_2KGdF_6$	Fm3m	6	220,2(6)	676,6(1)
$Li_3InF_6$	Pnma	6	206,7(5) – 209,3(7)	481,8 – 578,3
$Na_3InF_6$	Fm3m	6	180(4)	583,6(1)
$K_3InF_6$	Fm3m	6	183(3)	630,5(1)
$LiGdF_4$	I4 <sub>1</sub> /a	8	229,5(3); 236,7(3)	380,3
$NaGdF_4$	P6	9	235,2(7) – 247,5(6)	363,0; 393,7
$K_2GdF_5$	Pnma	7	223,5(6) – 232,5(3)	381,3; 595,2
$CsGd_2F_7$	P6 <sub>3</sub> /mmc	8/9	221(3) – 268(4)	362,6 – 434,8
$Ba_4Gd_3F_{17}$	R3	8	229,2(7) – 261(5)	405,4; 430,6; 435,8
$Na_2MgInF_7$	Pnma	6	205,6(3) – 208,2(3)	522,8(1); 528,6(1)
$K_2CaGdF_7$	Fm3m	8	248,3(1)	405,5(1)

## 5 Spektroskopische Ergebnisse

### 5.1 Lumineszenz von Pr<sup>3+</sup> in Elpasolith-Wirtsgittern

#### 5.1.1 Einleitung

Unter den Ln<sup>3+</sup>-Ionen besitzt das Pr<sup>3+</sup>-Ion die einzigartige Eigenschaft, dass der niedrigste d-Zustand und der höchste f-Zustand (<sup>1</sup>S<sub>0</sub>) im selben Energiebereich liegen. Ist der <sup>1</sup>S<sub>0</sub>-Zustand unterhalb des niedrigsten 4f<sup>1</sup>5d<sup>1</sup>-Zustandes lokalisiert, so kann er durch 4f<sup>2</sup>[<sup>3</sup>H<sub>4</sub>] → 4f<sup>2</sup>5d<sup>1</sup>-Anregung effizient besetzt werden und Ausgangspunkt für die im Abschnitt 2.4.1 beschriebene Zwei-Photonen-Kaskade sein. Wird der <sup>1</sup>S<sub>0</sub>-Zustand jedoch von den 4f<sup>2</sup>5d<sup>1</sup>-Zuständen überlagert oder liegt sogar höher, so beobachtet man paritätserlaubte interkonfigurale 4f<sup>2</sup>5d<sup>1</sup> → 4f<sup>2</sup>-Übergänge mit Lebensdauern von einigen Nanosekunden und breiten Emissionsbanden im UV-Bereich. Welche Art von Emission stattfindet, hängt in erster Linie vom Wirtsgitter ab, da dieses die Lage der d-Zustände entscheidend beeinflusst. Im Abschnitt 2.5.1 wurde erläutert, dass sich besonders fluoridische Verbindungen als Wirtsgitter für *Quantum Cutter* eignen, da in ihnen die d-Zustände tendenziell am höchsten liegen. Dieser Effekt kann jedoch teilweise wieder rückgängig gemacht werden, wenn das Lumineszenzzentrum von nur wenig F<sup>-</sup>-Ionen koordiniert wird und auf kleinen Gitterplätzen sitzt, weil dann die Kristallfeldaufspaltung groß ist (siehe Abschnitte 2.2.3 und 2.5.2). Von vornherein wurde daher erwartet, dass der <sup>1</sup>S<sub>0</sub>-Zustand und die 4f<sup>1</sup>5d<sup>1</sup>-Zustände von Pr<sup>3+</sup> in den während dieser Arbeit schwerpunktmäßig dargestellten Wirtsgittern des Elpasolith-Typs (KZ = 6) nahe beieinander liegen würden. Aufgrund der Abschätzungen von van der Kolk bzgl. der Lage des niedrigsten <sup>1</sup>S<sub>0</sub>-Zustands in K<sub>2</sub>NaYF<sub>6</sub>:Pr<sup>3+</sup> (46729 cm<sup>-1</sup> [15]) wurde jedoch ebenfalls die Beobachtung der Zwei-Photonen-Kaskade erwartet.

Während dieser Arbeit wurden die Pr<sup>3+</sup>-dotierten Elpasolithe K<sub>2</sub>NaYF<sub>6</sub>, Cs<sub>2</sub>KYF<sub>6</sub> und Cs<sub>2</sub>KGdF<sub>6</sub> spektroskopisch untersucht. Wichtig für die Interpretation der Spektren war die Vorüberlegung, ob die Pr<sup>3+</sup>-Ionen im Wirtsgitter wirklich die

vermeintlich am besten passenden Positionen, d. h.  $Y^{3+}$ - oder  $Gd^{3+}$ -Plätze besetzen. In Tab. 5.1 sind daher die Radien der Kationen, die in den spektroskopisch untersuchten Verbindungen vorkamen, aufgelistet. Es ist ausreichend, nur die auf sechs- und zwölfwache Koordination bezogenen Ionenradien anzugeben, weil es in Elpasolithen nur diese beiden Koordinationszahlen gibt (siehe Abschnitt 4.2.1). Da in der verwendeten Literaturquelle keine Radien für zwölffach koordinierte  $Pr^{3+}$ - und  $Eu^{3+}$ -Ionen angegeben waren, wurden in Tab. 5.1 die entsprechenden Radien der ihnen in der Reihe der Lanthanidionen unmittelbar benachbarten  $Nd^{3+}$  bzw.  $Sm^{3+}$ -Ionen aufgeführt.

Eine Aussage darüber, auf welcher Position die eindotierten  $Pr^{3+}$ -Ionen sitzen lässt sich auch mit Hilfe der entsprechenden  $Eu^{3+}$ -dotierten Verbindungen treffen, die im Abschnitt 5.2 präsentiert werden.

Tab. 5.1: Radien der Kationen [pm], die in den spektroskopisch untersuchten Verbindungen vorkommen; die kursiv gedruckten Ionenradien von  $Nd^{3+}$  und  $Sm^{3+}$  sind zusätzlich aufgeführt [5]

Ion	Ionenradius [pm]	
	KZ = 6	KZ = 12
$Cs^+$	181,0	202,0
$K^+$	152,0	174,0
$Na^+$	116,0	153,0
$Mn^{2+}$	81,0	keine Angabe
$In^{3+}$	94,0	keine Angabe
$Y^{3+}$	104,0	keine Angabe
$Gd^{3+}$	107,8	keine Angabe
$Pr^{3+}$	113,0	keine Angabe
<i><math>Nd^{3+}</math></i>	<i>112,3</i>	<i>141,0</i>
<i><math>Sm^{3+}</math></i>	<i>109,8</i>	<i>138,0</i>
$Eu^{3+}$	108,7	keine Angabe

### 5.1.2 $K_2NaYF_6:Pr^{3+}$

Abb. 5.1 zeigt das Emissionsspektrum von  $K_2NaYF_6:Pr^{3+}$  (1 %), das bei 11,4 K durch Anregung der  $4f^15d^1$ -Konfiguration von  $Pr^{3+}$  bei 186,6 nm erhalten wurde. Deutlich erkennt man f-f-Emissionsbanden, die auf eine Kaskaden-Emission

schließen lassen. Anhand der Wellenlängen der Peak-Maxima und der Lage der f-Zustände von  $\text{Pr}^{3+}$  in  $\text{LaF}_3$  [106] konnte eine Zuordnung der meisten Peaks erfolgen, die in Tab. 5.2 aufgelistet ist. Obwohl die  $^3\text{P}_0$ - und  $^1\text{D}_2$ -Zustände indirekt durch die  $4f^2 \rightarrow 4f^15d^1$ -Anregung besetzt werden, kann nur eine schwache Emission von diesen Zuständen beobachtet werden, was für einen Quenching-Prozess sprechen könnte, der auch an anderer Stelle (bis hin zur völligen Abwesenheit von Emission aus den  $^3\text{P}_0$ - und  $^1\text{D}_2$ -Zuständen) beobachtet und untersucht wurde [107]-[109]. Als mögliche Mechanismen kommen Multi-Phononen-Relaxationen, Cross-Relaxation zwischen  $\text{Pr}^{3+}$ -Paaren oder Energie-Migration zu Quenching-Centern in Frage [15], [110]. Die letzten beiden Mechanismen sollten allerdings bei einer  $\text{Pr}^{3+}$ -Konzentration von 1% wie in der untersuchten Verbindung ineffizient sein. Auch eine Multi-Phononen-Relaxation sollte bei einer für ein fluoridisches Wirtsgitter typischen Schwingungsenergie von ca.  $500 \text{ cm}^{-1}$  [111] eher eine untergeordnete Rolle spielen, so dass weitere Untersuchungen folgen müssen, um diesen Sachverhalt zu klären.

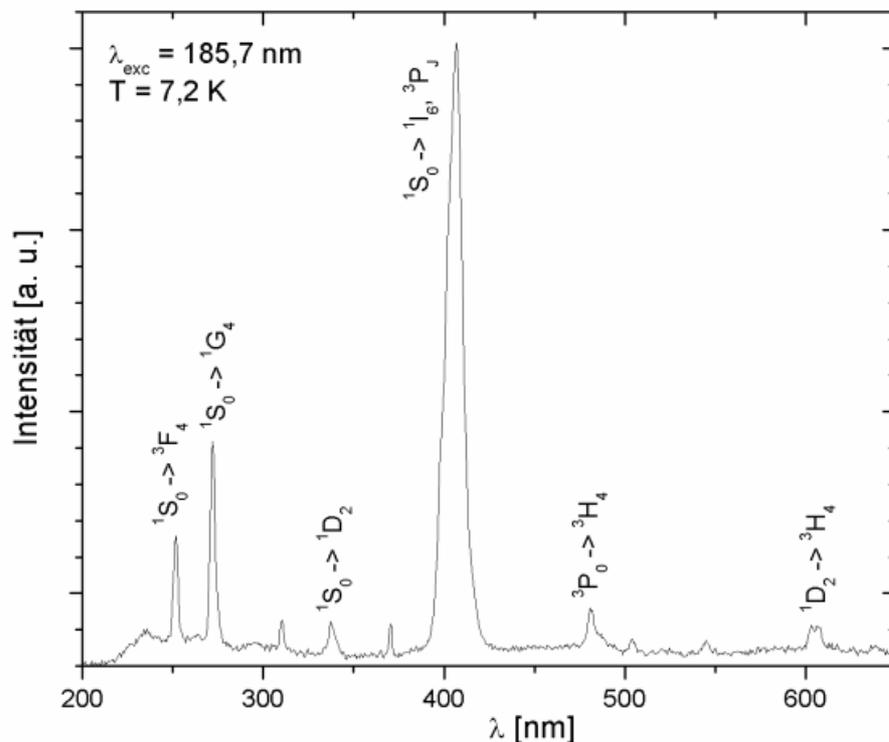


Abb. 5.1: Emissionsspektrum von  $\text{K}_2\text{NaYF}_6:\text{Pr}^{3+}$  (1%), angeregt bei 185,7 nm und 7,2 K.

In Tab. 5.2 sind die Halbwertsbreiten der Peaks und die Flächen unter den Peaks von Abb. 5.1 aufgelistet. Die Halbwertsbreiten entsprechen typischen  $f \rightarrow f$ -Übergängen. Der weitaus intensivste Übergang entspricht wie erwartet der  $^1S_0 \rightarrow ^1I_6, ^3P_J$ -Emission, während andere  $^1S_0$ -Emissionen kleinere Effizienz zeigen. Dies ist auch in anderen Wirtsverbindungen beobachtet worden [15], [110]. Die Auflösung ist jedoch zu gering, um eine Kristallfeldaufspaltung zu detektieren.

**Tab. 5.2:** Beobachtete Übergänge bei  $K_2NaYF_6:Pr^{3+}$  (1 %) (Abb. 5.1) im Vergleich zur Lage der entsprechenden f-Zustände von  $Pr^{3+}$  in  $LaF_3$  [106], Halbwertsbreite der Peaks und Fläche unter den Peaks bezogen auf den  $^1S_0 \rightarrow ^1I_6, ^3P_J$ -Übergang

Übergang	$\Delta E$ ( $K_2NaYF_6$ ) [ $cm^{-1}$ ]	$\Delta E$ ( $LaF_3$ ) [ $cm^{-1}$ ]	Peak-Breite [ $cm^{-1}$ ]	Peak-Fläche [%]
$^1S_0 \rightarrow ^3F_4$	39761,4	39729,8	965,5	37,8
$^1S_0 \rightarrow ^1G_4$	36764,7	36764,7	790,0	69,2
$^1S_0 \rightarrow ^1D_2$	29629,6	29717,7	702	7,5
$^1S_0 \rightarrow ^1I_6, ^3P_J$	24570,0	25252,5	790	100,0
$^3P_0 \rightarrow ^3H_4$	20790,0	20738,3	264	2,9
$^1D_2 \rightarrow ^3H_4$	16570,0	16857,7	263,5	0,7

Das bei 291 K aufgenommene Anregungsspektrum für den  $^1S_0 \rightarrow ^1I_6, ^3P_J$ -Übergang bei 408 nm ist in Abb. 5.2 dargestellt. Der große, breite Peak zwischen 150 und 200 nm entspricht einer typischen  $4f^2 \rightarrow 4f^15d^1$ -Anregung von  $Pr^{3+}$ . Definiert man die Lage des Maximums bei 189,2 nm als den niedrigsten Übergang von  $Pr^{3+}$  in  $K_2NaYF_6$ , so liegt dieser mit umgerechnet  $52854,1 cm^{-1}$  wesentlich höher als von van der Kolk vorhergesagt ( $46729 cm^{-1}$ , [15], [110]).

Es konnte darüber hinaus bei 215 nm ( $46511,6 cm^{-1}$ ) der  $^3H_4 \rightarrow ^1S_0$ -Übergang detektiert werden, der unterhalb der Lage des entsprechenden Übergangs von  $Pr^{3+}$  in  $LaF_3$  ( $46700 cm^{-1}$  [106]) liegt.

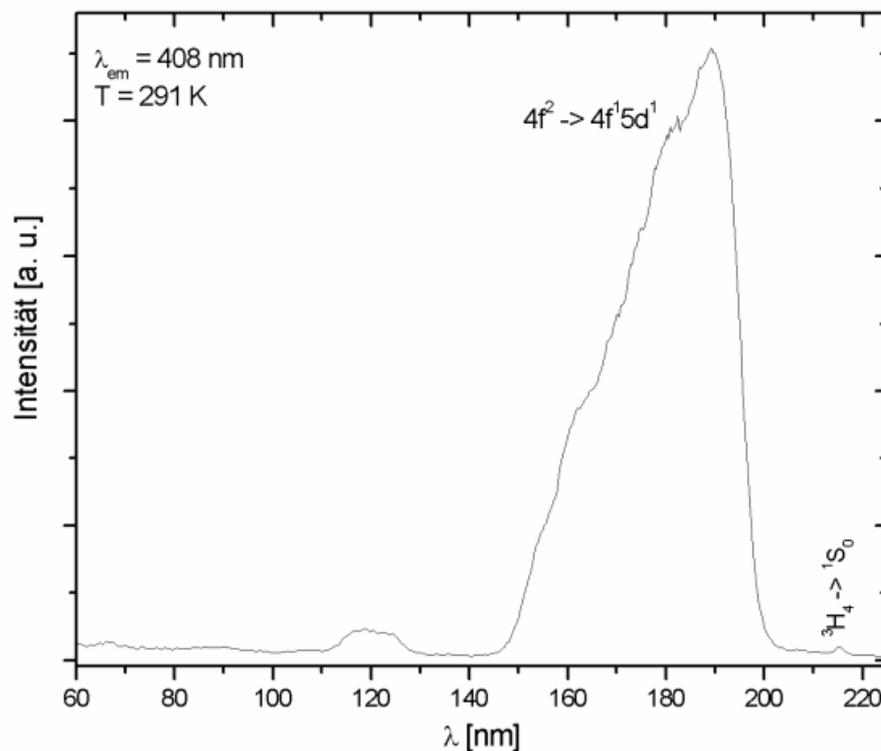


Abb. 5.2: Anregungsspektrum von  $K_2NaYF_6:Pr^{3+}$  (1 %) bei  $\lambda_{em} = 408$  nm und  $T = 291$  K.

Bei der Betrachtung des in Abb. 5.1 dargestellten Emissionsspektrums fällt auf, dass die Peaks der  $^1S_0 \rightarrow ^3F_4$ - und  $^1S_0 \rightarrow ^1G_4$ -Übergänge einen breiten Peak von geringerer Intensität zwischen 225 und 325 nm überlagern. Es kann angenommen werden, dass es sich dabei um eine d-f-Emission handelt. Darum wurde ein weiteres Anregungsspektrum für eine Emissionswellenlänge von 230 nm aufgenommen, das in Abb. 5.3 dargestellt ist. Man erkennt zwei breite und intensive Absorptionsbanden zwischen 140 und 220 nm, die  $f \rightarrow d$ -Übergängen zuzuordnen sind, denn aufgrund der  $O_h$ -Symmetrie ist eine Kristallfeldaufspaltung der 5d-Zustände in zwei Niveaus ( $T_2$  und E) zu erwarten. Der größte Peak besitzt ein Maximum bei etwa 213 nm und überdeckt damit den  $^3H_4 \rightarrow ^1S_0$ -Übergang, der in Abb. 5.2 zu erkennen ist.

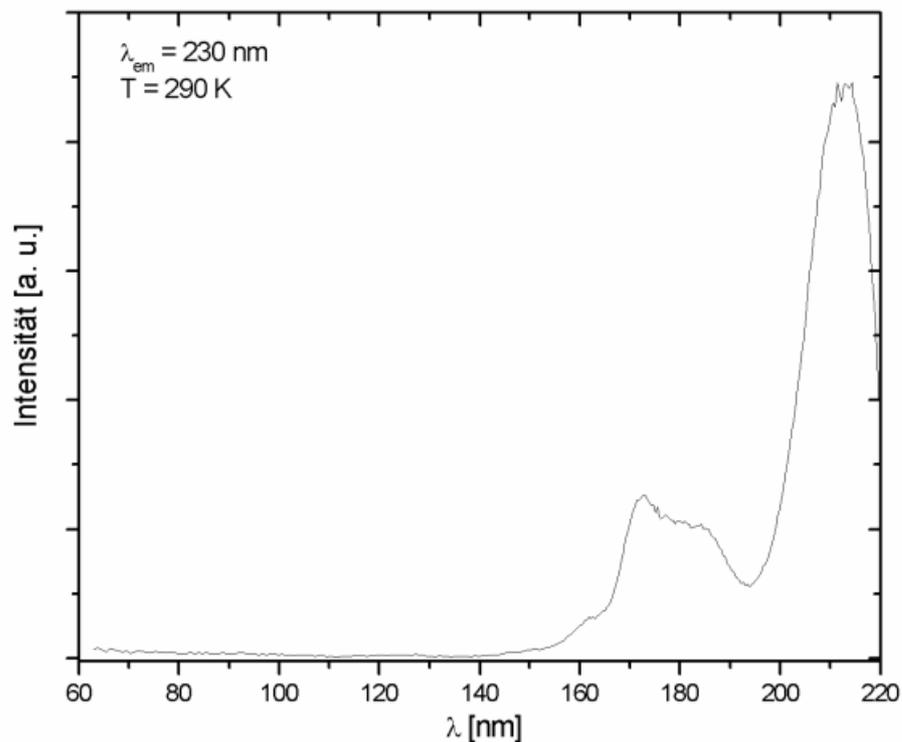


Abb. 5.3: Anregungsspektrum von  $K_2NaYF_6:Pr^{3+}$  (1 %) bei  $\lambda_{em} = 230$  nm und 290 K.

Regt man  $K_2NaYF_6:Pr^{3+}$  in der Region des Maximums dieses größten Peaks an, so erhält man das in Abb. 5.4 gezeigte Emissionsspektrum. Dieses enthält intensive, breite Emissionsbanden zwischen 200 und 300 nm sowie weniger intensive, aber ebenfalls breite Emissionsbanden um 360 und 460 nm. Dass diese Banden  $f \rightarrow d$ -Übergängen zuzuordnen sind, konnte auch durch die Messung von Lebensdauern bestätigt werden. Die bei 290 K für eine Anregung bei 210 nm und einer Emission von 230 nm erhaltene Abklingkurve ist in Abb. 5.5 dargestellt. Es ließ sich eine Lebensdauer von  $\tau = 24$  ns bestimmen, was gut mit bereits bekannten Messwerten übereinstimmt [87].

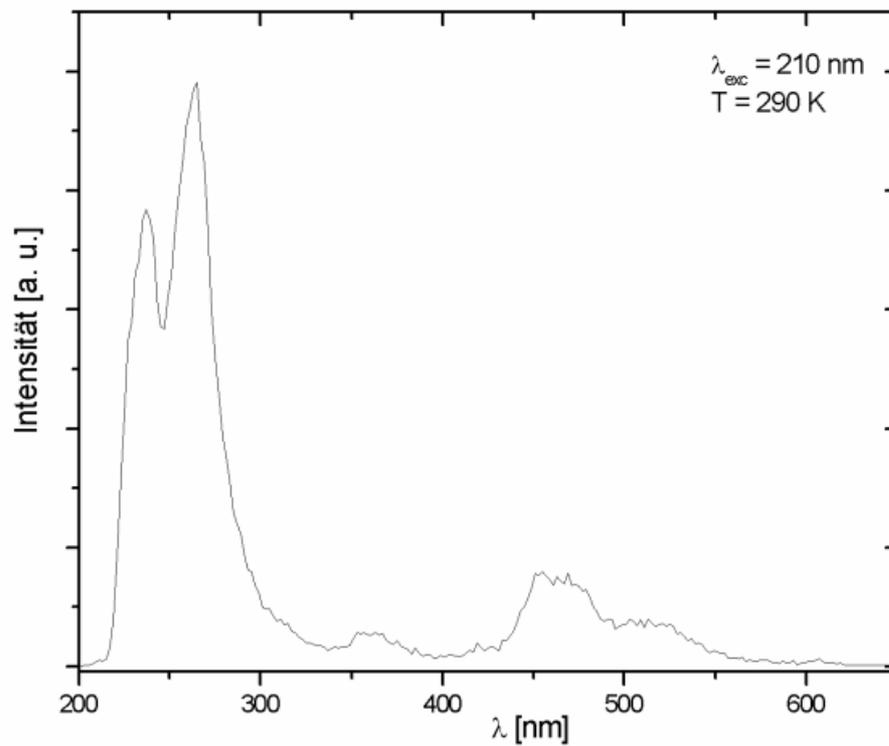


Abb. 5.4: Emissionsspektrum von  $K_2NaYF_6:Pr^{3+}$  (1 %), angeregt bei 210 nm und 290 K.

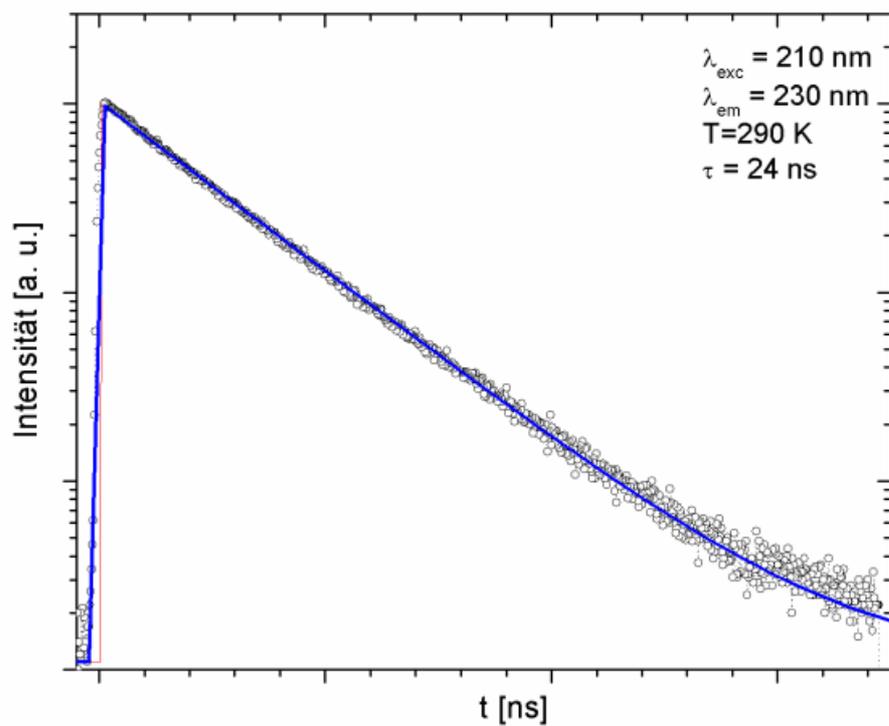


Abb. 5.5: Abklingkurve der 230 nm-Emission von  $K_2NaYF_6:Pr^{3+}$  (1 %) nach Anregung bei 210 nm und 290 K.

Da  $f \rightarrow f$ -Übergänge in Abb. 5.3 gänzlich fehlen, kann festgehalten werden, dass Anregungswellenlängen von über 200 nm hauptsächlich zu d-f-Emissionen führen, während kleinere Anregungswellen (150 bis 200 nm) in erster Linie eine Kaskaden-Emission zur Folge haben. Für diese Beobachtung gibt es hauptsächlich zwei Erklärungsmöglichkeiten: Zum einen könnte, ausgehend vom  $^1S_0$ -Niveau, eine thermische Besetzung des ersten  $4f^15d^1$ -Bandes stattfinden, die dann zu d-f-Emissionen führt. Nach Vink et al. kann dies bei allen  $Pr^{3+}$ -dotierten Verbindungen erfolgen, wenn die Temperatur hoch genug ist und die  $4f^15d^1$ -Zustände nahe genug am  $^1S_0$ -Niveau liegen [111]. Die zweite Möglichkeit wäre, dass in der Verbindung zwei verschiedene kristallographische  $Pr^{3+}$ -Lagen existieren, deren  $4f^15d^1$ -Zustände unterschiedlich hoch liegen. Wie bereits im Abschnitt 2.2.3 erläutert wurde, hängt die Lage der  $4f^2 \rightarrow 4f^15d^1$ -Übergänge maßgeblich von der Koordinationszahl des  $Pr^{3+}$ -Ions ab. Kleine Koordinationszahlen führen aufgrund der ebenfalls kleineren Pr-F-Abstände zu einer großen Kristallfeldaufspaltung der d-Zustände und damit zu einem niedrig liegenden tiefsten  $4f^2 \rightarrow 4f^15d^1$ -Übergang. Wenn dieser unter dem  $^1S_0$ -Zustand liegt, werden nur noch d-f-Emissionen beobachtet.

In  $K_2NaYF_6:Pr^{3+}$  liegt, unter der Annahme, dass ausschließlich  $Y^{3+}$ -Positionen besetzt werden, nur eine Lage für die  $Pr^{3+}$ -Ionen vor. Theoretisch ist jedoch vorstellbar, dass sie auch teilweise die Positionen der  $Na^+$ - oder der  $K^+$ -Ionen besetzt. Dieser Teil könnte dann eine Zwei-Photonen-Kaskade emittieren, während die auf den  $Y^{3+}$ -Positionen liegenden  $Pr^{3+}$ -Ionen d-f-Emissionen zeigen. In Anbetracht der in Tab. 5.1 aufgeführten Ionenradien erscheint allerdings höchstens eine (teilweise) Besetzung der Na-Lage durch  $Pr^{3+}$  sinnvoll, denn die Differenz der Radien von zwölfmal koordinierten  $K^+$ - und  $Pr^{3+}$ -Ionen beträgt etwa 60 pm. Der Unterschied zwischen den Radien von sechsfach koordinierten  $Na^+$ - und  $Pr^{3+}$ -Ionen ist dagegen mit 3 pm verschwindend gering. Was allerdings noch zu beachten bleibt, ist die im Abschnitt 4.2.2 erwähnte Verzerrung der Elpasolith-Struktur von  $K_2NaYF_6$  in Richtung der Kryolith-Struktur. In dieser weichen die Koordinationszahlen der beiden einwertigen Kationen nicht mehr so sehr voneinander ab, und demzufolge nähern sich auch ihre Radien an. Eine Besetzung der K-Lage durch  $Pr^{3+}$ -Ionen ist darum in einem Kryolith-Wirtsgitter

wahrscheinlicher als in einem Wirtsgitter mit idealer Elpasolith-Struktur. Es müssen also noch weitere Untersuchungen vorgenommen werden, um die Kristallstruktur von  $K_2NaYF_6$  exakt zu beschreiben.

Aus den in Abb. 5.6 gezeigten Emissionsspektren mit Anregungswellenlängen von 185,7 bzw. 199,6 nm lässt sich folgern, dass eine thermische Besetzung des ersten  $4f^15d^1$ -Bandes als Erklärung für das gleichzeitige Auftreten einer Zwei-Photonen-Kaskade und d-f-Emissionen in  $K_2NaYF_6:Pr^{3+}$  nahezu ausgeschlossen werden kann. Die schwarze Linie gibt nochmals das Spektrum aus Abb. 5.1 wieder, bei dem das Fluoreszenzlicht in einem langen Zeitfenster detektiert wurde. Auf diese Weise treten die vergleichsweise langsamen  $f \rightarrow f$ -Übergänge in den Vordergrund. Die blaue Linie zeigt dagegen das Spektrum einer Messung mit Anregung bei 199,6 nm und Detektion des Fluoreszenzlichts in einem kurzen Zeitfenster. Dadurch sind die schnellen d-f-Emissionen zu erkennen. Da beide Spektren bei einer Temperatur von 7,2 K aufgenommen wurden, können diese d-f-Emissionen nicht durch eine thermische Besetzung von  $4f^15d^1$ -Zuständen erklärt werden.

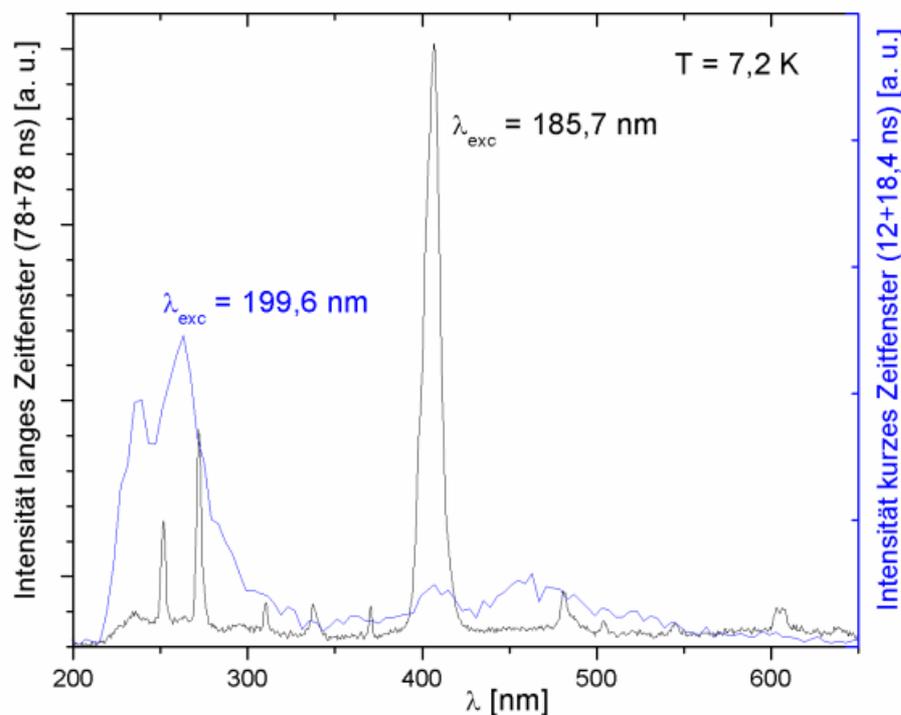


Abb. 5.6: Emissionsspektren von  $K_2NaYF_6:Pr^{3+}$  (1 %) bei 7,2 K und Anregungswellenlängen von 185,7 nm (schwarze Linie) sowie 199,6 nm (blaue Linie).

### 5.1.3 $\text{K}_2\text{NaYF}_6:\text{Pr}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$

Im Abschnitt 2.4.3 wurde erwähnt, dass der Anwendung der Zwei-Photonen-Kaskade von  $\text{Pr}^{3+}$  für Beleuchtungszwecke im Wege steht, dass ihr intensivster Übergang, die  $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{I}_6, ^3\text{P}_J$ -Emission, in einem für das menschliche Auge nicht empfindlichen Bereich stattfindet. Dieses Problem könnte man durch die Codotierung eines Ions lösen, dass die  $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{I}_6, ^3\text{P}_J$ -Emission effizient in sichtbares Licht umwandelt. Obwohl sich für diese Aufgabe theoretisch  $\text{Mn}^{2+}$  eignen sollte, konnte bisher in keinem  $\text{Pr}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ -dotierten System ein Energietransfer zwischen den beiden Ionen beobachtet werden [35]-[37]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher am Beispiel des Wirtsgitters  $\text{K}_2\text{NaYF}_6$  untersucht, ob der  $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{I}_6, ^3\text{P}_J$ -Übergang von  $\text{Pr}^{3+}$  in Elpasolithen codotierte  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen effektiv anregt. Dazu wurde  $\text{K}_2\text{NaYF}_6:\text{Pr}^{3+}$  (1%),  $\text{Mn}^{2+}$  (5 %) dargestellt (die genaue Zusammensetzung war aus Gründen der Elektroneutralität „ $\text{K}_2\text{Na}_{1,05}\text{Y}_{0,94}\text{Pr}_{0,01}\text{Mn}_{0,05}\text{F}_6$ “).

$\text{Mn}^{2+}$  gehört zu den Übergangsmetallionen und besitzt die Elektronenkonfiguration  $[\text{Ar}]3d^5$ . Anders als die 4f-Orbitale der Lanthanidionen, sind die 3d-Orbitale der Übergangsmetalle nicht durch andere Elektronenschalen abgeschirmt, so dass die Aufspaltung der Mehrelektronenzustände in einem Kristallfeld sehr groß ist. Trägt man die Größe der Aufspaltung in Abhängigkeit von der Kristallfeldgröße auf, so erhält man ein so genanntes Tanabe-Sugano-Diagramm. In Abb. 5.7 ist ein solches für ein  $3d^5$ -System im oktaedrischen Ligandenfeld aufgetragen. Dieses ist auch für die  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen in  $\text{K}_2\text{NaYF}_6:\text{Pr}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$  gültig, da aufgrund der Ionenradien (Tab. 5.1) davon ausgegangen werden kann, dass sie in diesem Wirtsgitter die Plätze der oktaedrisch koordinierten  $\text{Y}^{3+}$ -Ionen besetzen. Abb. 5.7 zeigt, dass die Energiedifferenz zwischen dem ersten angeregten Zustand  $^4\text{T}_{1g}(^4\text{G})$  und dem Grundzustand  $^6\text{A}_{1g}(^6\text{S})$  kleiner wird, wenn die Kristallfeldstärke ansteigt. Da die Emission von  $\text{Mn}^{2+}$  durch den  $^4\text{T}_{1g}(^4\text{G}) \rightarrow ^6\text{A}_{1g}(^6\text{S})$ -Übergang zustande kommt, bedeutet dies, dass sie durch größere Abstände von  $\text{Mn}^{2+}$  zu den Liganden oder Übergang zur tetraedrischen Koordination ( $\Rightarrow$  stärkere Kristallfeldaufspaltung bei gleichen Metall-Ligand-Abständen) in Richtung Blau verschiebt. Im Wirtsgitter  $\text{K}_2\text{NaYF}_6$ , d. h. oktaedrischer Koordination durch  $\text{F}^-$ -Ionen, wird eine rote Emission von  $\text{Mn}^{2+}$  erwartet [15].

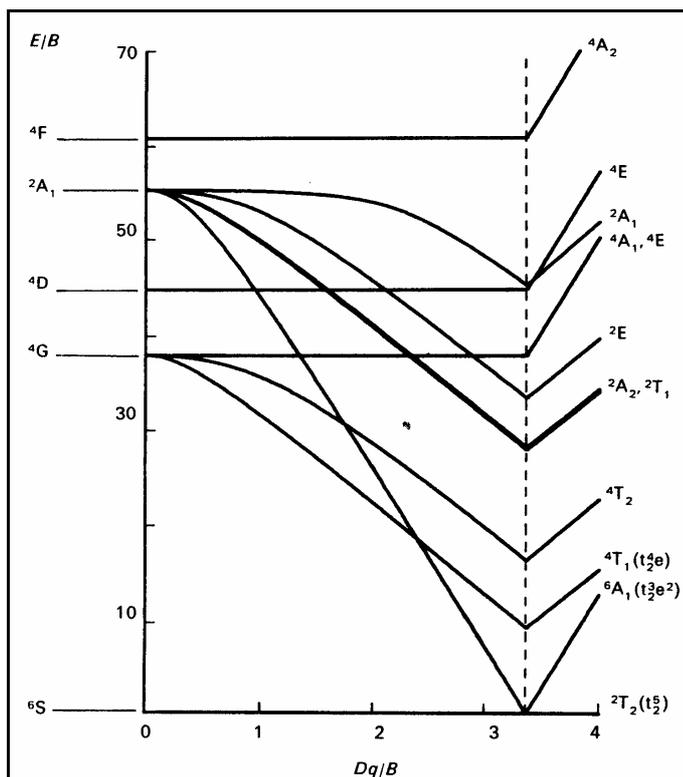


Abb. 5.7: Tanabe-Sugano-Diagramm für ein  $3d^5$ -System im oktaedrischen Ligandenfeld [112].

Abb. 5.8 zeigt das bei 7,4 K und einer Anregungswellenlänge von 185,7 nm gemessene Emissionsspektrum von  $K_2NaYF_6:Pr^{3+}, Mn^{2+}$ . Es ähnelt stark dem Emissionsspektrum von  $K_2NaYF_6:Pr^{3+}$  in Abb. 5.1, denn es sind ebenfalls die zur  $Pr^{3+}$ -Kaskaden-Emission gehörenden  $f \rightarrow f$ -Übergänge zu erkennen. Einen großen Unterschied macht jedoch der breite und intensive Peak zwischen 550 und 700 nm (Maximum bei 600 nm). Dieser lässt sich dem  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^6A_{1g}$ -Übergang von  $Mn^{2+}$  auf einer Lage mit  $O_h$ -Symmetrie zuordnen. Ein Vergleich mit der Lage der  $f$ -Zustände von  $Pr^{3+}$  in  $LaF_3$  [106] sowie die Angabe der Peak-Halbwertsbreiten und Fläche unter den Peaks ist in Tab. 5.3 aufgelistet.

Ein weiterer Unterschied des Emissionsspektrums aus Abb. 5.8 im Vergleich zu dem aus Abb. 5.1 ist das Vorhandensein von mehreren breiten Banden zwischen 300 und 500 nm. Obwohl diese Banden von den Peaks der  $f$ - $f$ -Emissionen überlagert werden, weisen sie auf gleichzeitig stattfindende  $f \rightarrow d$ -Übergänge hin, was sich anhand einiger der im Folgenden gezeigten Anregungs- und Emissionsspektren belegen lässt.

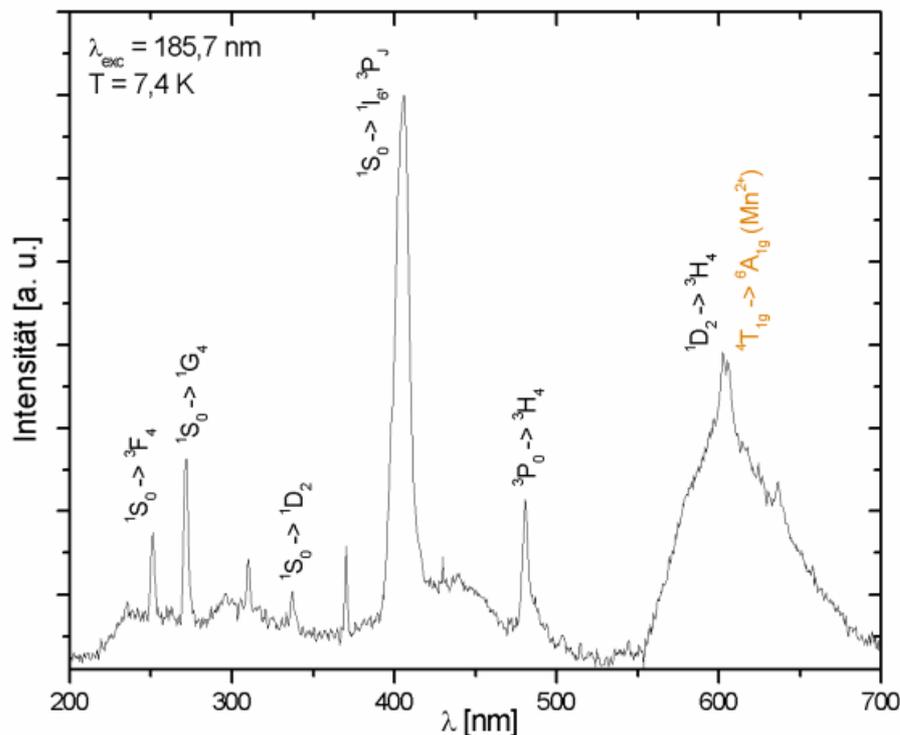


Abb. 5.8: Emissionsspektrum von  $K_2NaYF_6:Pr^{3+}$  (1%),  $Mn^{2+}$  (5%) angeregt bei 185,7 nm und 7,4 K.

Tab. 5.3: Beobachtete Übergänge bei  $K_2NaYF_6:Pr^{3+}$  (1%),  $Mn^{2+}$  (5%) (Abb. 5.8) im Vergleich zur Lage der entsprechenden f-Zustände von  $Pr^{3+}$  in  $LaF_3$  [106], Halbwertsbreite der Peaks und Fläche unter den Peaks bezogen auf den  $1S_0 \rightarrow 1I_6, 3P_J$ -Übergang

Übergang	$\Delta E$ ( $K_2NaYF_6$ ) [ $cm^{-1}$ ]	$\Delta E$ ( $LaF_3$ ) [ $cm^{-1}$ ]	Peak-Breite [ $cm^{-1}$ ]	Peak-Fläche [%]
$1S_0 \rightarrow 3F_4$	39840,6	39729,8	395	47,6
$1S_0 \rightarrow 1G_4$	36764,7	36764,7	366,8	63,8
$1S_0 \rightarrow 1D_2$	29629,6	29717,7	225,7	29,7
$1S_0 \rightarrow 1I_6, 3P_J$	24630,5	25252,5	564,3	100,0
$3P_0 \rightarrow 3H_4$	20811,7	20738,3	141,0	34,5
$1D_2 \rightarrow 3H_4$	16597,5	16857,7	197,5	22,7
$4T_{1g} \rightarrow 6A_{1g}$ ( $Mn^{2+}$ )	16666,7	---	1353,3	196,8

Abb. 5.9 zeigt das Anregungsspektrum für die  $1S_0 \rightarrow 1I_6, 3P_J$ -Emission in  $K_2NaYF_6:Pr^{3+}, Mn^{2+}$ . Es weist große Ähnlichkeit mit dem Anregungsspektrum von  $K_2NaYF_6:Pr^{3+}$  in Abb. 5.2 auf. Allerdings ist die Absorptionskante bei 200 nm im unteren Bereich nicht mehr so deutlich ausgeprägt, da sich zwischen 200 und 250 nm ein breiter Peak von niedriger Intensität befindet, der es schwer macht, die Lage des  $1S_0$ -Zustands zu erkennen.

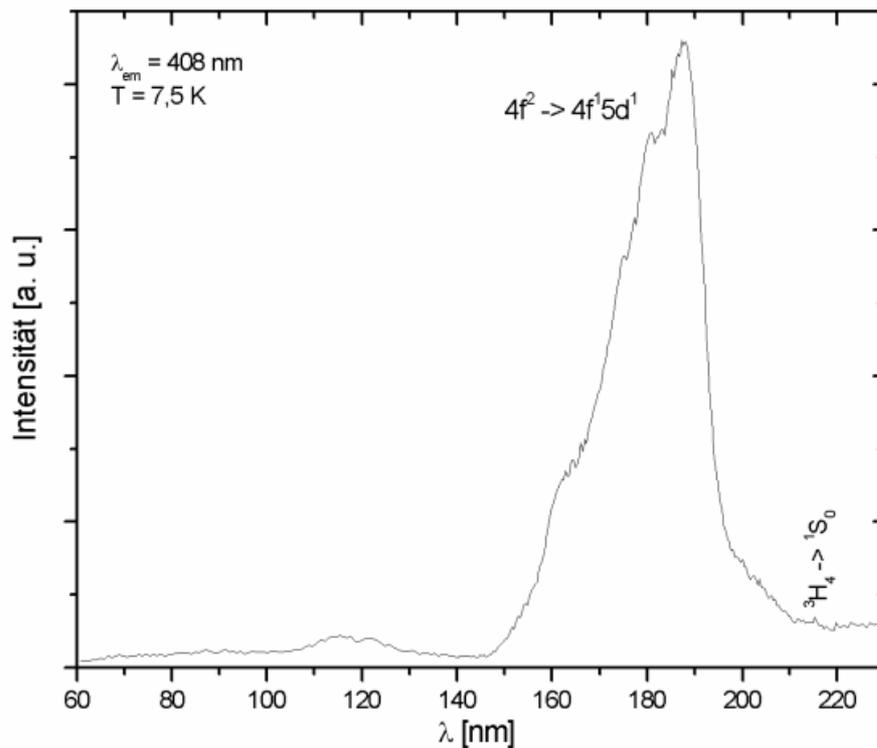


Abb. 5.9: Anregungsspektrum von  $K_2NaYF_6:Pr^{3+}$  (1%),  $Mn^{2+}$  (5%) bei  $\lambda_{em} = 408$  nm und  $T = 7,5$  K.

Aufgrund der festgestellten Analogien zum Lumineszenzverhalten von  $K_2NaYF_6:Pr^{3+}$ , wurde auch für  $K_2NaYF_6:Pr^{3+}, Mn^{2+}$  ein Anregungsspektrum bei einer Emissionswellenlänge von 230 nm aufgenommen. Das zugehörige Spektrum in Abb. 5.10 ist vergleichbar mit dem in Abb. 5.3. Auch für  $K_2NaYF_6:Pr^{3+}, Mn^{2+}$  wurde darum ein Emissionsspektrum mit einer Anregungsenergie von ca. 210 nm gemessen (Abb. 5.11), das wiederum seinem Pendant in Abb. 5.4 entspricht. Lediglich bei ca. 600 nm ist im Emissionsspektrum von  $K_2NaYF_6:Pr^{3+}, Mn^{2+}$  zusätzlich ein schwacher, breiter Peak zu erkennen, der auf einen geringen Energietransfer von  $Pr^{3+}$ -Ionen auf  $Mn^{2+}$ -Ionen hindeuten könnte.

Aus den Messungen folgt, dass in  $K_2NaYF_6:Pr^{3+}, Mn^{2+}$  kein Energietransfer von  $Pr^{3+}$  auf  $Mn^{2+}$  über die Zwei-Photonen-Kaskade, sondern höchstens teilweise durch die UV-Strahlung der d-f-Emissionen zustande kommt.

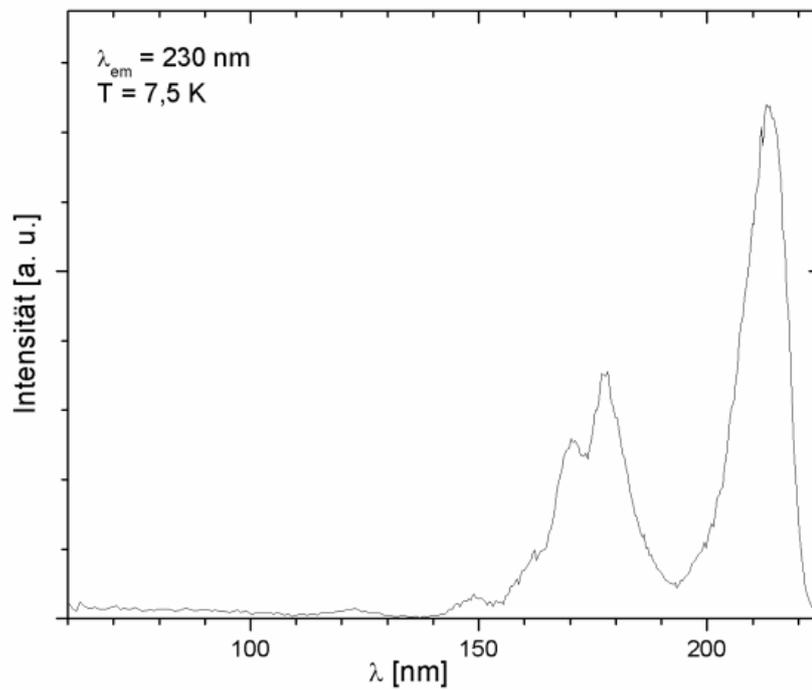


Abb. 5.10: Anregungsspektrum von  $K_2NaYF_6:Pr^{3+}$  (1 %),  $Mn^{2+}$  (5 %) bei  $\lambda_{em} = 230 \text{ nm}$  und  $T = 7,5 \text{ K}$ .

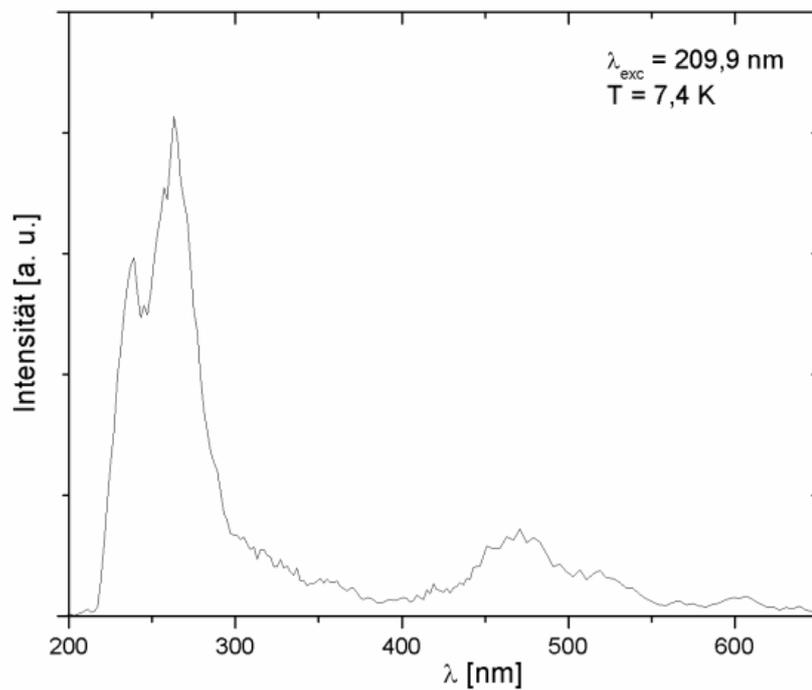


Abb. 5.11: Emissionsspektrum von  $K_2NaYF_6:Pr^{3+}$  (1 %),  $Mn^{2+}$  (5 %) angeregt bei 209,9 nm und 7,4 K.

Um die angeregten Zustände von  $Mn^{2+}$  zu untersuchen, wurde ein weiteres Anregungsspektrum bei der  $Mn^{2+}$ -Emissionswellenlänge (590 nm) aufgenommen, das in Abb. 5.12 gezeigt ist. Darin ist im Wesentlichen eine dreigeteilte Banden-

struktur zu erkennen, wobei die beiden breiten Peaks im hochenergetischen Bereich (80 bzw. 125 nm) eine Anregung der  $\text{Mn}^{2+}$ -Emission durch Energietransfer aus dem Wirtsgitter nahe legen. Der dritte Teil der Bandenstruktur liegt insgesamt zwischen 150 und 250 nm und ist seinerseits in einen Peak von großer Intensität bei 180 nm, zwei Schultern bei 200 und 215 nm sowie einem kleineren Peak bei 164 nm unterteilt. Es ist anzunehmen, dass diese Absorptionsbanden hauptsächlich durch direkte Anregung der  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen und damit ohne den gewünschten Energietransfer von  $\text{Pr}^{3+}$ - zu  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen zustande kommen. Um dies zu verifizieren, müssen in Zukunft Messungen an einem nur mit  $\text{Mn}^{2+}$ -dotierten System durchgeführt werden.

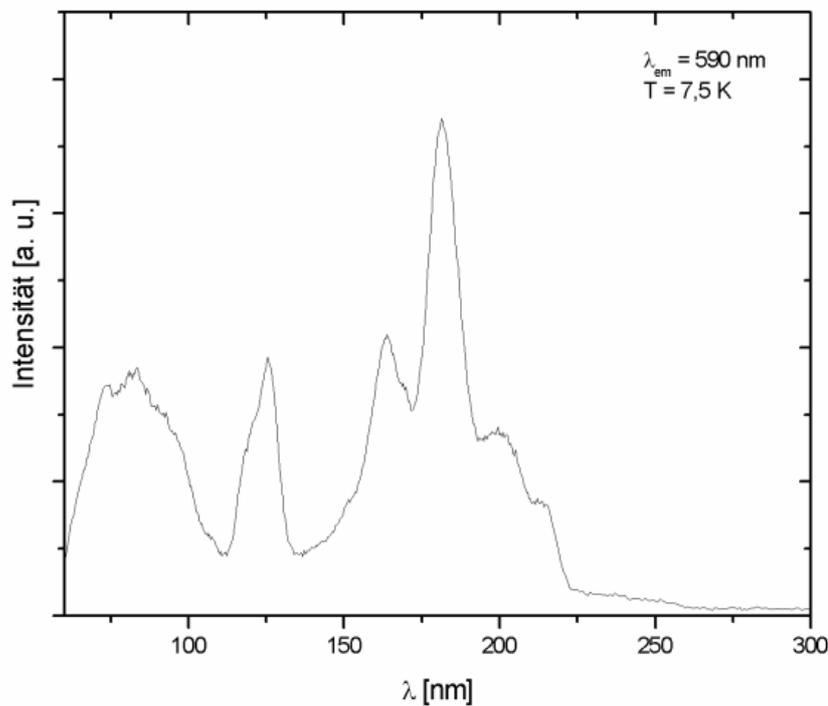


Abb. 5.12: Anregungsspektrum von  $\text{K}_2\text{NaYF}_6:\text{Pr}^{3+}$  (1%),  $\text{Mn}^{2+}$  (5%) bei  $\lambda_{em} = 590 \text{ nm}$  und  $T = 7,5 \text{ K}$ .

Zusammenfassend kann also festgestellt werden, dass es im Wirtsgitter  $\text{K}_2\text{NaYF}_6$  zwei unterschiedliche Lagen für eindotierte  $\text{Pr}^{3+}$ -Ionen zu geben scheint. Die  $\text{Pr}^{3+}$ -Ionen auf der einen Lage zeigen nach einer Anregung bei etwa 186 nm eine Zwei-Photonen-Emission, während der  $^1\text{S}_0$ -Zustand der  $\text{Pr}^{3+}$ -Ionen auf den anderen Gitterplätzen höher als der niedrigste  $4f^2 \rightarrow 4f^15d^1$ -Übergang liegt und sie auf Anregung bei ungefähr 210 nm nur UV-Strahlung emittieren.

### 5.1.4 Cs<sub>2</sub>KYF<sub>6</sub>:Pr<sup>3+</sup>

Abb. 5.13 zeigt das bei 9,9 K und einer Anregungswellenlänge von 180 nm aufgenommene Emissionsspektrum von Cs<sub>2</sub>KYF<sub>6</sub>:Pr<sup>3+</sup> (0,5 %). Aufgrund der zu beobachtenden scharfen und intensiven Peaks und ihren Lagen ist offensichtlich, dass auch in diesem Wirtsgitter *Quantum Cutting* auftritt. Ein Vergleich mit der Lage der f-Zustände von Pr<sup>3+</sup> in LaF<sub>3</sub> [106] sowie die Angabe der Peak-Halbwertsbreiten und Fläche unter den Peaks ist in Tab. 5.4 aufgelistet.

Es ist auffällig, dass der <sup>1</sup>S<sub>0</sub> → <sup>1</sup>D<sub>2</sub>-Übergang so schwach ist, dass der zugehörige Peak im Spektrum nicht mit Sicherheit zugeordnet werden kann, während der <sup>1</sup>D<sub>2</sub> → <sup>3</sup>H<sub>4</sub>-Übergang, also die zweite Stufe der über den <sup>1</sup>D<sub>2</sub>-Zustand laufenden Zwei-Photonen-Kaskade dem intensivsten Peak im Spektrum zugeordnet werden kann. Eine denkbare Erklärung dafür ist, dass der <sup>1</sup>D<sub>2</sub>-Zustand nicht durch Emission aus dem <sup>1</sup>S<sub>0</sub>-Niveau, sondern durch strahlungslose Relaxation aus dem <sup>3</sup>P<sub>0</sub>-Niveau besetzt wird. Die Energiedifferenz ist jedoch mit knapp 3900 cm<sup>-1</sup> recht groß für eine strahlungslose Relaxation, wenn man eine in fluoridischen Wirtsgittern typische Schwingungsenergie von ca. 500 cm<sup>-1</sup> [111] in Betracht zieht.

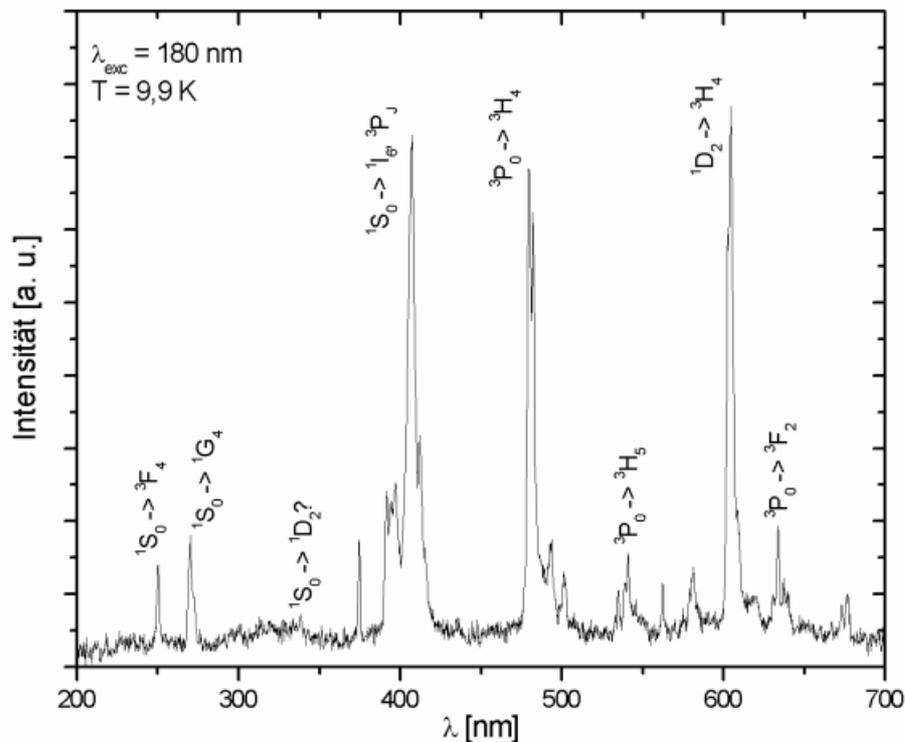


Abb. 5.13: Emissionsspektrum von Cs<sub>2</sub>KYF<sub>6</sub>:Pr<sup>3+</sup> (0,5 %), angeregt bei 180 nm und 9,9 K.

**Tab. 5.4:** Beobachtete Übergänge bei  $\text{Cs}_2\text{KYF}_6:\text{Pr}^{3+}$  (0,5 %) (Abb. 5.13) im Vergleich zur Lage der entsprechenden f-Zustände von  $\text{Pr}^{3+}$  in  $\text{LaF}_3$  [106], Halbwertsbreite der Peaks und Fläche unter den Peaks bezogen auf den  $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{I}_6, ^3\text{P}_J$ -Übergang

Übergang	$\Delta E$ ( $\text{Cs}_2\text{KYF}_6$ ) [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\Delta E$ ( $\text{LaF}_3$ ) [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Peak-Breite [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Peak-Fläche [%]
$^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{F}_4$	39920,2	39729,8	238,2	11,5
$^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{G}_4$	37023,3	36764,7	268,1	20,0
$^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{D}_2$	29568,3	29717,7	nicht bestimmbar	nicht bestimmbar
$^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{I}_6, ^3\text{P}_J$	24539,9	25252,5	327,6	100,0
$^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$	20846,4	20738,3	208,5	45,6
$^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_5$	18470,6	18566,7	119,1	5,3
$^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$	16539,9	16857,7	119,1	23,4
$^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$	15775,4	15706,0	89,3	7,4

Abb. 5.14 zeigt das zum  $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{I}_6, ^3\text{P}_J$ -Übergang gehörende Anregungsspektrum. Dieses besitzt fünf Maxima und eine scharfe Kante bei etwa 210 nm. Aufgrund ihrer Breite und Intensität können die Banden wie erwartet  $4f^2 \rightarrow 4f^15d^1$ -Übergängen zugeordnet werden. Die Detektion von fünf  $f \rightarrow d$ -Übergängen und somit fünf Kristallfeldniveaus widerspricht jedoch der  $O_h$ -Punktsymmetrie der  $\text{Y}^{3+}$ -Lage in  $\text{Cs}_2\text{KYF}_6$ . Eine Erklärung dafür ist wieder, dass die  $\text{Pr}^{3+}$ -Ionen unterschiedliche Lagen besetzen. Dies ist aber aufgrund der Ionenradien (Tab. 5.1) sehr unwahrscheinlich, weil die  $\text{Pr}^{3+}$ -Ionen zu einem großen Anteil die  $\text{Cs}^+$ -Lage besetzen müssten, um annähernd gleiche Intensitäten der jeweiligen  $f \rightarrow d$ -Übergänge zu erhalten. Vielmehr muss hier davon ausgegangen werden, dass die  $\text{Pr}^{3+}$ -Ionen lediglich die  $\text{Y}^{3+}$ -Lage besetzen und dabei das Gitter aufgrund der unterschiedlichen Größe der Kationen so verzerrt wird, dass die  $O_h$ -Punktsymmetrie dieser Lage aufgehoben wird. Der  $^1\text{S}_0$ -Zustand, der bei einer größeren Wellenlänge liegen muss als die  $f \rightarrow d$ -Übergänge, ist im Spektrum nicht zu erkennen.

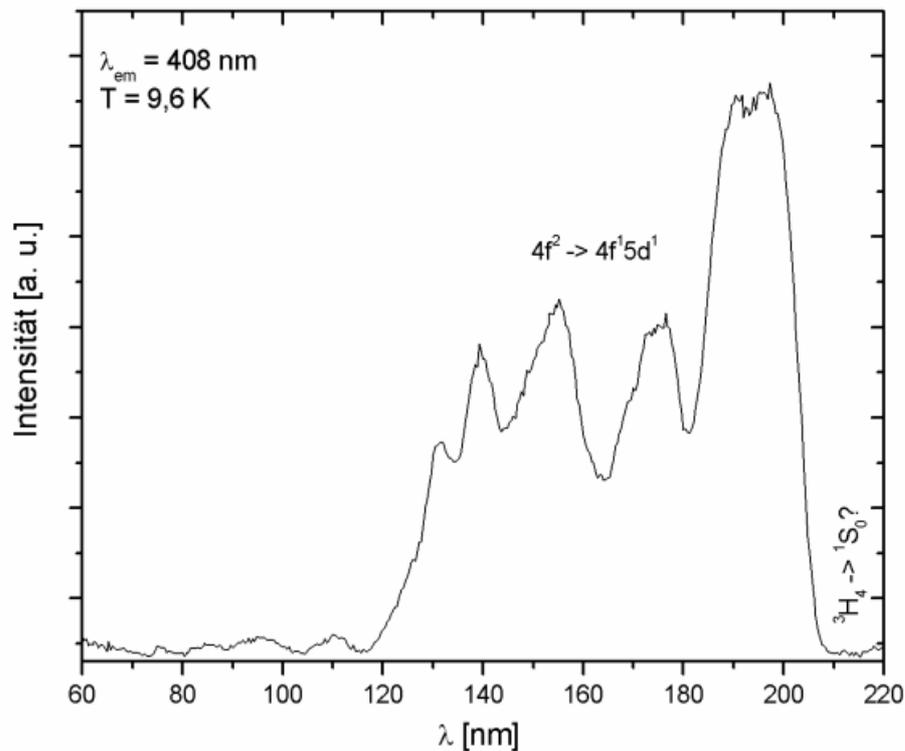


Abb. 5.14: Anregungsspektrum von  $\text{Cs}_2\text{KYF}_6:\text{Pr}^{3+}$  (0,5 %) bei  $\lambda_{em} = 408 \text{ nm}$  und  $T = 9,6 \text{ K}$ .

Um zu überprüfen, ob auch im  $\text{Cs}_2\text{KYF}_6$ -Wirtsgitter mehrere Lagen für die  $\text{Pr}^{3+}$ -Ionen existieren, wurden weitere Spektren aufgenommen. Das Anregungsspektrum in Abb. 5.15 wurde bei 10 K und einer Emissionswellenlänge von 320 nm (wo  $\text{K}_2\text{NaYF}_6:\text{Pr}^{3+}$  d-f-Emission zeigte) aufgenommen. Es weist zwei breite und intensive Banden auf, die Maxima bei etwa 155 und 220 nm besitzen und f  $\rightarrow$  d-Übergängen zuzuordnen sind. Zwischen 180 und 200 nm, also dort, wo nach Abb. 5.14 der  $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{I}_6, ^3\text{P}_J$ -Übergang (und damit die Zwei-Photonen-Kaskade) seine intensivste Anregungsbande besitzt, erfolgt in Abb. 5.15 nur wenig Anregung, weshalb im Emissionsspektrum von Abb. 5.13 auch nur f  $\rightarrow$  f-Übergänge zu sehen sind.

Das Emissionsspektrum in Abb. 5.16 wurde bei einer Anregungswellenlänge von 210,8 nm aufgenommen. Es konnte lediglich eine breite, aber strukturierte Bande zwischen 220 und 400 nm detektiert werden, die einer d-f-Emission entspricht. Jedoch sind die Spezies, die kein *Quantum Cutting*, sondern nur f  $\rightarrow$  d-Übergänge zeigen, in weitaus geringerem Maße im Wirtsgitter vorhanden, wie man anhand der relativen Intensitäten der Übergänge sehen kann.

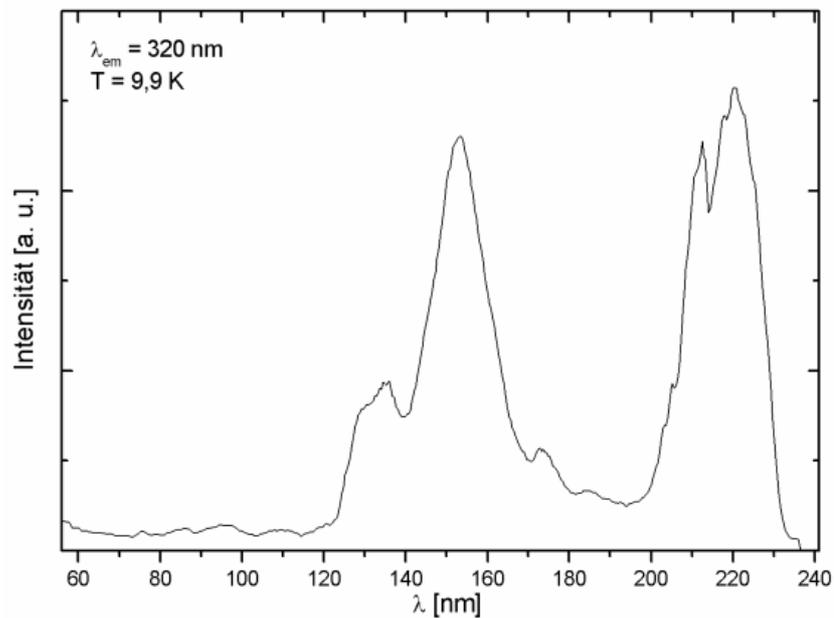


Abb. 5.15: Anregungsspektrum von  $\text{Cs}_2\text{KYF}_6:\text{Pr}^{3+}$  (0,5 %) bei  $\lambda_{em} = 320 \text{ nm}$  und  $T = 9,9 \text{ K}$ .

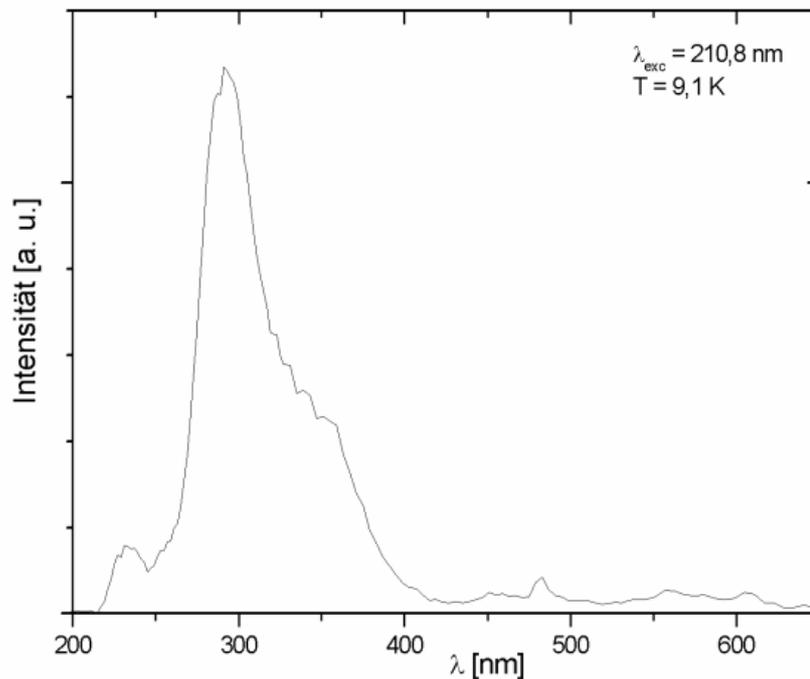


Abb. 5.16: Emissionsspektrum von  $\text{Cs}_2\text{KYF}_6:\text{Pr}^{3+}$  (0,5 %), angeregt bei  $210,8 \text{ nm}$  und  $9,1 \text{ K}$ .

### 5.1.5 $\text{Cs}_2\text{KGdF}_6:\text{Pr}^{3+}$

Wie das Emissionsspektrum in Abb. 5.17 zeigt, ist eine Zwei-Photonen-Emission von  $\text{Pr}^{3+}$ -Ionen auch im Wirtsgitter  $\text{Cs}_2\text{KGdF}_6$  möglich. Der Peak der  $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{I}_6, ^3\text{P}_J$ -Emission ist wie bei den bereits vorgestellten Verbindungen der intensivste, während in Analogie zum Emissionsspektrum von  $\text{Cs}_2\text{KYF}_6:\text{Pr}^{3+}$  in

Abb. 5.13 der dem  $^1S_0 \rightarrow ^1D_2$ -Übergang entsprechende Peak nicht detektiert werden konnte. Neben den Peaks, die sich der Zwei-Photonen-Kaskade zuordnen lassen (Tab. 5.5), ist ein weiterer bei 311,6 nm zu erkennen. Dieser gehört zum  $^6P_{7/2} \rightarrow ^8S_{7/2}$ -Übergang der  $Gd^{3+}$ -Ionen. Ein Vergleich mit der Lage der f-Zustände von  $Pr^{3+}$  in  $LaF_3$  [106] sowie die Angabe der Peak-Halbwertsbreiten und Fläche unter den Peaks ist in Tab. 5.5 aufgelistet.

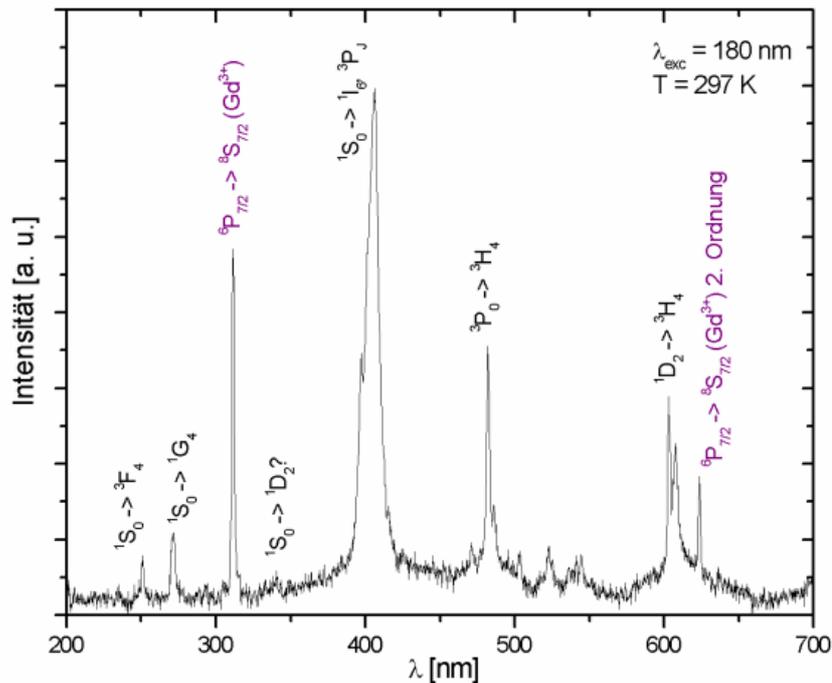


Abb. 5.17: Emissionsspektrum von  $Cs_2KGdF_6:Pr^{3+}$  (0,5 %), angeregt bei 180 nm und 297 K.

Tab. 5.5: Beobachtete Übergänge bei  $Cs_2KGdF_6:Pr^{3+}$  (0,5 %) (Abb. 5.17) im Vergleich zur Lage der entsprechenden f-Zustände von  $Pr^{3+}/Gd^{3+}$  in  $LaF_3$  [106], Halbwertsbreite der Peaks und Fläche unter den Peaks bezogen auf den  $^1S_0 \rightarrow ^1I_6, ^3P_J$ -Übergang

Übergang	$\Delta E$ ( $Cs_2KGdF_6$ ) [ $cm^{-1}$ ]	$\Delta E$ ( $LaF_3$ ) [ $cm^{-1}$ ]	Peak-Breite [ $cm^{-1}$ ]	Peak-Fläche [%]
$^1S_0 \rightarrow ^3F_4$	39840,6	39729,8	285,9	4,8
$^1S_0 \rightarrow ^1G_4$	36805,3	36764,7	375,3	8,1
$^6P_{7/2} \rightarrow ^8S_{7/2}$ ( $Gd^{3+}$ )	32092,4	32120,2	142,9	21,3
$^1S_0 \rightarrow ^1D_2$	29368,6 ?	29717,7	nicht bestimmbar	nicht bestimmbar
$^1S_0 \rightarrow ^1I_6, ^3P_J$	24606,3	25252,5	285,9	100
$^3P_0 \rightarrow ^3H_4$	20738,3	20738,3	89,4	13,1
$^1D_2 \rightarrow ^3H_4$	16575,5	16857,7	98,3	10,5

Abb. 5.18 zeigt das Anregungsspektrum für die  $\text{Gd}^{3+}\text{-}^6\text{P}_{7/2} \rightarrow ^8\text{S}_{7/2}$ -Emission. Die schwachen  $f \rightarrow f$ -Übergänge zwischen 240 und 280 nm stammen von der Anregung in die  $^6\text{D}_J$ - und  $^6\text{I}_J$ -Zustände der  $\text{Gd}^{3+}$ -Ionen. Im Bereich höherer Energien schließen sich bei etwa 230 nm intensive  $f$ - $d$ -Banden an. Da die  $d$ -Zustände von  $\text{Gd}^{3+}$  erst bei wesentlich höheren Energien erwartet werden (ca.  $77750 \text{ cm}^{-1}$  [12]), muss die Anregung der  $^6\text{P}_{7/2} \rightarrow ^8\text{S}_{7/2}$ -Emission vor allem über  $d$ - $f$ -Emissionen von  $\text{Pr}^{3+}$  erfolgen. Auch bei dieser Verbindung liegen also  $d$ -Zustände von  $\text{Pr}^{3+}$  in einem Bereich, wo der  $^1\text{S}_0$ -Zustand überdeckt wird, was abermals für das Vorhandensein von unterschiedlichen kristallographischen Lagen für die  $\text{Pr}^{3+}$ -Ionen sprechen könnte.

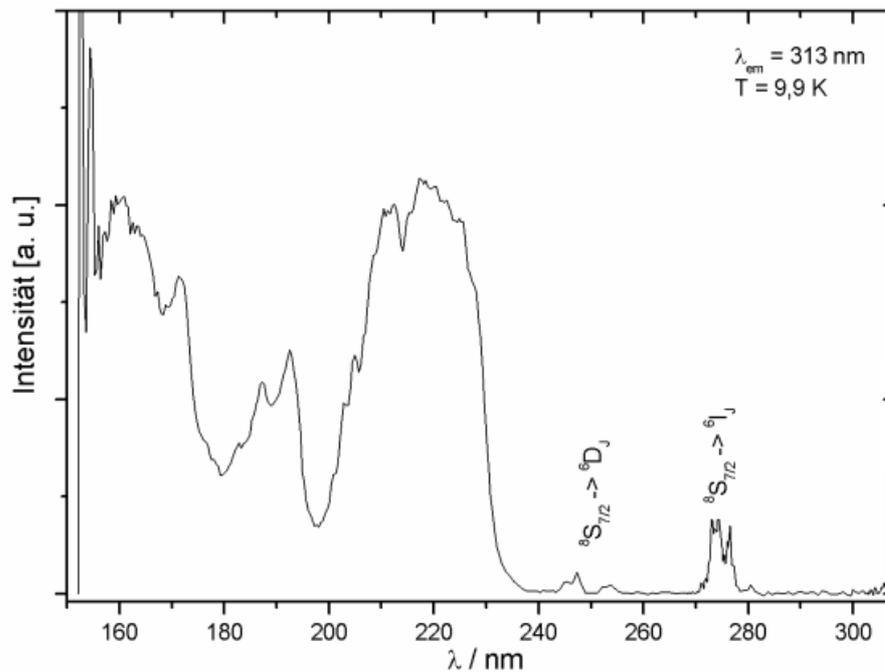


Abb. 5.18: Anregungsspektrum von  $\text{Cs}_2\text{KGdF}_6:\text{Pr}^{3+}$  (0,5 %) bei  $\lambda_{em} = 313 \text{ nm}$  und  $T = 9,9 \text{ K}$ .

## 5.2 Lumineszenz von $\text{Eu}^{3+}$ in Elpasolith-Wirtsgittern

### 5.2.1 Einleitung

Die f-Zustände von  $\text{Eu}^{3+}$  liegen oberhalb von Energien von ca.  $25000 \text{ cm}^{-1}$  sehr nah beieinander, was anhand des Dieke-Diagramms (Abb. 2.2) deutlich wird. Eine Anregung der Zustände in diesem Bereich führt daher meist zu strahlungsloser Relaxation in das  $^5\text{D}_0$ -Niveau. Es folgt eine strahlende Relaxation in den Grundzustand, wobei der  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ -Übergang als intensivitätsstärkster Peak beobachtet wird.

In dieser Arbeit wurden die Lumineszenzeigenschaften von  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen in Fluoroelpasolith-Wirtsgittern der allgemeinen Summenformel  $\text{A}_2\text{B}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_6$  aus folgendem Grund untersucht: Unter der Annahme, dass die  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen die 4a-Lage und damit inversionssymmetrische Plätze der  $\text{M}^{3+}$ -Kationen einnehmen, erwartet man für sie lediglich magnetische Dipolübergänge, die der Auswahlregel  $\Delta J = 0, \pm 1$  gehorchen, wobei allerdings  $0 \rightarrow 0$ -Übergänge verboten sind (siehe Abschnitt 2.2.2). Folglich ist dann der  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ -Emissionsübergang besonders intensiv, während für  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  nur vibronische Banden, aber keine schwingungslosen Übergänge zu beobachten sind [113]-[115]. Aus diesem Grund bieten Spektren der  $\text{Eu}^{3+}$ -dotierten Verbindungen eine hervorragende Möglichkeit zu untersuchen, wie viele und welche Lagen dreiwertige Selten-Erd-Ionen in den Elpasolithen besetzen, was z. B. anhand der Messungen an  $\text{Pr}^{3+}$ -dotierten Verbindungen (Abschnitt 5.1) nicht möglich war.

Seit Wegh et al. bei der Verbindung  $\text{LiGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$  das Auftreten von *Quantum Cutting* beobachtet haben [18], [116], wird insbesondere der Untersuchung von  $\text{Eu}^{3+}$ -dotierten Gadolinium-Wirtsgittern Aufmerksamkeit gewidmet. Der zu dieser Art des *Quantum Cuttings* gehörende Mechanismus wird als *Downconversion* bezeichnet und anhand von Abb. 5.19 nochmals erläutert: Nach erfolgter Anregung der  $^6\text{G}_J$ -Niveaus der  $\text{Gd}^{3+}$ -Ionen erfolgt ein zweistufiger Energietransfer auf  $\text{Eu}^{3+}$ . Im ersten Schritt wird durch eine Kreuzrelaxation Energie von  $\text{Gd}^{3+}$  ( $^6\text{G}_J \rightarrow ^6\text{P}_J$ ) auf  $\text{Eu}^{3+}$  ( $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_0$ ) übertragen.

Im zweiten Schritt wird durch die verbleibende Energie von  $\text{Gd}^{3+}$  ein zweites  $\text{Eu}^{3+}$ -Ion in die  ${}^5\text{H}_J$ -Zustände angeregt, das durch strahlungslose Relaxation in die  ${}^5\text{D}_J$ -Zustände übergeht. Beide Schritte führen zu  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ -Emission. Da bei tieferer Temperatur die Emission aus dem  ${}^5\text{D}_0$ -Niveau erfolgt, kann man bei diesem Prozess nach Anregung der  ${}^6\text{G}_J$ -Zustände von  $\text{Gd}^{3+}$  eine beträchtliche Intensität der  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ -Übergänge beobachten. Werden die  $\text{Gd}^{3+}$ -Ionen dagegen in die  ${}^6\text{D}_J$ - oder  ${}^6\text{I}_J$ -Zustände angeregt, so kann lediglich ein  $\text{Eu}^{3+}$ -Ion angeregt werden. Im Emissionsspektrum sind dann die  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ -Übergänge mit kleinerer Intensität zu beobachten.

Der Vorteil dieses *Quantum Cutting*-Mechanismus im  $\text{Gd}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ -System besteht darin, dass die beiden emittierten Photonen die gleiche Energie besitzen und im sichtbaren Bereich liegen, was bei der Zwei-Photonen-Kaskade von  $\text{Pr}^{3+}$  nicht der Fall ist. Ein Nachteil ist jedoch, dass die Anregung nicht wie bei  $\text{Pr}^{3+}$  über die breiten und intensiven d-Banden erfolgt, sondern über die schmale  ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{G}_J$ -Anregung von  $\text{Gd}^{3+}$  [111].

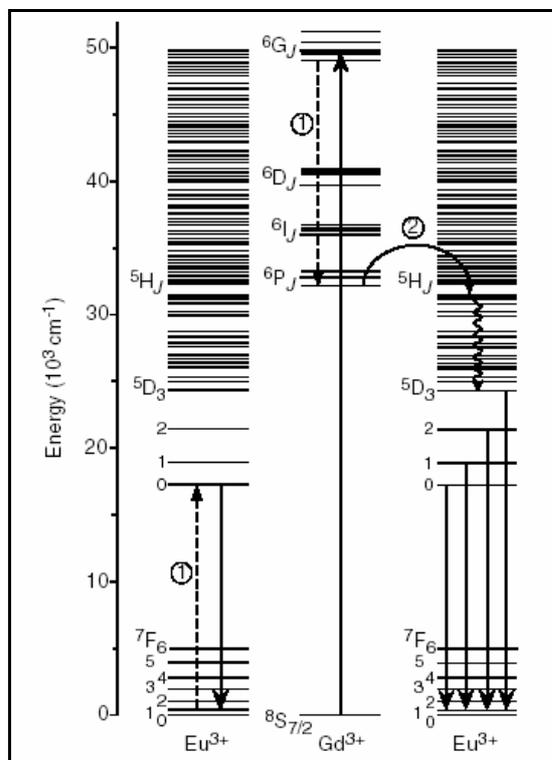


Abb. 5.19: Energieniveau-Diagramm für ein  $\text{Gd}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ -System mit Darstellung des Energietransfers von  $\text{Gd}^{3+}$  auf  $\text{Eu}^{3+}$  nach vorheriger Anregung der  ${}^6\text{G}_J$ -Zustände von  $\text{Gd}^{3+}$  [18], [116].

### 5.2.2 $\text{Cs}_2\text{KGdF}_6:\text{Eu}^{3+}$

Abb. 5.20 zeigt das durch Anregung bei 190 nm erhaltene Emissionsspektrum von  $\text{Cs}_2\text{KGdF}_6:\text{Eu}^{3+}$  (5 %). Neben Peaks bei der 2. und 3. Ordnung der Anregungsenergie sind zwischen 550 und 700 nm Peaks zu beobachten, die sich f-f-Emissionen von  $\text{Eu}^{3+}$  zuordnen lassen. Die größte Intensität ist dem  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ -Übergang bei 590 nm zuzuordnen. Die Intensität der  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ - und  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ -Übergänge ist bedeutend kleiner. Es kann davon ausgegangen werden, dass es sich vorwiegend um vibronische Banden handelt. Leider ist die Auflösung des in Abb. 5.20 gezeigten Spektrums nicht hoch genug, um diesen Sachverhalt genauer zu untersuchen. Es bleibt jedoch festzuhalten, dass höchstens ein sehr kleiner Teil der  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen Lagen ohne Inversionssymmetrie besetzen. Der schwache Peak bei 246 nm lässt sich keinem  $\text{Eu}^{3+}$ -Übergang zuordnen, sondern eher dem  ${}^6\text{D}_J \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$ -Übergang von  $\text{Gd}^{3+}$ . Bemerkenswert ist, dass kein Peak der  ${}^8\text{P}_{7/2} \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$ -Emission von  $\text{Gd}^{3+}$  bei ca. 312 nm detektiert werden konnte, denn dieser Übergang ist normalerweise sehr intensiv. Dies spricht für einen effizienten Energietransfer von  $\text{Gd}^{3+}$  auf  $\text{Eu}^{3+}$ . Der Ursprung der sehr breiten Bande zwischen 400 und 700 nm konnte nicht geklärt werden.

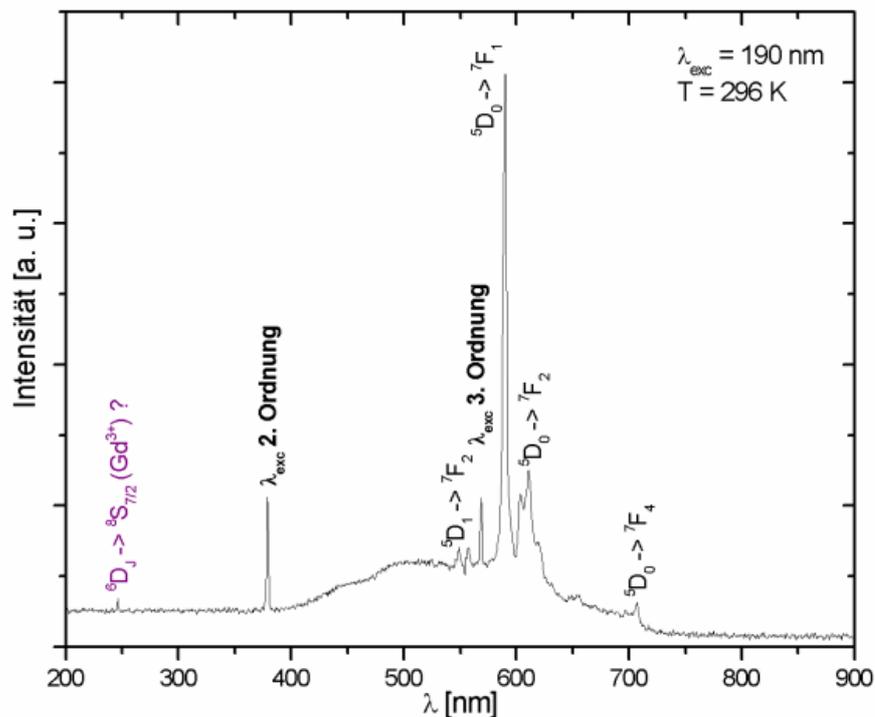


Abb. 5.20: Emissionsspektrum von  $\text{Cs}_2\text{KGdF}_6:\text{Eu}^{3+}$  (5 %), angeregt bei 190 nm und 296 K.

Abb. 5.21 zeigt das zum  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ -Übergang bei 590 nm gehörende Anregungsspektrum. Zwischen 250 und 310 nm sind die zu  $Gd^{3+}$  gehörenden Übergänge aus dem  ${}^8S_{7/2}$ -Grundzustand in die  ${}^8P_J$ -,  ${}^6I_J$ -, und  ${}^6D_J$ -Niveaus zu erkennen. Sie besitzen jedoch gegenüber der breiten Bande mit einer Absorptionskante bei 210 nm und einem Maximum bei 190 nm ( $52631,6 \text{ cm}^{-1}$ ) eine nur geringe Intensität. Diese kann einem LMCT-Übergang (siehe Abschnitt 2.2.4) zwischen  $O^{2-}$  und  $Eu^{3+}$  zugeordnet werden, denn die anderen in Frage kommenden Übergänge liegen bei höheren Energien ( $F^-$ - $Eu^{3+}$ -LMCT: 60000 bis  $65000 \text{ cm}^{-1}$  [117],  $f \rightarrow d$  [ $Eu^{3+}$ ]: ca.  $68000 \text{ cm}^{-1}$  [12] bzw.  $f \rightarrow d$  [ $Gd^{3+}$ ]: ca.  $77750 \text{ cm}^{-1}$  [12]). Außerdem wurden von You et al. in  $NaGdF_4:Eu^{3+}$   $O^{2-}$ - $Eu^{3+}$ -LMCT-Übergänge im gleichen Energiebereich beobachtet [118]. Angesichts der Tatsache, dass die im Rahmen dieser Arbeit präsentierten Verbindungen unter Inert-Bedingungen synthetisiert wurden (siehe Abschnitt 3.1), verdeutlicht das Auftreten der  $O^{2-}$ - $Eu^{3+}$ -LMCT-Übergänge die Empfindlichkeit der Spektroskopie im Hinblick auf Verunreinigungen. Die wahrscheinlichste Quelle für die Sauerstoffspuren in den Verbindungen sind die verwendeten Alkalimetallfluoride, denn diese besaßen mit Ausnahme von CsF lediglich p. a.-Qualität (siehe Tab. 3.2). Mit dem Auftreten des  $O^{2-}$ - $Eu^{3+}$ -LMCT-Übergangs kann nicht untersucht werden, ob  $Cs_2KGdF_6:Eu^{3+}$  *Quantum Cutting* zeigen kann oder nicht. Wie in Abschnitt 5.2.1 beschrieben wurde, müssen dafür die  ${}^6G_J$ -Niveaus von  $Gd^{3+}$  besetzt werden, von denen aus durch eine Kreuzrelaxation die Anregung des ersten  $Eu^{3+}$ -Ions in sein  ${}^5D_0$ -Niveau erfolgt. Die Besetzung der  ${}^6G_J$ -Niveaus von  $Gd^{3+}$  erfolgt jedoch durch Anregung bei ca. 200 nm, und damit in einem Bereich, der vom  $O^{2-}$ - $Eu^{3+}$ -LMCT-Übergang überdeckt wird (Abb. 5.21). Eine Beobachtung von *Quantum Cutting* in dem während dieser Arbeit dargestellten  $Cs_2KGdF_6:Eu^{3+}$  ist damit ausgeschlossen. Es müssen in Zukunft weitere Proben mit reinen Edukten synthetisiert und spektroskopisch untersucht werden.

Eine Anregung der Probe bei 149 nm und damit oberhalb des breiten Anregungspeaks in Abb. 5.21 führt ausschließlich zu f-f-Emissionen von  $Eu^{3+}$ , wie das Emissionsspektrum in Abb. 5.22 zeigt. Die Anregung erfolgt in diesem Energiebereich vermutlich in das Leitungsband des Wirtsgitters. In diesem Fall ist der breite Untergrund zwischen 400 und 700 nm (Abb. 5.20) nicht zu beobach-

ten. Es kann also davon ausgegangen werden, dass auch dieser durch Verunreinigungen mit Sauerstoff verursacht wurde.

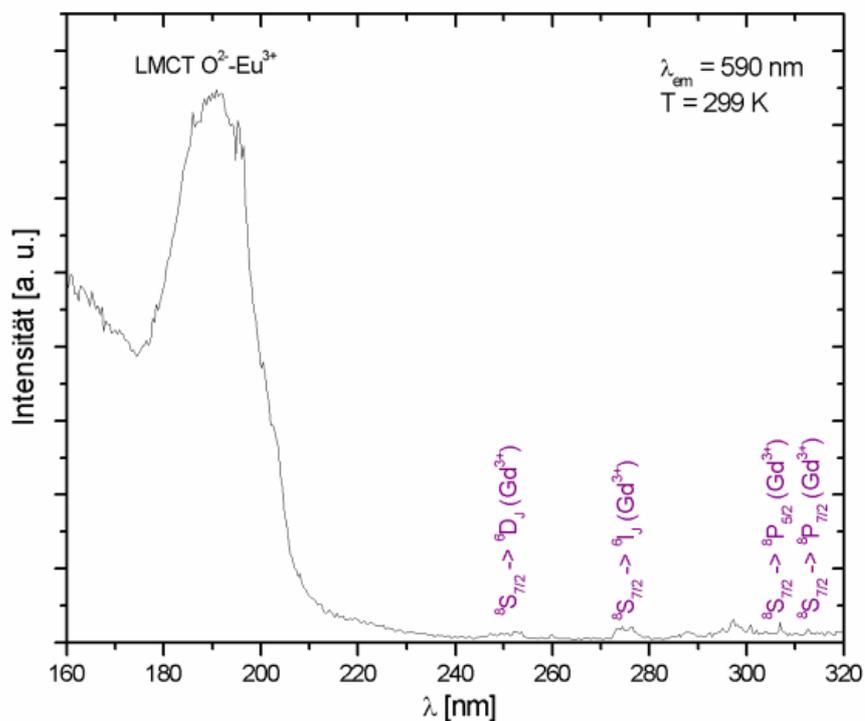


Abb. 5.21: Anregungsspektrum von  $\text{Cs}_2\text{KGdF}_6:\text{Eu}^{3+}$  (5 %) bei  $\lambda_{\text{em}} = 590 \text{ nm}$  und  $T = 299 \text{ K}$ .

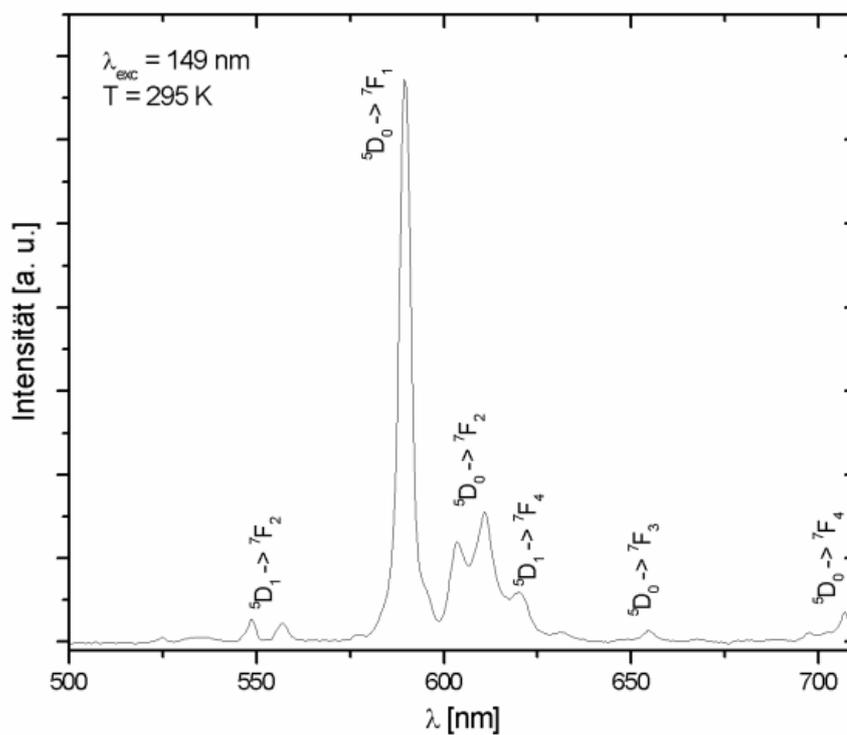


Abb. 5.22: Emissionsspektrum von  $\text{Cs}_2\text{KGdF}_6:\text{Eu}^{3+}$  (5 %), angeregt bei  $149 \text{ nm}$  und  $295 \text{ K}$ .

### 5.2.3 $\text{Cs}_2\text{NaGdF}_6:\text{Eu}^{3+}$

In Abb. 5.23 ist das durch Anregung bei 190,7 nm erhaltene Emissionsspektrum von  $\text{Cs}_2\text{NaGdF}_6:\text{Eu}^{3+}$  (5 %). Es besitzt große Ähnlichkeit mit dem entsprechenden Emissionsspektrum von  $\text{Cs}_2\text{KGdF}_6:\text{Eu}^{3+}$  in Abb. 5.20. Erneut sind f-f-Emissionen von  $\text{Eu}^{3+}$  zu beobachten, und der  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ -Übergang bei 590 nm ist auch hier der intensivste. Das Spektrum enthält auch wieder Emissionsbanden, die sich vor allem vibronischen Banden der  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ - und  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ -Übergänge von  $\text{Eu}^{3+}$  zuordnen lassen. Daraus wird klar, dass die  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen auch im  $\text{Cs}_2\text{NaGdF}_6$ -Wirtsgitter hauptsächlich die inversionssymmetrische Lage der  $\text{M}^{3+}$ -Ionen besetzen.

In einer weiteren Analogie zu den Verhältnissen bei  $\text{Cs}_2\text{KGdF}_6:\text{Eu}^{3+}$ , enthält auch das Emissionsspektrum von  $\text{Cs}_2\text{NaGdF}_6:\text{Eu}^{3+}$  zwischen 400 und 700 nm einen breiten Untergrund, der vermutlich ebenfalls mit Sauerstoff-Verunreinigungen zu erklären ist.

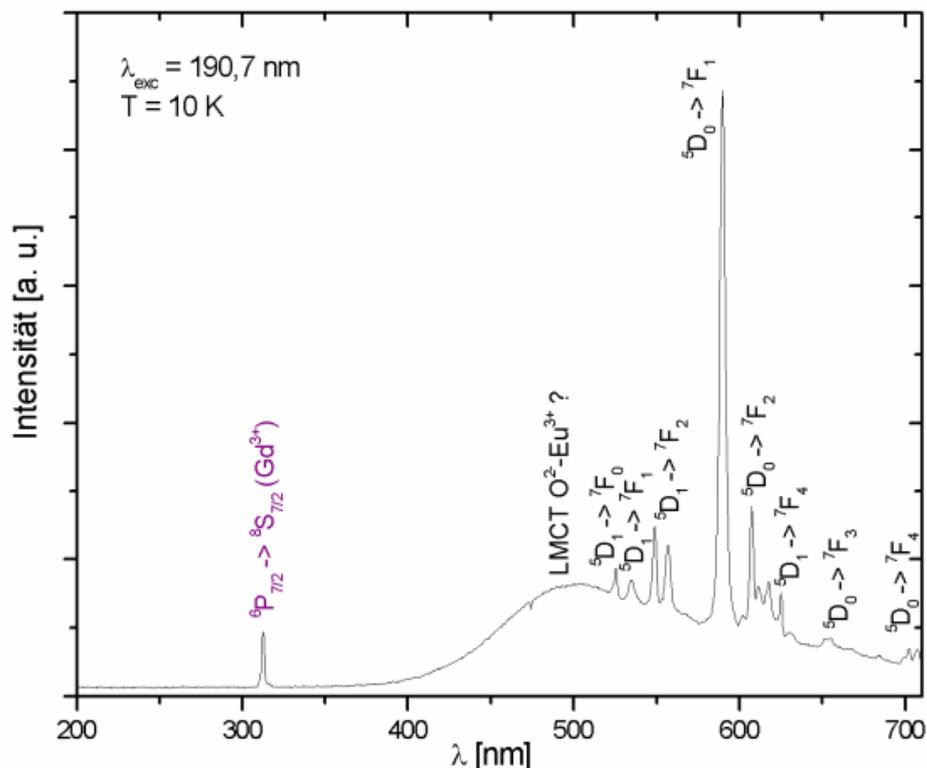


Abb. 5.23: Emissionsspektrum von  $\text{Cs}_2\text{NaGdF}_6:\text{Eu}^{3+}$  (5 %), angeregt bei 190,7 nm und 10 K.

Ein Unterschied zum Emissionsspektrum von  $\text{Cs}_2\text{KGdF}_6:\text{Eu}^{3+}$  ist, dass der zur  ${}^8\text{P}_{7/2} \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$ -Emission von  $\text{Gd}^{3+}$  gehörende Peak bei 312 nm zu erkennen ist. Im Vergleich zum  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ -Übergang von  $\text{Eu}^{3+}$  besitzt er jedoch eine nur schwache Intensität, weshalb auch in  $\text{Cs}_2\text{NaGdF}_6:\text{Eu}^{3+}$  von einem sehr effizienten Energietransfer von  $\text{Gd}^{3+}$  auf  $\text{Eu}^{3+}$  ausgegangen werden kann. Anhand der im Folgenden gezeigten Anregungsspektren kann dies bestätigt werden.

Abb. 5.24 zeigt das zum  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ -Übergang bei 590 nm gehörende Anregungsspektrum von  $\text{Cs}_2\text{NaGdF}_6:\text{Eu}^{3+}$ . Es ist vergleichbar mit dem entsprechenden Anregungsspektrum von  $\text{Cs}_2\text{KGdF}_6:\text{Eu}^{3+}$  in Abb. 5.21. Auch hier findet man einen breiten  $\text{O}^{2-}\text{-Eu}^{3+}$ -LMCT-Übergang mit maximaler Intensität bei etwa 190 nm und die zu  $\text{Gd}^{3+}$  gehörenden Übergänge aus dem  ${}^8\text{S}_{7/2}$ -Grundzustand in die  ${}^8\text{P}_J$ -,  ${}^6\text{I}_J$ -, und  ${}^6\text{D}_J$ -Niveaus zwischen 250 und 310 nm. Von letzteren besitzen die  ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{I}_J$ -Übergänge die größte Intensität. Wie schon im Falle von  $\text{Cs}_2\text{KGdF}_6:\text{Eu}^{3+}$  werden auch bei  $\text{Cs}_2\text{NaGdF}_6:\text{Eu}^{3+}$  die  ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{G}_J$ -Übergänge durch den  $\text{O}^{2-}\text{-Eu}^{3+}$ -LMCT-Übergang überdeckt. Es kann daher erneut keine Aussage darüber getroffen werden, ob *Quantum Cutting* stattfindet.

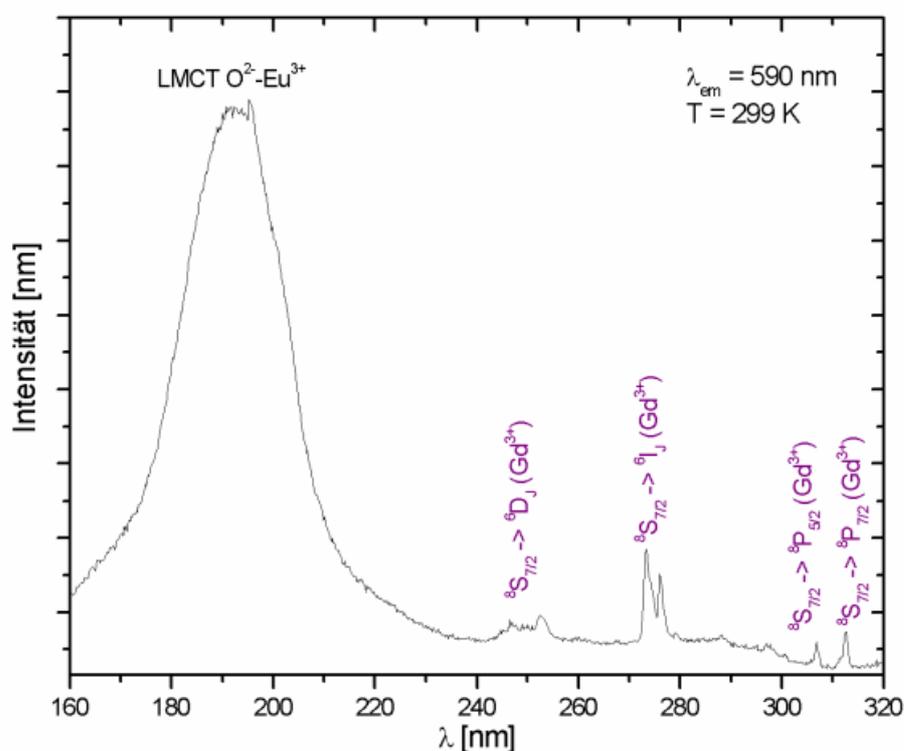


Abb. 5.24: Anregungsspektrum von  $\text{Cs}_2\text{NaGdF}_6:\text{Eu}^{3+}$  (5 %) bei  $\lambda_{\text{em}} = 590 \text{ nm}$  und  $T = 299 \text{ K}$ .

Beim Anregungsspektrum in Abb. 5.25 wurde die breitbandige Emission bei 500 nm detektiert. Es zeigt sich, dass diese allein durch den  $O^{2-}$ - $Eu^{3+}$ -LMCT-Übergang angeregt wird. Dies entspricht den Verhältnissen bei  $Cs_2NaGdF_6:Eu^{3+}$ .

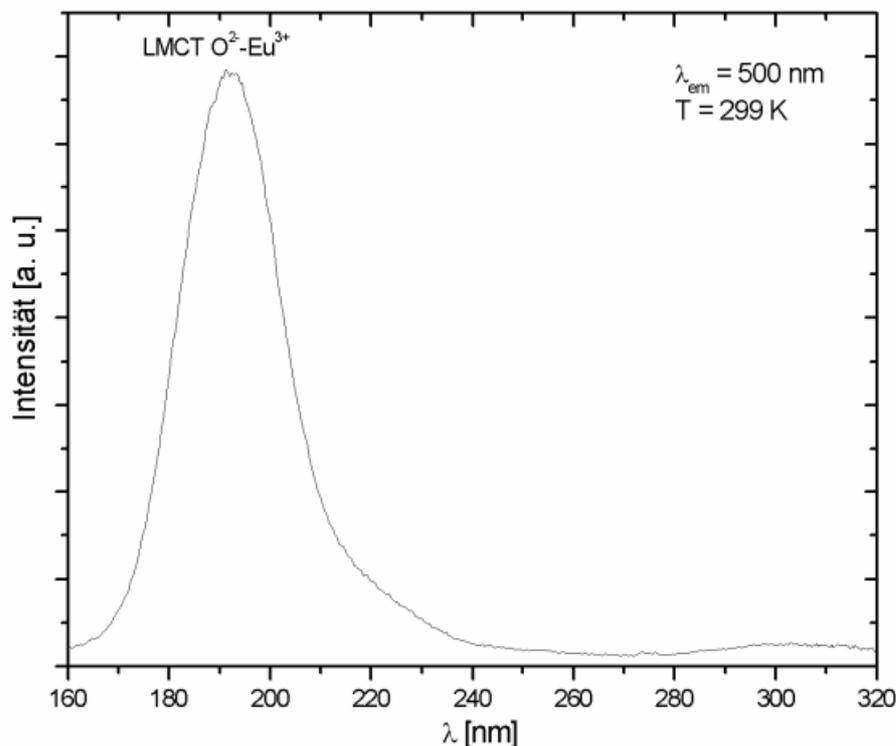


Abb. 5.25: Anregungsspektrum von  $Cs_2NaGdF_6:Eu^{3+}$  (5 %) bei  $\lambda_{em} = 500$  nm und  $T = 299$  K.

Die Anregung von  $Cs_2NaGdF_6:Eu^{3+}$  bei 264,4 nm in die  ${}^6I_J$ -Zustände von  $Gd^{3+}$  führte zum Erhalt des in Abb. 5.26 dargestellten Emissionsspektrums. Es fällt auf, dass von den  $Eu^{3+}$ -Emissionsbanden, die in den bisherigen Emissionsspektren gezeigt wurden, nur noch zwei, nämlich der  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ - und der  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Übergang, zu erkennen sind. Dafür finden sich Peaks, die der Anregungswellenlänge in erster und zweiter Ordnung zugeschrieben werden können, sowie ein schwacher  $f \rightarrow f$ -Übergang bei knapp 300 nm. Dieser passt nicht zu einer  $Gd^{3+}$ -Emission, sondern könnte durch einen  ${}^5F_5 \rightarrow {}^7F_0$ -Übergang von  $Eu^{3+}$  hervorgerufen worden sein.

Es kann keine Erklärung dafür gegeben werden, warum im Spektrum so viele der bisher beobachteten  $Eu^{3+}$ -Emissionspeaks fehlen. Die Anregungswellenlänge reicht aus, um die  $Gd^{3+}$ -Ionen in ihre  ${}^6I_J$ -Zustände zu versetzen. Auch von

dort aus kann über eine vorausgegangene strahlungslose Relaxation zu den  ${}^6P_J$ -Zuständen ein Energietransfer auf die  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen erfolgen (siehe Abb. 5.19). Für einen solchen Energietransfer spricht, dass keine  ${}^8P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ -Emission von  $\text{Gd}^{3+}$  zu beobachten ist. Nach dem Energietransfer sollten aber nicht nur Emissionen aus dem  ${}^5D_0$ -Niveau sondern auch aus den anderen  ${}^5D_J$ -Niveaus erfolgen. Eine mögliche Begründung dafür, dass dies nicht der Fall ist, besteht im Quenching der Emissionen von den höheren  ${}^5D_J$ -Niveaus durch Kreuzrelaxation. Dies wurde jedoch im Anregungsspektrum von Abb. 5.23 nicht beobachtet.

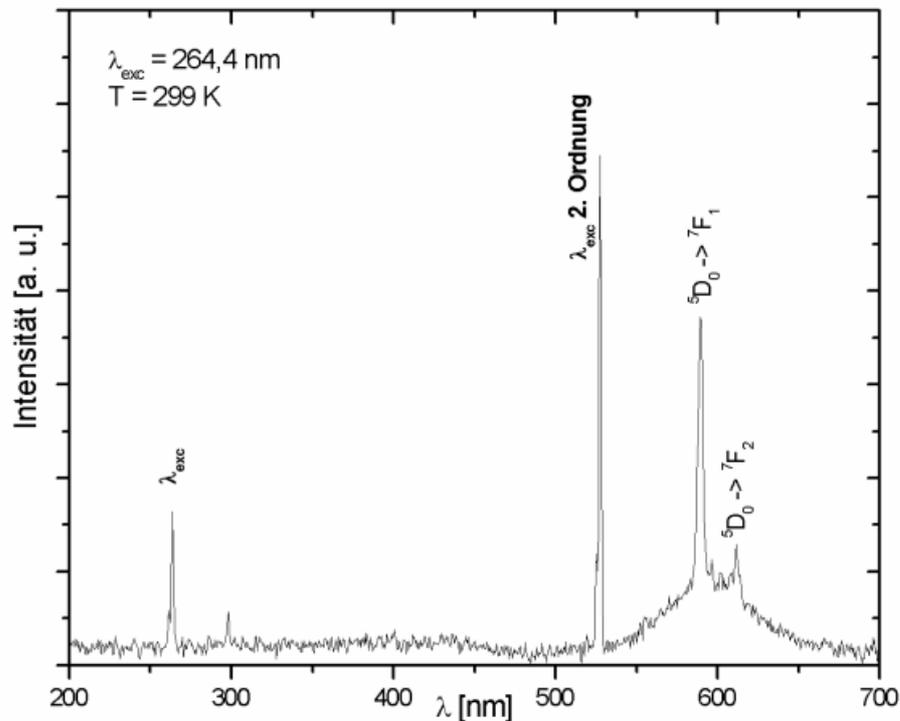


Abb. 5.26: Emissionsspektrum von  $\text{Cs}_2\text{NaGdF}_6:\text{Eu}^{3+}$  (5 %), angeregt bei 264,4 nm und 299 K.

#### 5.2.4 $\text{Cs}_2\text{NaYF}_6:\text{Eu}^{3+}$

In  $\text{Cs}_2\text{NaYF}_6:\text{Eu}^{3+}$  kann eine Emission von  $\text{Eu}^{3+}$  nicht analog zu der in  $\text{Cs}_2\text{NaGdF}_6:\text{Eu}^{3+}$  durch das dreiwertige Selten-Erd-Ion im Wirtsgitter angeregt werden, da  $\text{Y}^{3+}$  keine 4f-Elektronen besitzt. Die Anregung muss daher direkt über die  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen in andere Zustände des Wirtsgitters erfolgen.

Abb. 5.27 zeigt das Anregungsspektrum von  $\text{Cs}_2\text{NaYF}_6:\text{Eu}^{3+}$  (3 %) zwischen 80 und 170 nm bei 8,6 K mit einer Detektionswellenlänge von 590 nm. Zwischen 110 und 160 nm sind mehrere breite Banden zu erkennen, von denen eine besonders intensiv und in vier Peaks zwischen 137 und 153 nm unterteilt ist. In diesem Bereich könnten  $\text{F}^-$ - $\text{Eu}^{3+}$ -LMCT-Übergänge oder  $f \rightarrow d$ -Übergänge von  $\text{Eu}^{3+}$  liegen. Allerdings würde man für diese Übergänge breite Banden und keine relativ schmalen Peaks erwarten, wie sie in Abb. 5.27 zu erkennen sind. Diese Peaks wurden mit praktisch identischer Form und gleicher Lage auch in  $\text{Rb}_2\text{NaInF}_6:\text{Eu}^{3+}$  [119] beobachtet und einem  $\text{F}^-$ - $\text{Eu}^{3+}$ -LMCT-Übergang zugeordnet, weil die charakteristische Aufspaltung der Bande nur bei tiefen Temperaturen stattfand. Nach diesem Übergang muss dann eine Multiphononen-Relaxation in die  $^5\text{D}_J$ -Zustände von  $\text{Eu}^{3+}$  erfolgen, da nur aus diesen Emission beobachtet werden kann. In jedem Fall sind noch eingehendere Untersuchungen anzustellen, um den genauen Ursprung der Bande zu klären.

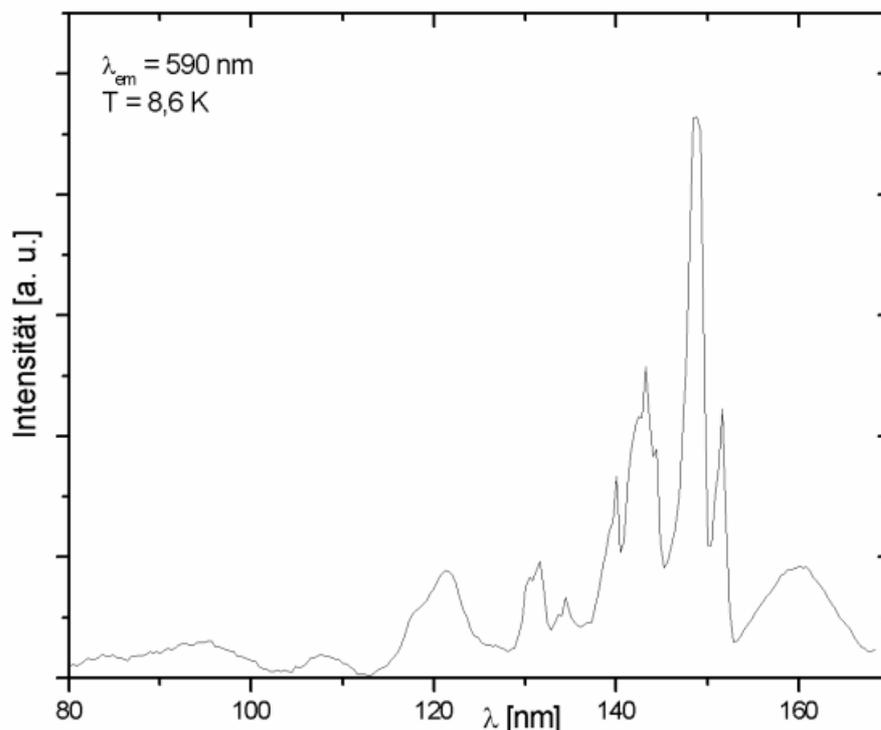


Abb. 5.27: Anregungsspektrum von  $\text{Cs}_2\text{NaYF}_6:\text{Eu}^{3+}$  (3 %) bei  $\lambda_{em} = 590$  nm und  $T = 8,6$  K.

Die Anregung des intensivsten Übergangs der  $\text{F}^-$ - $\text{Eu}^{3+}$ -LMCT-Bande bei 150 nm ergab das in Abb. 5.28 dargestellte Emissionsspektrum. Es enthält  $^5\text{D}_J \rightarrow ^7\text{F}_J$ -Übergänge von  $\text{Eu}^{3+}$  zwischen 480 nm und dem nahen Infrarotbereich. Am in-

tensivsten ist wie schon in den bisher gezeigten Spektren die  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ -Emission bei 590 nm. Interessanterweise zeigen die Übergänge ( $J = \text{ungerade}$ ) die größte Intensität, während die entsprechenden Übergänge mit geradem  $J$  sehr klein sind. Eine solche Intensitätsverteilung kann lediglich bei inversionssymmetrischer Lage erfolgen. Wegen der geringen Intensität können die Banden mit  $J = 2, 4, 6$  auch hier vorwiegend vibronischen Übergängen zugeordnet werden.

Auffällig im Spektrum ist noch ein sehr breiter Emissionspeak zwischen 300 und 700 nm mit einem Maximum-Bereich zwischen 420 und 500 nm. Er konnte nicht genau zugeordnet werden, denn d-f-Emissionen von  $\text{Eu}^{3+}$  liegen nicht in diesem Bereich, und die bisher beobachteten  $\text{O}^{2-}\text{-Eu}^{3+}$ -LMCT-Übergänge konnten im Anregungsspektrum nicht detektiert werden.  $5d^1 \rightarrow 4f^7$ -Emissionen von  $\text{Eu}^{2+}$  können der Ursprung dieser Übergänge sein, denn diese sind so intensiv, dass schon kleine Mengen von  $\text{Eu}^{2+}$ -Ionen für deren Detektion ausreichen.

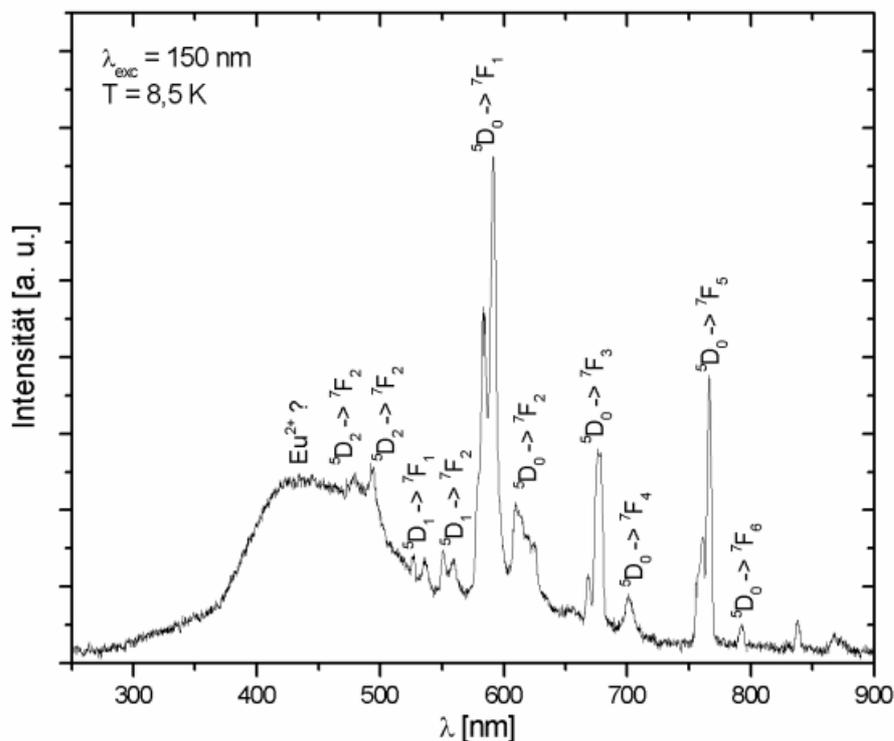


Abb. 5.28: Emissionsspektrum von  $\text{Cs}_2\text{NaYF}_6:\text{Eu}^{3+}$  (3 %), angeregt bei 150 nm und 8,5 K.

### 5.2.5 $\text{K}_2\text{NaYF}_6:\text{Eu}^{3+}$

Abb. 5.29 zeigt das Anregungsspektren von  $\text{K}_2\text{NaYF}_6:\text{Eu}^{3+}$  (3 %) zwischen 80 und 180 nm bei 8,5 K mit einer Detektionswellenlänge von 580 nm. Unterhalb von 180 nm konnte kein Übergang detektiert werden, also ist davon auszugehen, dass keine Verunreinigungen durch Sauerstoff vorliegen. Die Absorptionskante für den intensivsten Peak (Maximum bei 170 nm) befindet sich bei 174 nm; danach schließt sich bis zu einer Wellenlänge von 100 nm eine breite Bandenstruktur an, die einem  $\text{F}^-$ - $\text{Eu}^{3+}$ -LMCT-Übergang oder einem  $f \rightarrow d$ -Übergang von  $\text{Eu}^{3+}$  zugeschrieben werden kann.

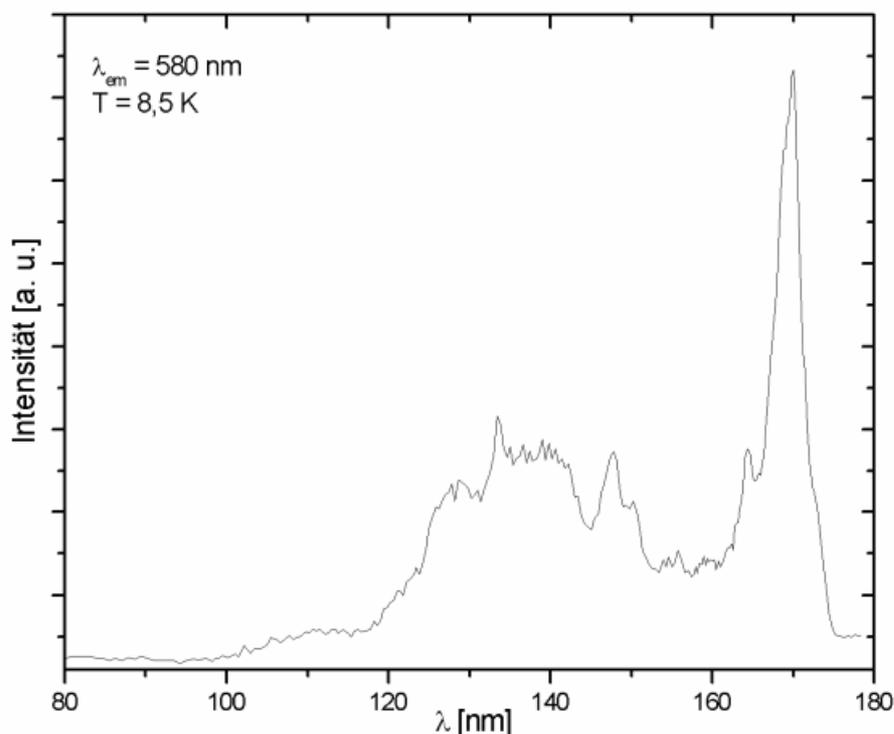


Abb. 5.29: Anregungsspektrum von  $\text{K}_2\text{NaYF}_6:\text{Eu}^{3+}$  (3 %) bei  $\lambda_{em} = 580 \text{ nm}$  und  $T = 8,5 \text{ K}$ .

Abb. 5.30 zeigt das Emissionsspektrum von  $\text{K}_2\text{NaYF}_6:\text{Eu}^{3+}$ , das unter Anregung der Probe bei 170 nm, also dem intensivsten Übergang in Abb. 5.29, erhalten wurde. Es sind lediglich f-f-Emissionen zu beobachten, die sich  $\text{Eu}^{3+}$ -Emissionen zuordnen lassen. Ungewöhnlich ist allerdings, dass der Peak bei ca. 766 nm, der dem  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ -Übergang entspricht, der intensivste des Spektrums ist. Der zweit- und der drittintensivste Peak gehören zum bisher stets intensivsten  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ -Übergang bzw. zum  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ -Übergang. Wiederum kann

von einer ausschließlichen Besetzung der inversionssymmetrischen  $M^{3+}$ -Lage ausgegangen werden. Allerdings ist die beobachtete Intensitätsverteilung sehr interessant. Aus diesem Grund sollen in Zukunft hochaufgelöste Emissionsmessungen bei tiefen Temperaturen an der dotierten Verbindung durchgeführt werden. Auch Berechnungen der spektroskopischen Parameter versprechen ungewöhnliche Ergebnisse.

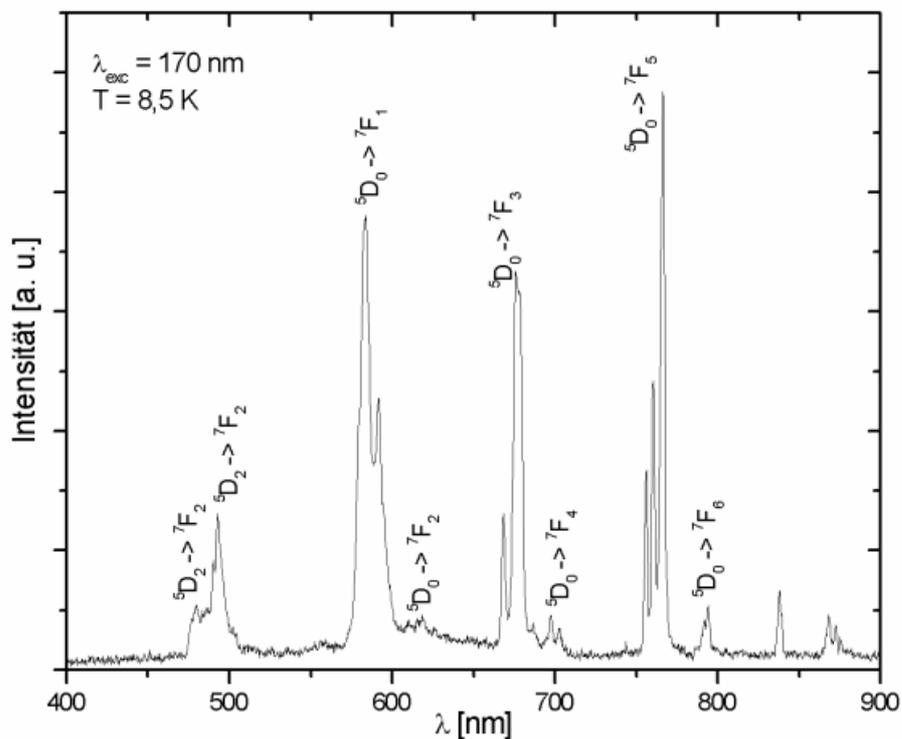


Abb. 5.30: Emissionsspektrum von  $K_2NaYF_6:Eu^{3+}$  (3 %), angeregt bei 170 nm und 8,5 K.

### 5.2.6 $K_2NaInF_6:Eu^{3+}$

Abb. 5.31 zeigt das Anregungsspektrum von  $K_2NaInF_6:Eu^{3+}$  (3 %), das bei einer Emissionswellenlänge von 590 nm und 8,3 K detektiert wurde. Zwischen 135 und 155 nm ist die charakteristische Bande zu beobachten, die bereits im Anregungsspektrum von  $Cs_2NaYF_6:Eu^{3+}$  (Abschnitt 5.2.4, Abb. 5.27) auftrat und wahrscheinlich zu einem  $F^-Eu^{3+}$ -LMCT-Übergang gehört. Die Absorptionen unterhalb von 100 nm können einer Anregung des Wirtsgitters zugeschrieben werden. Nicht geklärt werden konnte die Herkunft der Banden zwischen 180 und 250 nm. Die bisher beobachteten  $O^{2-}Eu^{3+}$ -LMCT-Übergänge lagen bei höheren Energien und besaßen dazu eine erheblich größere Intensität.

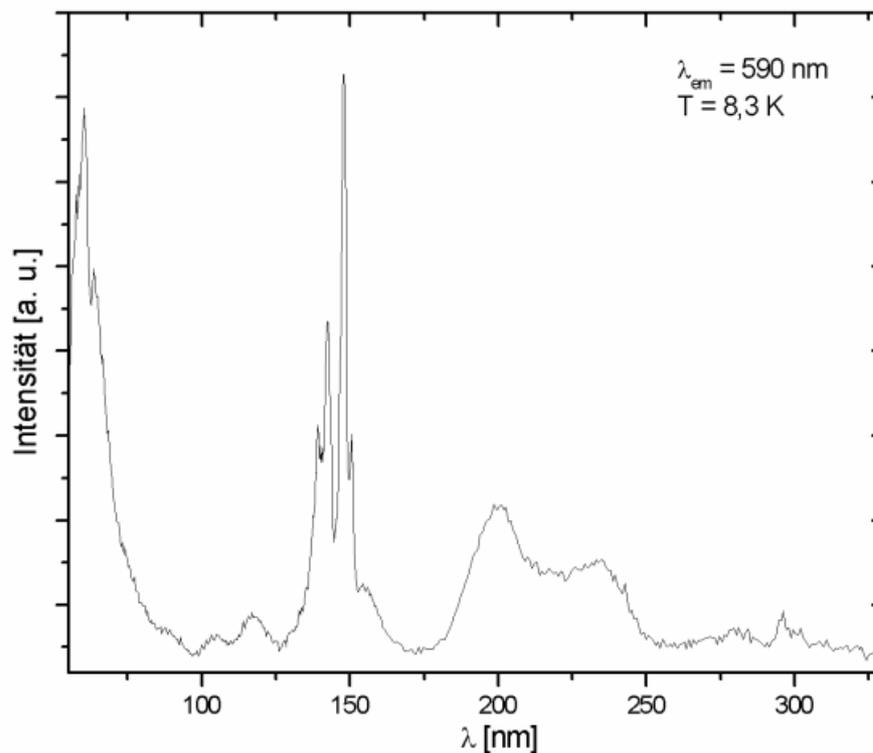


Abb. 5.31: Anregungsspektrum von  $K_2NaInF_6:Eu^{3+}$  (3 %) bei  $\lambda_{em} = 590$  nm und  $T = 8,3$  K.

Die Anregung des intensivsten Übergangs der  $F^-$ - $Eu^{3+}$ -LMCT-Bande bei 150 nm ergab das in Abb. 5.28 dargestellte Emissionsspektrum. Dominierend tritt wieder die nach den Auswahlregeln für magnetische Dipolübergänge erlaubte  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ -Emission bei 590,1 nm auf. Bei den Peaks mit Maxima bei 548,9 und 557,2 nm handelt es sich um (erlaubte)  ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_2$ -Übergänge. Darüber hinaus sind vibronische Banden der  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Übergänge zu beobachten. Auch im Wirtsgitter  $K_2NaInF_6$  besetzen die  $Eu^{3+}$ -Ionen also vorwiegend die inversionssymmetrische Lage der  $M^{3+}$ -Ionen. Da der Unterschied zwischen den Ionenradien von  $In^{3+}$  und  $Eu^{3+}$  aber schon relativ hoch ist (siehe Tab. 5.1) bleibt die Frage, inwieweit sich ein geplanter Dotierungsgrad realisieren lässt. Das schlechte Signal-Rausch-Verhältnis im Emissionsspektrum von Abb. 5.32 könnte bereits z. B. ein Indiz dafür sein, dass der gewünschte Dotierungsgrad von 3 % nicht erreicht wurde.

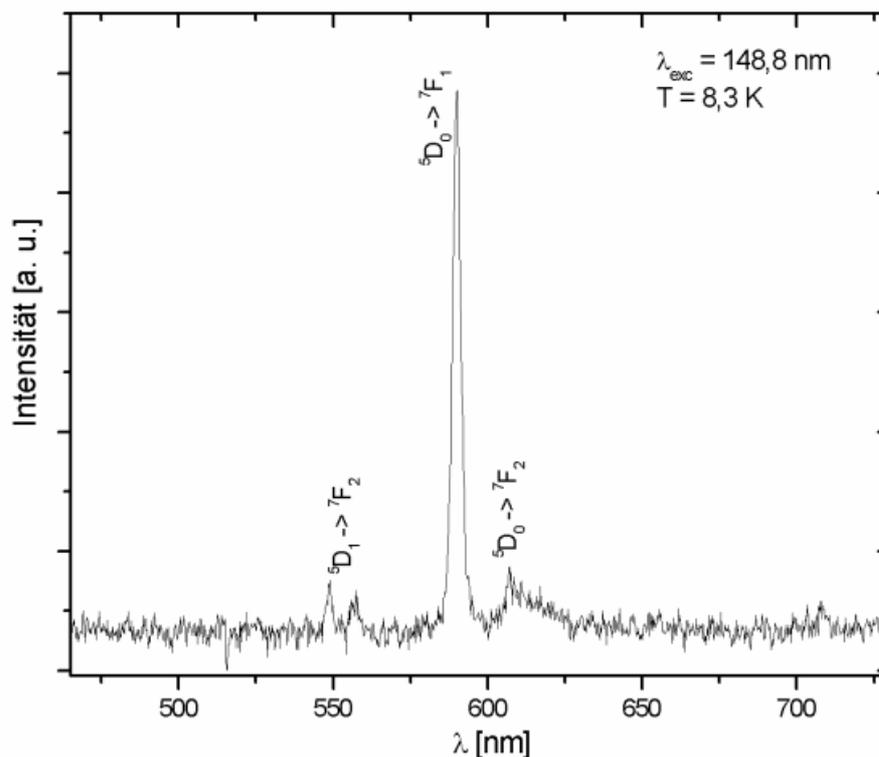


Abb. 5.32: Emissionsspektrum von  $K_2NaInF_6:Eu^{3+}$  (3 %), angeregt bei 148,8 nm und 8,3 K.

### 5.3 Zusammenfassende Betrachtung der Spektren

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Lumineszenzverhalten im VUV-Bereich von  $Pr^{3+}$  in den Wirtsgittern  $K_2NaYF_6$ ,  $Cs_2KYF_6$  und  $Cs_2KGdF_6$  sowie das von  $Eu^{3+}$  in den Wirtsgittern  $K_2NaYF_6$ ,  $Cs_2KYF_6$ ,  $Cs_2NaGdF_6$ ,  $Cs_2KGdF_6$  und  $K_2NaInF_6$  untersucht. Die Emissionsspektren aller  $Pr^{3+}$ -dotierten Verbindungen zeigten für Anregungswellenlängen im Bereich von 180 bis 185 nm das Auftreten einer Zwei-Photonen-Kaskade. Die Anregungsspektren zeigten bei Detektion des  $^1S_0 \rightarrow ^1I_6$ ,  $^3P_J$ -Übergangs breite f-d-Anregungsbanden, die energetisch oberhalb des  $^1S_0$ -Zustands von  $Pr^{3+}$  liegen.

Messungen an  $Pr^{3+}$ -dotierten Verbindungen mit Anregungsenergien von 210 nm, also kurz oberhalb des  $^1S_0$ -Zustands, führten nicht zu einer Kaskaden-Emission, sondern zu breitbandigen d-f-Emissionen im UV-Bereich. Dies legte zunächst die Vermutung nahe, dass in den Verbindungen verschiedene kristallographische Lagen für  $Pr^{3+}$  existieren. Ein Vergleich der Kationenradien (Tab. 5.1) zeigte jedoch, dass zumindest eine Besetzung der zwölffach koordinierten

Lage durch die  $\text{Pr}^{3+}$ -Ionen aufgrund der großen Diskrepanzen zwischen den Radien sehr unwahrscheinlich ist.

In den Emissionsspektren der  $\text{Eu}^{3+}$ -dotierten Verbindungen, konnte dem größten Peak bis auf eine Ausnahme stets der  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ -Übergang bei 590 nm zugeordnet werden. Ferner waren vor allem vibronische Banden der  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ - und  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ -Übergänge von  $\text{Eu}^{3+}$  zu erkennen. Dies legt nahe, dass die  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen in den elpasolithischen Wirtsgittern tatsächlich die zuvor erwartete inversionssymmetrische Lage des dreiwertigen Kations einnehmen. Aufgrund der ähnlichen Ionenradien sollte dies auch bei den  $\text{Pr}^{3+}$ -Ionen zutreffen. Es bleibt darum zu klären, wieso bei den  $\text{Pr}^{3+}$ -dotierten Verbindungen sowohl f-f- als auch d  $\rightarrow$  f-Übergänge auftreten. Nach den erhaltenen Spektren kann eine thermische Besetzung der d-Zustände ausgeschlossen werden. Ein mögliches Erklärungsmodell wäre das von van der Kolk, der ähnliche Beobachtungen beschreibt [14]. Er geht davon aus, dass nach der Anregung der  $4f^15d^1$ -Zustände von  $\text{Pr}^{3+}$  eine Relaxation entweder zum  ${}^1\text{S}_0$ -Zustand oder zum niedrigsten  $4f^15d^1$ -Zustand stattfindet, und dass der eingeschlagene Weg von der Anregungswellenlänge abhängt. Eine Relaxation zum  ${}^1\text{S}_0$ -Zustand, der den Ausgangspunkt für die Zwei-Photonen-Kaskade darstellt, ist demnach wahrscheinlicher, wenn die  $\text{Pr}^{3+}$ -Ionen mit einer Energie oberhalb 200 nm angeregt werden.

Im Falle der  $\text{Eu}^{3+}$ -dotierten  $\text{Gd}^{3+}$ -Verbindungen konnte ein sehr effizienter Energietransfer von  $\text{Gd}^{3+}$  auf  $\text{Eu}^{3+}$  beobachtet werden. Es war allerdings keine Aussage darüber möglich, ob ein *Quantum Cutting*-Prozess stattfindet, denn die  ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{G}_J$ -Übergänge wurden stets durch eine breite  $\text{O}^{2-}$ - $\text{Eu}^{3+}$ -LMCT-Bande überdeckt.

## 6 Ausblick

Anhand der im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse können vertiefende Untersuchungen auf dem Gebiet der potentiellen VUV-Leuchtstoffe durchgeführt werden.

Aus strukturemischer Sicht bildete die Darstellung von fluoridischen Wirtsgittern des Elpasolith-Typs den Schwerpunkt. Dabei konnten die Strukturen von  $\text{K}_2\text{NaYF}_6$ ,  $\text{Na}_3\text{InF}_6$  und  $\text{K}_3\text{InF}_6$  nur in unbefriedigender Weise beschrieben werden, und bedürfen in Zukunft genauerer Untersuchung, z. B. durch Hochtemperatur-Einkristallstrukturanalysen. Eine Hexakoordination der  $\text{M}^{3+}$ -Ionen wurde außer in den Elpasolithen nur in  $\text{Li}_3\text{InF}_6$  und  $\text{Na}_2\text{MgInF}_7$  gefunden. Es bleibt zu klären, ob sich diese beiden Wirtsgitter in zufriedenstellender Weise mit dreiwertigen Selten-Erd-Ionen dotieren lassen. Wäre dies der Fall, so hätte man mit  $\text{Na}_2\text{MgInF}_7$  ein Wirtsgitter gefunden, in das sich auch problemlos zweiwertige Ionen wie z. B.  $\text{Mn}^{2+}$  eindotieren lassen würden, ohne dass eine Ladungskompensation erforderlich ist.

Anhand der im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Einkristalldaten können Rechnungen durchgeführt werden, um die Lage der elektronischen Übergänge von eindotierten Selten-Erd-Ionen im jeweiligen Wirtsgitter zu bestimmen. Dadurch könnte auch ohne spektroskopische Messungen abgeschätzt werden, ob eine Verbindung als Wirtsgitter für einen potentiellen VUV-Leuchtstoff in Frage kommt.

Die zukünftigen spektroskopischen Untersuchungen von  $\text{Pr}^{3+}$ -dotierten Systemen sollen vor allem dazu beitragen, das in dieser und anderen Arbeiten beobachtete, offensichtlich von der Anregungswellenlänge abhängige Auftreten von entweder f-f- oder d-f-Emissionen zu erklären. Dazu sollen auch hochaufgelöste Absorptionsmessungen bei tiefen Temperaturen einen Beitrag leisten. Auch temperaturabhängige Lebensdauer- und Lumineszenzmessungen könnten zur Klärung dieser Fragen beitragen.

Darüber hinaus muss die Herkunft der Oxid-Verunreinigungen in den  $\text{Eu}^{3+}$ -dotierten Proben geklärt werden, weil LMCT-Übergänge *Quantum Cutting*-Prozesse quenchen. Da davon ausgegangen werden kann, dass bei der Darstellung oxid-freie Proben erhalten wurden, ist die Probenpräparation als Ursache am wahrscheinlichsten. Diese muss also in Zukunft verbessert werden.

Ein weiterer interessanter Aspekt ist der des Energietransfers zwischen  $\text{Pr}^{3+}$ - und  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen, welcher bislang noch nie beobachtet werden konnte. Einige der im Rahmen dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen stellen äußerst reizvolle Wirtsgitter dar, um dieses Problem endlich zu lösen. Auch daran soll in Zukunft gearbeitet werden.

## 7 Literatur

- [1] <http://www.optischetechnologien.de>
- [2] H. R. Christen, G. Meyer, „*Allgemeine und Anorganische Chemie*“, Band 2, Otto Salle Verlag, **1995**, Stuttgart.
- [3] A. F. Holleman, N. Wiberg, „*Lehrbuch der Anorganischen Chemie*“, 101. Aufl., W. de Gruyter, **1995**, Berlin, New York.
- [4] H. Breuer, „*dtv-Atlas zur Chemie*“, Band 1, 8. Aufl., dtv-Verlag, **1997**, München.
- [5] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Cryst.* **1969**, B 25, 925.
- [6] K. Binnemans, C. Görller-Walrand, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 235, 163.
- [7] N. Kaltsoyannis, P. Scott, „*The f elements*“, Oxford University Press, **1999**, New York.
- [8] G. Blasse, B. C. Grabmaier, „*Luminescent Materials*“, Springer-Verlag, **1994**, Berlin, Heidelberg.
- [9] S. Shionoyo, W. M. Yen, „*Phosphor Handbook*“, CRC Press **1999**, Washington.
- [10] G. H. Dieke, „*Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*“ **1968**, Wiley Interscience, New York.
- [11] P. Dorenbos, *J. Lumin.* **2000**, 91, 91.
- [12] P. Dorenbos, *J. Lumin.* **2000**, 91, 155.
- [13] P. Dorenbos, *Phys. Rev. B* 62, 15640.
- [14] E. van der Kolk, P. Dorenbos, A. P. Vink, R. C. Perego, C. W. E. van Eijk, *Phys. Rev. B* 64, 195129.
- [15] E. van der Kolk, *Dissertation*, Technische Universität Delft, **2001**.

- [16] W. Astheimer, U. Bongers, G. Bosse, H. J. Fischer, J. Förster, E. Hundt, K.-F. Klein, H. W. Köhler, A. Kordecki, H.-H. Müller, Klaus Thome, W. Wolf, „*Wie funktioniert das? Die Technik im Leben von heute*“, Bibliographisches Institut, **1978**, Mannheim.
- [17] T. Jüstel, H. Nikol, C. Ronda, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3250.
- [18] R. Wegh, *Dissertation*, Universität Utrecht, **1999**.
- [19] K. D. Oskam, R. T. Wegh, H. Donker, E. V. D. van Loef, A. Meijerink, *J. Alloys. Comp.* **2000**, *300-301*, 425.
- [20] R. T. Wegh, H. Donker, E. V. D. van Loef, K. D. Oskam, A. Meijerink, *J. Lumin.* **2000**, *87-89*, 1017.
- [21] W. J. von den Hoek, A. G. Jack, „*Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry*“, Vol. A15, VCH Weinheim, **1990**, 115.
- [22] J. L. Sommerdijk, A. Bril, A. W. de Jager, *J. Lumin.* **1974**, *8*, 341.
- [23] J. L. Sommerdijk, A. Bril, A. W. de Jager, *J. Lumin.* **1974**, *9*, 288.
- [24] W. W. Piper, J. A. DeLuca, F. S. Ham, *J. Lumin.* **1974**, *8*, 344.
- [25] F. Auzel, *C. R. Acad. Sci.* **1966**, *262*, 1016.
- [26] C. Feldmann, T. Jüstel, C. R. Ronda, D. U. Wiechert, *J. Lumin.* **2001**, *92*, 245.
- [27] C. G. Levey, T. J. Glynn, W. M. Yen, *J. Lumin.* **1984**, *31+32*, 245.
- [28] I. Sokólska, S. Kück, *Chem. Phys.* **2002**, *355*, 270.
- [29] S. Kück, I. Sokólska, *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *J27*, 149.
- [30] A. M. Srivastava, W. W. Beers, *J. Lumin* **1997**, *71*, 285.
- [31] A. M. Srivastava, D. A. Doughty, W. W. Beers, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, L190.
- [32] A. M. Srivastava, D. A. Doughty, W. W. Beers, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 4113.
- [33] R. Pappalardo, *J. Lumin* **1976**, *14*, 159.

- [34] K. J. B. M. Nieuwesteeg, *Philips J. Res.* **1989**, 383.
- [35] C. Ronda, *J. Lumin.* **2002**, 100, 301.
- [36] S. Kück, I. Sokólska, M. Henke, M. Döring, T. Scheffler, *J. Lumin.* **2003**, 102-103, 176.
- [37] M. Zachau, F. Zwaschka, F. Kummer, in: C. R. Ronda, T. Welker (Eds.), *“Proceedings of the Sixth International Conference on Luminescent Materials, Electrochemical Society”*, **1998**, 314.
- [38] G. Meyer, L. R. Morss (Ed.), *„Synthesis of Lanthanide and Actinide Copounds“*, Kluwer Academic Publishers, **1991**; Prof. Dr. G. Meyer, *persönliche Mitteilung*.
- [39] H. Krischner, B. Koppelhuber-Bitschnau, *„Röntgenstrukturanalyse und Rietveld-Methode“*, 5. neubearbeitete Auflage, Vieweg, **1994**, Braunschweig.
- [40] W. Massa, *„Kristallstrukturbestimmung“*, 2. Aufl., Teubner, **1996**, Stuttgart.
- [41] A. R. West, *„Grundlagen der Festkörperchemie“*, VCH, **1992**, Weinheim.
- [42] W. Kleber, H.-J. Bautsch, J. Bohm, *„Einführung in die Kristallographie“*, 18. Aufl., Verlag Technik, **1998**, Berlin.
- [43] P. P. Ewald, *Ann. Physik* **1916**, 49, 1; *Physik. Z.* **1925**, 26, 29.
- [44] Stoe & Cie, X-RED 1.01, Darmstadt, **1996**.
- [45] Stoe & Cie, X-SHAPE 1.01, Darmstadt, **1996**.
- [46] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, *Program for the Solution of Crystal Structures*, Göttingen, **1997**.
- [47] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, *Program for the Refinement of Crystal Structures*, Göttingen, **1997**.
- [48] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr.* **1983**, A39, 158.
- [49] G. Berghoff, DIAMOND 2.1c, *Visuelles Informationssystem für Kristallstrukturen*, Bonn, **1999**.
- [50] Stoe & Cie, VISUAL X-POW 1.03, Darmstadt, **1996**.

- [51] K. Yvon, W. Jeitschko, E. Parthé, LAZY-PULVERIX, *J. Appl. Cryst.* **1977**, 10, 73.
- [52] H. Kuzmany, „Festkörperspektroskopie“, Springer-Verlag, **1990**, Berlin.
- [53] [http://www.desy.de/html/forschung/mit\\_synchrotron.html](http://www.desy.de/html/forschung/mit_synchrotron.html)
- [54] <http://www.desy.de/pr-info/desyhome/html/presse/fotos/desy/index.en.html>
- [55] <http://www.desy.de/html/ueberdesy/kurzportrait.html>
- [56] [http://www.desy.de/html/ueberdesy.orig/forschung\\_allg.html#forschung1](http://www.desy.de/html/ueberdesy.orig/forschung_allg.html#forschung1)
- [57] <http://www.hasylab-desy.de>
- [58] H. Lichtenberg, Diplomarbeit, Universität Hamburg, **2003**.
- [59] M. Henke, *Dissertation*, Universität Hamburg, **2001**.
- [60] U. Müller, „Anorganische Strukturchemie“, 3. Aufl., Teubner, **1996**, Stuttgart.
- [61] H. Bode, E. Voss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1957**, 290, 1.
- [62] F. C. Hawthorne, R. B. Ferguson, *Canadian Mineralogist* **1975**, 13, 377.
- [63] J. Setter, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 423, 125.
- [64] D. Babel, R. Haegele, *Mat. Res. Bull.* **1973**, 8, 1371.
- [65] G. Meyer, H.-C. Gaebell, *Z. Naturforsch.* **1978**, 33b, 1476.
- [66] D. Babel, R. Haegele, *J. Solid State Chem.* **1976**, 18, 39.
- [67] R. X. Fischer, E. Tilmanns, *Acta Cryst.* **1988**, C44, 775.
- [68] G. H. Stout, L. H. Jensen, „X-Ray Structure Determination“, Wiley-Verlag, **1989**, New York.
- [69] S. Schneider, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1970**, 376, 268.
- [70] I. Siddiqi, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1970**, 374, 225.
- [71] K. Feldner, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 471, 131.
- [72] G. Meyer, M. S. Wickleder, „Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths“, Vol. 28, Chap. 177, Elsevier Science, **2000**, Amsterdam.

- [73] P. Gravereau, J. P. Chaminade, T. Gaewdang, J. Grannec, M. Pouchard, P. Hagemuller, *Acta Cryst.* **1992**, C48, 769.
- [74] A. Bohnsack, F. Stenzel, A. Zajonc, G. Balzer, M. S. Wickleder, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1067.
- [75] Brunton et al., Oak Ridge Natl. Lab. Rep. ORNL (U. S.), **1965**, 3761.
- [76] J. H. Burns, *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 881.
- [77] S. Gruppe, M. S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 955.
- [78] K. Güde, C. Hebecker, *Z. Naturforsch.* **1985**, 40b, 864.
- [79] A. Kaminskii, N. M. Khaidukov, W. Koeckner, H. R. Verdun, *Phys. State Sol. (A)* **1992**, 132, K 105.
- [80] A. Kaminskii, H. R. Verdun, N. M. Khaidukov, *Phys. Dokl.* **1992**, 38, 39.
- [81] S. Aleonard, Y. Le Fur, M. F. Gorius, M. Th. Roux, *J. Solid State Chem.* **1980**, 34, 79.
- [82] Y. Le Fur, S. Aleonard, M. F. Gorius, M. Th. Roux, *Acta Cryst.*, **1982**, B36, 1431.
- [83] G. Meyer, *Prog. Solid State Chem.* **1982**, 14 (3), 141.
- [84] R. Visser, P. Dorenbos, C. W. E. van Eijk, A. Meijerink, H. W. den Hartog, *J. Phys.: Condens. Matter* **1993**, 5, 8437.
- [85] D. R. Schaart, P. Dorenbos, C. W. E. van Eijk, R. Visser, C. Pedrini, B. Moine, N. M. Khaidukov, *J. Phys.: Condens. Matter* **1995**, 7, 3063.
- [86] C. L. M. de Barros, R. B. Barthem, N. M. Khaidukov, *J. Lumin.* **1999**, 82, 307.
- [87] V. N. Makhov, N. M. Khaidukov, D. Lo, M. Kirm, G. Zimmerer, *J. Lumin.* **2003**, 102-103, 638.
- [88] N. L. Tkachenko, L. S. Garashina, O. E. Izotova, V. B. Aleksandrov, B. P. Sobolev, *J. Solid State Chem.* **1973**, 8, 213.
- [89] M. Kieser, O. Greis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 469, 164.

- [90] B.A. Maksimov, H. Solans, A.P. Dudka, E.A. Genkina, M. Badria-Font, I. I. Buchinskaya, A. A. Loshmanov, A.M. Golubev, V. I. Simonov, M. Font-Altava, *Kristallografiya* **1996**, 41, 51-59.
- [91] A.K. Tyagi, J. Koehler, *Solid State Sciences* **2001**, 3, 689.
- [92] J. H. Burns, R. D. Ellison, H. A. Levy, *Acta Cryst.*, **1968**, B24, 230.
- [93] D. J. M. Bevan, O. Greis, J. Strähle, *Acta Cryst.*, **1980**, A36, 889.
- [94] D. J. M. Bevan, M. J. McCall, Sh. E. Ness, H. J. Rossel, M. R. Taylor, *Eur. Solid State Inorg. Chem.* **1988**, 25, 509.
- [95] S. Masselmann, *Dissertation*, Universität zu Köln, **1998**.
- [96] S. Masselmann, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1.
- [97] C. R. Chassaing, *Compt. rend. Seances Acad. Sci.* **1969**, Ser. C, 268, 2188.
- [98] W. Verscharen, D. Babel, *J. Solid State Chem.* **1978**, 24, 405.
- [99] G. Frenzen, W. Massa, D. Babel, *J. Solid State Chem.* **1992**, 98, 121.
- [100] M. Welsch, D. Babel, *Z. Naturforsch.* **1992**, 47b, 685.
- [101] S. Kummer, W. Massa, D. Babel, *Z. Naturforsch.* **1992**, 43b, 694.
- [102] W. Massa, G. Frenzen, D. Babel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 1909.
- [103] P. Dahlke, D. Babel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1003.
- [104] P. Dahlke, B. Peschel, D. Babel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1003.
- [105] J. Koch, C. Hebecker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 607, 121.
- [106] W. T. Carnall, P. R. Fields, R. Sarup, *J. Phys.* **1969**, 51, 2587.
- [107] C. De Mello Donegá, *Dissertation*, Universität Utrecht, **1994**.
- [108] R. Balda, J. Fernández, I. Saéz de Ocáriz, M. Voda, A. J. Garcia, N. Khaidukov, *Phys. Rev. B* **59** **1999**, 15, 9972.
- [109] M. Malinowski, W. Wolinski, R. Wolski, W. Strek, *J. Lumin.* **1991**, 48-49, 235.

- [110] E. van der Kolk, P. Dorenbos, C. W. E. van Eijk, A. P. Vink, C. Fouassier, F. Guillen, *J. Lumin.* **2002**, 97, 212.
- [111] A. P. Vink, P. Dorenbos, C. W. E. van Eijk, *J. Solid State Chem.* **2003**, 171, 308.
- [112] B. Henderson, G. F. Imbusch, „*Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*“, Oxford University Press, **1989**, Oxford.
- [113] R. W. Schwartz, *Molec. Phys. Vol. 30* **1975**, 1, 81.
- [114] H.-D. Amberger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 467, 231.
- [115] J. P. Morley, T. R. Faulkner, F. S. Richardson, *J. Chem. Phys. Vol. 77* **1982**, 4, 1710.
- [116] R. T. Wegh, H. Donker, K. D. Oskam, A. Meijerink, *J. Lumin.* **1999**, 82, 93.
- [117] G. Blasse, *J. Phys. Chem. Solids* **1989**, 50, 99.
- [118] F. You, Y. Wang, J. Lin, Y. Tao, *J. Alloys. Comp.* **2002**, 343, 151.
- [119] David Schmidt, *Examensarbeit*, Universität zu Köln **2003**.

## Erklärung

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbstständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit - einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen -, die anderen Werken in Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie noch nicht veröffentlicht worden ist, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde.

Die Bestimmungen der geltenden Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Herrn Prof. Dr. Gerd Meyer betreut worden.

Köln, im September 2003

---

Daniel Schiffbauer

## Dank

An dieser Stelle möchte ich allen Personen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Zunächst gilt mein Dank meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. G. Meyer, für die Möglichkeit zur Durchführung meiner Arbeit sowie sein stetes Interesse und seine Unterstützung.

Dr. Claudia Wickleder danke ich sehr herzlich für ihre Betreuung, viele freundschaftliche Gespräche und die Möglichkeit, an einem so spannenden Thema arbeiten zu können.

Herrn Prof. Dr. U. Ruschewitz danke ich für die Übernahme des Koreferats.

Herrn Priv.-Doz. Dr. Mathias Wickleder danke ich für viele freundschaftliche und fachliche Gespräche sowie seine stete Hilfsbereitschaft.

Dr. Ingo Pantenburg und Ingrid Müller danke ich sehr für das zahlreiche Hunten und Messen von (oftmals losen) Einkristallen.

Dr. Dirk Hinz-Hübner, Herrn Horst Schumacher und Bettina danke ich für die Messungen der vielen Pulverdiffraktogramme.

Herrn Prof. Dr. W. Jung danke ich für die EDX-Messungen.

Dr. Peter Nockemann danke ich für die Versorgung mit „erleuchtender“ Literatur.

Allen Mitgliedern des AK Meyer, und insbesondere meinen Laborkollegen Ina und Sven, danke ich für die freundschaftliche Arbeitsatmosphäre und ihre Hilfsbereitschaft.

David danke ich für sein Interesse, seine Hilfsbereitschaft sowie für viele fachliche und freundschaftliche Diskussionen. Mehmet Dindaroglu und Dennis Bankmann danke ich für ihr Engagement während des F-Praktikums.

Herrn Dr. Marco Kirm danke ich sehr herzlich für sein großes Engagement bei der Messung meiner Spektren und für seine stete Hilfs- und Diskussionsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. G. Zimmerer und seinem Arbeitskreis (insbesondere Marcus True und Dr. Sebastian Vielhauer) sowie Dr. Markus Henke und Dr. Stefan Kück danke ich für die freundliche Aufnahme und Unterstützung während meiner Messzeit am DESY.

Ich danke all denen in meiner Familie und in meinem Freundeskreis, die mir gerade in den letzten Monaten mit unglaublich viel Geduld und Zuspruch zur Seite gestanden haben!!!

Ganz besonders dankbar bin ich meinen Eltern, denn sie waren immer für mich da und haben mir mit ihrer großartigen Unterstützung die Durchführung und den erfolgreichen Abschluss meines Studiums überhaupt erst möglich gemacht. Danke für alles!!!

## Lebenslauf

### Persönliche Daten

Name: Daniel Schiffbauer  
Geburtstag: 10.03.1975  
Geburtsort: Bergisch Gladbach  
Anschrift: Großhecken 43a, 51503 Rösrath  
Eltern: Paul Hans und Christel Schiffbauer, geb. Pleuger  
Nationalität: deutsch  
Familienstand: ledig

### Schulbesuch

1981 bis 1985 Gemeinschaftsgrundschule Rösrath-Hoffnungsthal  
1985 bis 1994 Freiherr-vom-Stein-Schule Rösrath  
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

### Studium

10/1995 bis 09/2000 Chemie (Diplom) an der Universität zu Köln  
10/1997 Vordiplom  
09/2000 Diplom

### Promotion

Seit 12/2000 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln