

Schaltbare Transparenz in hochgradig lumineszierenden dünnen Filmen der Raumnetzverbindung $^3\infty[\text{EuIm}_2]$ abgeschieden durch Femto-Laserablation**

Dieter Fischer, Larissa V. Meyer, Martin Jansen* und Klaus Müller-Buschbaum*

Abstract: Hochgradig lumineszierende schaltbare dünne Filme der dichten Raumnetzverbindung $^3\infty[\text{EuIm}_2]$ wurden mithilfe einer Laserablationstechnik mit Femtosekunden-Laserpulsen erzeugt. Die Filme können dabei bezüglich Filmdicke und abgeschiedener Materialmenge genau eingestellt werden, wobei die Eigenschaften des Bulk-Materials auf der Nanometerskala erhalten bleiben. Auf diese Weise können polykristalline Filme erzeugt werden, die zwischen transparent bei sichtbarem Licht und intransparent unter UV-Licht durch die dadurch angeregte Emission des Materials geschaltet werden, und erweitern so das Konzept intelligenter Filme. Somit wird auch ein Zugang zu Beschichtungen für Raumnetzverbindungen und Koordinationspolymere mithilfe der neuen Femtosekunden-PLD-Methode vorgestellt.

Die große Vielfalt an physikalischen sowie chemischen Eigenschaften von Koordinationspolymeren und Metall-organischen Gerüststrukturen („metal-organic frameworks“, MOFs) haben diese in den Forschungsmittelpunkt gerückt.^[1-4] Photophysikalische Effekte wie effektive Lumineszenz organischer Chromophore und metallbasierte Lumineszenzprozesse tragen zur Multifunktionalität dieser anorganisch-organischen Hybridmaterialien bei.^[5-8] Denkbare Anwendungen für lumineszierende Koordinationspolymere reichen von Leuchstoffen auf Festkörperbasis bis zu Anwendungen in Detektoren und Sensorik.^[9-11] Abgesehen vom Bulkmaterial sind Schichten von dünnen und dicken Filmen interessant sowohl für Sensorik als auch für Membranen; derartige Filme bilden seit kurzem Schwerpunkte der Forschung an Koordinationspolymeren und MOFs.^[12] Im Bereich der dünnen Filme hat die Möglichkeit, Glasbeschichtungen zwischen transparent und intransparent zu schalten, Aufmerksamkeit erregt und prägte so Begriffe wie intelligente („smart“) oder schaltbare Filme, die typischerweise durch eine regulierte Spannung zwischen transparent und lichtun-

durchlässig wechseln.^[13] Das Schalten dünner Filme durch den Gebrauch von Lumineszenz ist ein seltenes Merkmal, das beispielsweise bei Polyoxometallaten beobachtet wird^[14] und welches bisher nicht für Netzwerkstrukturen oder MOFs gezeigt wurde. Bekannte Verfahren zur Abscheidung von dünnen Filmen sind Rotationsbeschichtung, Tauchbeschichtung, Gießverfahren, solvothermale Selbstorganisation sowie Schicht-um-Schicht-Abscheidungen aus Lösung.^[15] In Bezug auf die Reinheit der abgeschiedenen Filme sind Prozesse unter Einbezug der Gasphase wie chemische (CVD) und physikalische Gasphasenabscheidung (PVD) für die Bildung von dünnen Schichten wünschenswert. Aus der Vielzahl von PVD Methoden kann die gepulste Laserstrahlabscheidung (PLD) der thermischen Verdampfung vorgezogen werden, was in den intrinsischen Eigenschaften von Koordinationspolymeren begründet ist: Beispielsweise handelt es sich um kristalline Feststoffe mit niedrigem Dampfdruck, die unbekannte Gasphasenspezies sowie eine beschränkte thermische Stabilität aufweisen. PLD-Verfahren^[16] ermöglichen durch eine geeignete Wahl an Prozessparametern, wie Wellenlänge, Laserleistung, Pulsdauer und Wiederholungsrate, eine Anpassung des Energietransfers in das Material. So wurde die PLD beispielsweise als Alternative zur Sprühbeschichtung von organischen Filmen verwendet.^[17] Während der Abscheidung können sich die organischen und polymeren Materialien jedoch zersetzen, sodass resultierende Filme häufig Defekte aufweisen. Um dieses Problem zu umgehen, wurde die matrixbasierte gepulste Laserverdampfung aus gefrorenen Polymerlösungen mit Konzentrationen von < 5 Massen-% herangezogen.^[18]

Die dichte Raumnetzverbindung^[19] Europium(II)-imidazolat $^3\infty[\text{EuIm}_2]$ ($\text{Im}^- = \text{C}_3\text{N}_2\text{H}_3^-$),^[20] wurde ausgewählt, da sie eine intensive und effiziente Photolumineszenz mit einer Quantenausbeute (QY) > 60% sowie eine hohe thermische Stabilität aufweist, wobei letztere generell ein hervorstechendes Merkmal von Metallimidazolaten und ZIFs („zeolitic imidazolate frameworks“) darstellt.^[21] $^3\infty[\text{EuIm}_2]$ bietet damit ein exzellentes Modelsystem für die grundlegende Eignung eines PLD-Verfahrens für lumineszierende Beschichtungen mit dünnen Filmen aus Koordinationspolymeren.

Hier präsentieren wir die physikalische Gasphasenabscheidung des intensiv lumineszierenden dichten Europium-Imidazolat-Raumnetzes, indem das Hybridmaterial in einer Vakuumkammer mithilfe eines Femtosekundenlasers rasternd ablatiert wurde und so dünne Schichten mit einer Dicke von 100–500 nm durch diese neue PLD-Methode erzeugt wurden^[22] (siehe Abbildung 1 und die Hintergrundinformationen). Unseres Wissens ist dies sowohl das erste Beispiel für den Gebrauch eines Ultrakurzpulslasers, um Filme aus Ge-

[*] L. V. Meyer, Prof. Dr. K. Müller-Buschbaum
Institut für Anorganische Chemie, Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
E-Mail: k.mueller-buschbaum@uni-wuerzburg.de
Homepage: <http://www.mueller-buschbaum.anorganik.chemie.uni-wuerzburg.de/>

Dr. D. Fischer, Prof. Dr. M. Jansen
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, 70569 Stuttgart (Deutschland)
E-Mail: m.jansen@fkf.mpg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201305648> zu finden.

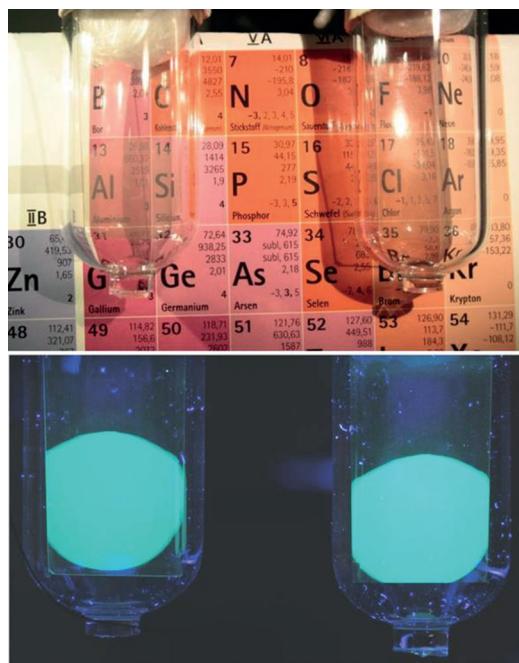


Abbildung 1. Schaltbare Transparenz von Europium-Imidazolat-Filmen (Schichtdicke links: 100 nm, rechts: 150 nm) auf Saphirsubstraten (0001): transparent unter sichtbarem Licht (oben) und nichttransparent unter UV-Licht (unten) aufgrund der Photolumineszenz der Filme.

rüsten oder Koordinationspolymeren zu erzeugen, als auch der erste kontrollierte PVD-Prozess für solche lumineszierenden Verbindungen. Wir nennen das neue Verfahren rasternde Femto-PLD, da es das PLD-Konzept mit der Laser-scanner-Technologie sowie einem Femtosekundenlasersystem unter Ultrahochvakuumbedingungen kombiniert.

Die reproduzierbare Erzeugung von dünnen Filmen durch Femto-PLD kann mit Pulverdiffraktometrie und anhand der Lumineszenzeigenschaften nachgewiesen werden, einschließlich der Erhaltung der anfänglichen Struktur und Photolumineszenz von ${}^3[\text{EuIm}_2]$. Bei einer Schichtdicke von 100–150 nm sind die Filme transparent für sichtbares Licht und können aufgrund der intrinsischen Lumineszenz durch die Anregung mit UV-Licht zu intransparent geschaltet werden. Unseres Wissens ist dies das erste Beispiel für einen schaltbaren Film aus Gerüstverbindungen sowie MOFs, der einen durch Lumineszenz hervorgerufenen Transparenzwechsel aufweist. Ein weiterer Beweis für die Beobachtung, dass das ${}^3[\text{EuIm}_2]$ -Gerüst beibehalten wird, ist durch die intrinsische Emission gegeben. Der Transparenzwechsel wird durch eine Kombination von Emission und Reflektion des einfallenden sowie emittierten Lichts an der Oberfläche der Filmpartikel erreicht. Es sind keine besonderen Blickwinkel zu Film und Trägermaterialien notwendig, um die Änderung der Transparenz zu beobachten.

Die Photolumineszenz von ${}^3[\text{EuIm}_2]$ wurde bereits zuvor am Bulkmaterial untersucht.^[20] Sie ist lichtstark und effizient, da Europium im zweiwertigen Zustand 5d-4f-Übergänge für die Emission erlaubt. Aufgrund der Verringerung der Energie der 5d-Zustände durch Liganden- und Kristallfeldaufspaltung findet die Emission am unteren Wellenlängenrand des grünen Bereiches statt und verursacht sichtbares, türkisgrünes Licht.

Anders als 4f-4f-Ln^{III}-Lumineszenz ist Eu^{II} nicht von paritätsverbotenen Übergängen betroffen^[23] und ergibt somit eine intensivere Emission und eine effizientere Lichtabsorption als dreiwertige Lanthanoidionen.^[24]

Durch die Beteiligung der 5d-Orbitale hängt die Lage der Energieniveaus von der chemischen Umgebung sowie der chemischen Bindung ab, was einen erheblichen Unterschied zu den dreiwertigen Lanthanoiden darstellt. Entsprechend ändert sich die Photolumineszenz durch die Änderung der Koordinationssphäre, des Bindungscharakters oder der Kristallstruktur. Folglich wurde ${}^3[\text{EuIm}_2]$ mit zweiwertigem Europium gewählt, da somit die Photolumineszenz als zusätzlicher Beweis oder Fingerabdruck dafür verwendet werden kann, dass das Gerüst unverändert abgeschieden wurde. Dieser Nachweis funktioniert zuverlässig bereits bei einer Schichtdicke von 100 nm. Sowohl die Anregung als auch die Emission über 4f→5d und umgekehrt 5d→4f bleiben unverändert zum Ausgangsmaterial (vergleiche Abbildung 2

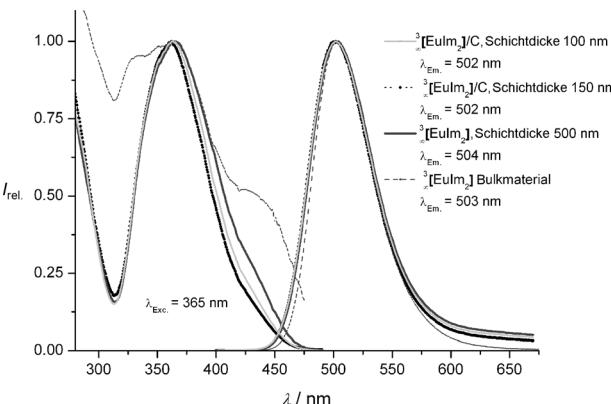


Abbildung 2. Anregungs- sowie Emissionsspektren von Filmen von ${}^3[\text{EuIm}_2]$ und ${}^3[\text{EuIm}_2]/\text{C}$ mit unterschiedlicher Schichtdicke im Vergleich zum Bulkmaterial ($\lambda_{\text{exc}} = 365$ nm).

und Abbildung S4). Die Resultate der Photolumineszenzspektroskopie beweisen eindeutig, dass ${}^3[\text{EuIm}_2]$ erfolgreich zur Abscheidung mithilfe eines Femtosekundenlasers einschließlich Rekristallisation auf Saphirsubstraten verwendet werden kann.

Die Filme wurden vollständig durch Röntgenpulverdiffraktometrie, Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, „X-ray photoelectron spectroscopy“), Photolumineszenzspektroskopie (PL), Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersive Röntgenfluoreszenz (EDX, „energy-dispersive X-ray spectroscopy“) charakterisiert. Die Gasphasenspezies wurden ferner mittels Massenspektrometrie einschließlich MALDI-TOF („matrix-assisted laser desorption/ionization—time-of-flight mass spectroscopy“) untersucht.

Unerwarteterweise wurden polykristalline Filme von ${}^3[\text{EuIm}_2]$ durch das neue PLD-Verfahren erhalten. Pulverdiffraktometrische Untersuchungen stützen auch die Beibehaltung der Kristallstruktur des dichten Gerüstes ohne eine erkennbare kristalline Nebenphase (Abbildung 3). Bereits bei einer Schichtdicke ≥ 100 nm werden intensitätsschwache Pulverdiffraktogramme beobachtet, die alle Hauptreflexe der

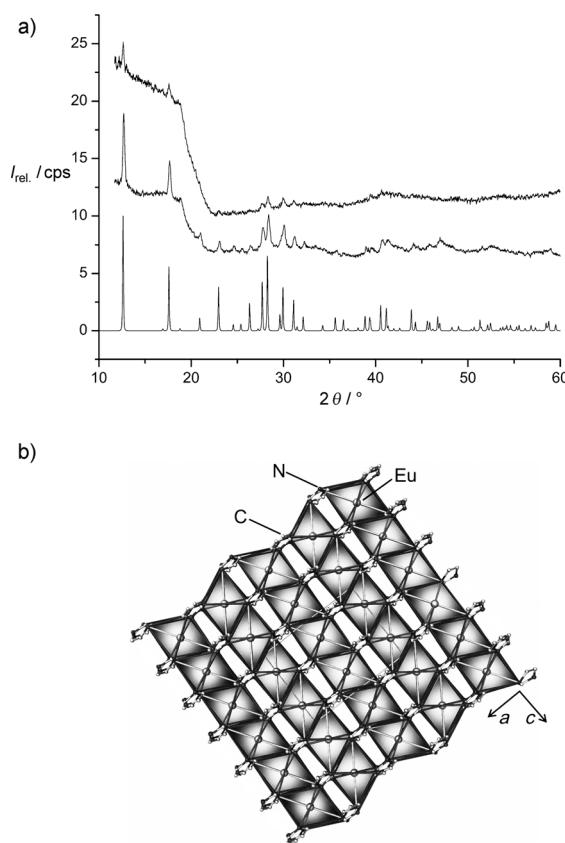


Abbildung 3. a) Pulverdiffraktogramme von abgeschiedenen Filmen (${}^3\infty[\text{EuIm}_2]/\text{C}$: Schichtdicke 150 nm (oben), ${}^3\infty[\text{EuIm}_2]$: 500 nm (Mitte)) und simuliertes Pulverdiffraktogramm der Einkristallstruktur (unten); $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung. b) Kristallstruktur von ${}^3\infty[\text{EuIm}_2]$.

Gerüstverbindung aufweisen. Die Kristallitgröße der Domänen beträgt 250 nm. Röntgenpulverdiffraktometrie beweist zudem, dass das Material auf dem Substrat rekristallisiert, da auf einem gekühlten Substrat lediglich amorphes Material gefunden wird, welches nach Tempern bei einer Temperatur von 200 °C die kristalline Phase ${}^3\infty[\text{EuIm}_2]$ ergibt.

Geeignete Targets für den PLD-Prozess wurden von der Gerüstverbindung durch Pressen zu einer Tablette erhalten. Dies wurde zur Verdünnung des Imidazolat-Gerüstes auch in Kombination mit Graphit durchgeführt, um die Anhaftung der spröden Imidazolat-Partikel zu verbessern und um Leitfähigkeit zu erreichen. Die Beschichtung mithilfe der Femto-PLD-Methode wurde sowohl für reines ${}^3\infty[\text{EuIm}_2]$ als auch für ${}^3\infty[\text{EuIm}_2]/\text{Graphit}$ -Gemenge erfolgreich durchgeführt. Filme beider Targets zeigen die Schaltbarkeit durch passende Anregung mit Licht.

Es ist bemerkenswert, dass aus den homogenisierten Imidazolat/Graphit-Targets Graphit als amorpher Kohlenstoff abgeschieden wird. Dieser Unterschied zwischen Kohlenstoff und dem polykristallinen ${}^3\infty[\text{EuIm}_2]$ -Film führt zu der Frage, wie die Schicht gebildet wird. Um die Abscheidung beider, Kohlenstoff und Europium-Imidazolat, zu untersuchen wurden die jeweiligen Filme auch mit Raman-Spektroskopie untersucht. Die Banden des amorphen Kohlenstoffs sind bei 1350 bis 1550 cm^{-1} ^[25] in den ${}^3\infty[\text{EuIm}_2]/\text{C}$ -Filmen gut zu erkennen, während die Eu-N-Raman-Banden des

${}^3\infty[\text{EuIm}_2]$ bei 200 cm^{-1} (Abbildung S1) vergleichsweise schwach sind.^[20] Die abgeschiedenen Filme wurden weiterhin durch REM (Abbildung 4) und EDX (Abbildung S2) charakterisiert. Diese Untersuchungen liefern transparente

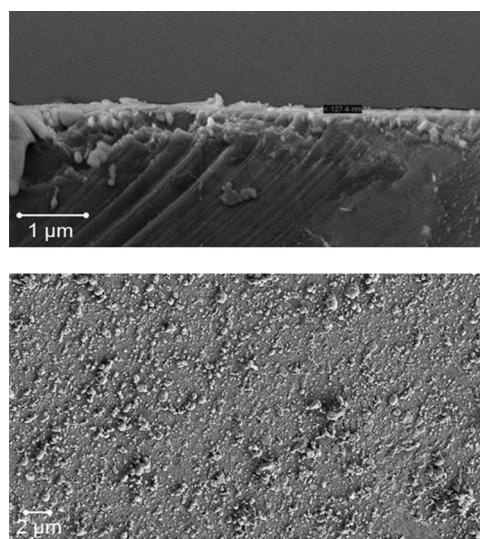


Abbildung 4. REM-Aufnahmen (Seitenansicht, oben; Aufsicht, unten) von ${}^3\infty[\text{EuIm}_2]/\text{C}$ -Filmen auf Saphirsubstraten (Detektorauflösung 1.9 nm bei 1 kV).

Filme mit Schichtdicken von 100–150 nm bei geeigneter Laserleistung sowie Prozessdauer. Die Oberflächentopographie weist Partikel mit einer Ausdehnung von 50 nm bis 2 μm und einer Höhe von 20–100 nm auf, die nicht an die Größe der kristallinen Domänen gebunden sind. Diese Topographie stellt auch einen Hinweis auf den Materialtransport dar.

Charakteristisch für die Lanthanoide ist eine hohe Oxoophilie. Daher wurde mit Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS) überprüft, ob das Netzwerk ${}^3\infty[\text{EuIm}_2]$ stabile dünne Filme bildet, die aufgrund der Präsenz von zweiwertigem Europium die Eigenschaften des Bulkmaterials beibehalten. Referenzdaten von dünnen EuO-Filmen^[26] und intermetallischen Phasen^[27,28] zeigen, dass Europium in der Tat zweiwertig in den Filmen vorliegt, mit einer geringfügigen Oberflächenoxidation zu Eu^{III}, welche in ähnlicher Weise auch für EuO-Filme beobachtet wurde (Abbildung S3).^[26]

Zur Identifizierung der Gasphasenspezies während der Abscheidung wurde die Restgasatmosphäre mithilfe eines Quadrupol-Massenspektrometers erfasst. Für $m/z < 100$ wurden nur Fragmente, die kleiner als ein Imidazolatring sind, detektiert, nicht jedoch der Ligand selbst. Dies deutet entweder eine totale Fragmentierung oder den Transport von größeren Fragmenten als der Detektionsbereich des Spektrometers durch die Gasphase an. Da es unwahrscheinlich ist, nach totaler Fragmentierung den Ligand zurückzubilden, schließen wir diese für den Mechanismus der erfolgreichen Abscheidung aus. Zur Klärung wurde außerdem MALDI-TOF(+)Massenspektrometrie an den abgeschiedenen Filmen durchgeführt. Diese zeigt Fragmente in zwei Massenbereichen mit signifikanten Signalen bei m/z 151 bis 218 sowie 337 bis 382. Während die geringste Masse als Euro-

piumatome identifiziert werden kann, passt 218 zu einem Europiumatom mit einem Imidazolatligand. Größere Massen weisen auf größere Fragmente hin, die durch Laserablation in die Gasphase verdampft werden. Für den Moment kann der Abscheidungsprozess nicht vollständig geklärt werden. Da der Laserpuls und somit die Energiequelle des Femto-PLD-Verfahrens eine kürzere Dauer als die Gitterschwingungen aufweist, ist die Anregung von Vibrationen, die zum Bindungsbruch führen, beschränkt im Vergleich zu anderen Methoden wie thermischen Verfahren. Femtosekundenpulse resultieren in Photonenenergien, die direkt auf das Elektronsystem des Targets übertragen werden. Im Hinblick darauf ist es bemerkenswert, dass ${}^3_{\infty}[\text{EuIm}_2]$ die thermische Verdampfung in einer Effusionszelle nicht übersteht. Statt Abscheidung wird Zersetzung von ${}^3_{\infty}[\text{EuIm}_2]$ bei $T > 480^\circ\text{C}$ beobachtet. Daher ist die thermische Aktivierung ungeeignet. Stattdessen bietet unser neues PLD-Verfahren eine Möglichkeit zum erfolgreichen Beschichten von Substraten mit ultrakurz gepulsten Lasern und somit eine kontrollierte Ausbildung von funktionalisierten Filmen aus dichten Raumnetzen und Koordinationspolymeren, wie es für die im Nanometerbereich schaltbaren Filme von ${}^3_{\infty}[\text{EuIm}_2]$ gezeigt werden konnte. Dieses Verfahren beinhaltet das Beibehalten der Bulkeigenschaften. Somit scheint das Femto-PLD-Verfahren eine attraktive Methode zur Bildung von anorganisch-organischen Hybridmaterialien über die Gasphase zu sein, die nicht durch andere Methoden abgeschieden werden können.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass sich die Raumnetzverbindung ${}^3_{\infty}[\text{EuIm}_2]$ erfolgreich in Form von lumineszierenden dünnen Schichten auf Saphirsubstraten durch das rasternde Femto-PLD-Verfahren abscheiden lässt. Dagegen führt die thermische Verdampfung unter Verwendung einer Effusionszelle oder eines Excimerlasers nicht zur Abscheidung, sondern zur Zersetzung von ${}^3_{\infty}[\text{EuIm}_2]$. Dünne Filme variabler Dicke, die homogene Beschichtungen ergeben, können durch die Variation von Laserleistung und Prozessdauer erzeugt werden. ${}^3_{\infty}[\text{EuIm}_2]$ wird als amorphes oder polykristallines Material, abhängig von der Substrattemperatur, abgeschieden, wobei dieses seine Eigenschaften sowie Kristallstruktur beibehält. Aufgrund der intensiven intrinsischen Lumineszenz des Netzwerkes können die beschriebenen Filme genutzt werden, um zwischen transparent bei sichtbarem Licht und intransparent unter Anregung mit UV-Licht zu schalten. Die Lumineszenz kann somit den Bereich „intelligenter Filme“ aus Koordinationspolymeren durch spontane Emission vergrößern und neue Richtungen aufzeigen. Unseres Wissens ist dies das erste Beispiel für die Anwendung eines Ultrakurzpulsasers zur Beschichtung mit einer Gerüstverbindung. Insbesondere angesichts der geringen thermischen Stabilität von MOFs und Koordinationspolymeren ist diese physikalische Gasphasenabscheidung außergewöhnlich. Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen die Möglichkeit zum Gasphasentransport, der ergänzend zu Beschichtungstechniken aus flüssigen Phasen verwendet werden kann. Des Weiteren ist die Bildung von kristallinen Filmen möglich, wie es für die hier beschriebenen Filme mit schaltbarer Transparenz gezeigt wurde.

Experimentelles

${}^3_{\infty}[\text{EuIm}_2]$ wurde in einer modifizierten Synthese der Originalvorschift hergestellt (Oxidation von Europium-Metall durch Imidazol in Anlehnung an Lit. [20]). Statt der Ligandenschmelze wurde eine elektridinduzierte Reaktion gewählt (Vorschift in Anlehnung an Lit. [29]). Für experimentelle Details, siehe die Hintergrundinformationen.

Da ${}^3_{\infty}[\text{EuIm}_2]$ luft- und feuchtigkeitsempfindlich ist, wurden die Proben unter Schutzgasatmosphäre oder Vakuum gehandhabt. Zur Herstellung der ${}^3_{\infty}[\text{EuIm}_2]$ -Targets wurden sowohl die reine lumineszierende Raumnetzverbindung als auch Gemenge derselben mit Graphit (50%) eingesetzt. Dazu wurde reines ${}^3_{\infty}[\text{EuIm}_2]$ bei einem Druck von 10 Tonnen zu einer Tablette mit einem Durchmesser von 13 mm (ca. 3 mm Dicke) gepresst. Eine zweite Tablette wurde aus einem 1:1-Gemenge von ${}^3_{\infty}[\text{EuIm}_2]$ /Graphit unter denselben Bedingungen hergestellt.

Der experimentelle Aufbau des rasternden Femto-PLD-Verfahrens ist in Abbildung 5 dargestellt.^[22] Das Lasertarget besteht aus einer gepressten Tablette von ${}^3_{\infty}[\text{EuIm}_2]$ oder ${}^3_{\infty}[\text{EuIm}_2]$ /Graphit, die in einem festen Winkel in der Vakuumkammer rotiert und die durch eine horizontale Linie eines gepulsten Laserstrahls, der auf die Targetoberfläche gerichtet ist, abgerastert und ablatiert wird. Das verdampfte Europium-Imidazol wird bei Raumtemperatur direkt auf ein Saphirsubstrat abgeschieden ((0001)-Orientierung, epitaktisch poliert, CrysTec GmbH) über 5–7 h; Arbeitsabstand 15 cm.

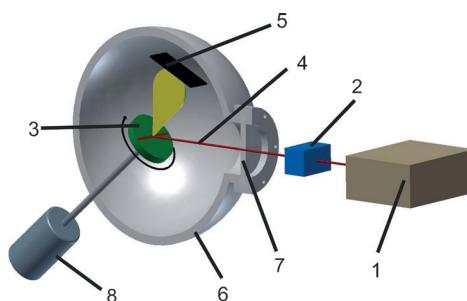


Abbildung 5. Aufbau des rasternden Femto-PLD-Verfahrens (1: Laser, 2: Scanner, 3: Target, 4: Laserstrahl, 5: Substrat, 6: Vakuumkammer, 7: optisches Fenster, 8: Motor).

Vakuumbedingungen und Gasphase ($0.8\text{--}2.5 \times 10^{-7}$ mbar) wurden mit einem Drucksensor sowie einem Quadrupol-Massenpektrometer (QME 220, Pfeiffer Vacuum GmbH) überwacht. Das Target wurde durch einen außerhalb der Vakuumkammer befindlichen Motor mit einer konstanten Drehzahl von 0.0233 s^{-1} rotiert.

Der Laser mit einer Pulsdauer von 442 fs emittiert bei einer Wellenlänge von 516 nm und wurde mit einer Laserleistung zwischen 0.2 und 0.3 W (Pulsenergie 0.2–0.3 mJ bei 1 kHz; femtoRegen IC-375, High-Q-Laser GmbH, Hohenems) betrieben. Der Laserstrahl passt mehrere flache Spiegel, einen Strahlauflänger und eine Galvanometerscannerbox (HurryScan25, Scanlab AG, Puchheim) mit geeigneter Softwaresteuerung (Samlight, Scaps GmbH, Deisenhofen), bevor er in die Vakuumkammer gelangt. Der Laserstrahl ist mit einem Brennfleck von 0.04 mm auf die Targetoberfläche fokussiert und rasterst das gesamte Target über horizontale Linien ab (50 mm s^{-1} ; für weitere Details vergleiche^[22]). Die Schichtdicken der Filme, 100 bis 500 nm, wurden mit REM und kombinierter Röntgenfluoreszenzspektroskopie bestimmt.

Eingegangen am 1. Juli 2013

Online veröffentlicht am 2. Dezember 2013

Stichwörter: Dünne Filme · Gepulste Laserabscheidung · Koordinationspolymere · Lumineszenz · Metall-organische Gerüste

- [1] a) S. Kitagawa, M. Kondo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 1739–1753; b) C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Nogues, G. Marsolier, D. Louer, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13519–13526; c) J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 3–14.
- [2] a) O. M. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature* **1995**, *378*, 703–706; b) S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2388–2430; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334–2375; c) G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 217–225; d) S. Ma, H.-C. Zhou, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 44–53; e) S. Meek, J. Greathouse, M. Allendorf, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 249–267.
- [3] a) S. L. James, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 276–288; b) K. Sumida, D. Rogow, J. A. Mason, T. M. McDonald, E. D. Bloch, Z. R. Herm, T.-H. Bae, J. R. Long, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 724–781; c) M. P. Suh, H. J. Park, T. K. Prasad, D.-W. Lim, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 782–835; d) L. J. Murray, M. Dincă, J. R. Long, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1294–1314; e) A. U. Czaja, N. Trukhan, U. Müller, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1284–1293; f) J.-R. Li, J. Sculley, H.-C. Zhou, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 869–932; g) J.-R. Li, R. J. Kuppler, H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1477–1504.
- [4] a) A. Lan, K. Li, H. Wu, D. Olson, T. J. Emge, W. Ki, M. Hong, J. Li, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2370–2374; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2334–2338; b) A. M. Shultz, O. K. Farha, J. T. Hupp, S. T. Nguyen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4204–4205; c) R. E. Morris, X. Bu, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 353–361.
- [5] a) M. D. Allendorf, C. A. Bauer, R. K. Bhakta, R. J. T. Houk, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1330–1352; b) J. Rocha, L. D. Carlos, F. A. Almeida Paz, D. Ananias, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 926–940; c) Y. Cui, Y. Yue, G. Qian, B. Chen, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1126–1162.
- [6] a) X.-L. Qi, R. B. Lin, Q. Chen, J. B. Lin, J.-P. Zhang, X.-M. Chen, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 2214–2218; b) Y.-N. Wu, F. Li, W. Zhu, J. Cui, C.-A. Tao, C. Lin, P. M. Hannam, G. Li, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12726–12730; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12518–12522.
- [7] a) Q.-Y. Liu, Y.-L. Wang, N. Zhang, Y.-L. Jiang, J.-J. Wie, F. Luo, *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 3717–3720; b) K. Liu, H. You, Y. Zheng, G. Jia, L. Zhang, Y. Huang, M. Yang, Y. Song, H. Zhang, *CrystEngComm* **2009**, *11*, 2622–2628; c) H. Zhang, N. Li, C. Tian, T. Liu, F. Du, P. Lin, Z. Li, S. Du, *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 670–678; d) P. Falcaro, S. Furukawa, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8557–8559; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8431–8433; e) D. F. Sava, L. E. S. Rohwer, M. A. Rodriguez, T. M. Nenoff, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3983–3986.
- [8] a) K. Müller-Buschbaum, S. G. Torres, P. Larsen, C. Wickleder, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 655–659; b) C. J. Höller, M. Mai, C. Feldmann, K. Müller-Buschbaum, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 461–468; c) C. J. Höller, P. R. Matthes, M. Adlung, C. Wickleder, K. Müller-Buschbaum, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 5479–5484; d) P. R. Matthes, C. J. Höller, M. Mai, J. Heck, S. J. Sedlmaier, S. Schmiechen, C. Feldmann, W. Schnick, K. Müller-Buschbaum, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 10179–10187; e) J.-C. Rybak, L. V. Meyer, J. Wagenhöfer, G. Sextl, K. Müller-Buschbaum, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 13204–13213.
- [9] a) L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. Van Duyne, J. T. Hupp, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1105–1125; b) Y. Li, S. Zhang, D. Song, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 738–741; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 710–713; c) Y. Xiao, Y. Cui, Q. Zheng, S. Xiang, G. Qian, B. Chen, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5503–5505; d) B. Zhao, X.-Y. Chen, P. Cheng, D.-Z. Liao, S.-P. Yan, Z.-H. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15394–15395.
- [10] a) W.-G. Lu, L. Jiang, X.-L. Feng, T.-B. Lu, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 6997–6999; b) Z.-Z. Lu, R. Zhang, Y.-Z. Li, Z.-J. Guo, H.-G. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4172–4174; c) B. Chen, Y. Yang, F. Zapata, G. Lin, G. Qian, E. B. Lobkovsky, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1693–1696; d) J. An, C. M. Shade, D. A. Chengelis-Czegan, S. Petoud, N. L. Rosi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1220–1223; e) S. Liu, Z. Xiang, Z. Hu, X. Zheng, D. Cao, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 6649–6653.
- [11] a) B. Chen, L. Wang, Y. Xiao, F. R. Fronczek, M. Xue, Y. Cui, G. Qian, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 508–511; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 500–503; b) G. Lu, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7832–7833; c) Y. Takashima, V. M. Martinez, S. Furukawa, M. Kondo, S. Shimomura, H. Uehara, M. Nakahama, K. Sugimoto, S. Kitagawa, *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 168; d) Z. Xie, L. Ma, K. E. de Krafft, A. Jin, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 922–923; e) Z. Guo, H. Xu, S. Su, J. Cai, Dang, S. Xiang, G. Qian, H. Xiang, M. O’Keeffe, B. Chen, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5551–5553.
- [12] a) A. Bétard, R. A. Fischer, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1055–1083; b) O. Shekhah, J. Liu, R. A. Fischer, C. Wöll, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1081–1106.
- [13] a) X. H. Xia, J. P. Tu, J. Zhang, X. H. Huang, X. L. Wang, W. K. Zhang, H. Huang, *Electrochim. Commun.* **2009**, *11*, 702–705.
- [14] a) B. Wang, Z.-D. Yin, L.-H. Bi, L.-X. Wu, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7163–7165; c) F. Amano, D. Li, B. Ohtani, *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, K42–K46.
- [15] a) S. Hermes, F. Schröder, R. Chelmowski, C. Wöll, R. A. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13744–13745; b) O. Shekhah, H. Wang, S. Kowarik, F. Schreiber, M. Paulus, M. Tolan, C. Sternemann, F. Evers, D. Zacher, R. A. Fischer, C. Wöll, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15118–15119; c) J. Gascon, S. Aguado, F. Kapteijn, *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *113*, 132–138; d) Y. S. Li, F. Y. Liang, H. G. Bux, W. S. Yang, J. Caro, *J. Membr. Sci.* **2010**, *354*, 48–54; e) P. Horcajada, C. Serre, D. Gross, C. Boissière, S. Perruchas, C. Sanchez, G. Férey, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1931–1935; f) S. Bundschuh, O. Kraft, H. K. Arslan, H. Gliemann, P. G. Weidler, C. Wöll, *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *101*, 101910–101914; g) Y. Yoo, H.-K. Jeong, *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 1283–1288; h) H. K. Arslan, O. Shekhah, J. Wohlgerth, M. Franzreb, R. A. Fischer, C. Wöll, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 4228–4231; i) S. Hermes, D. Zacher, A. Baunemann, C. Wöll, R. A. Fischer, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2168–2173.
- [16] J. Perrière, E. Millon, V. Cracuin in *Pulsed Laser Deposition of Thin Films* (Hrsg.: R. Eason), Wiley, Hoboken, **2007**.
- [17] a) J. Schou in *Functionalized Nanoscale Materials, Devices and Systems* (Hrsg.: A. Vaseashta, I. N. Mihalescu), Springer Science & Business Media, B.V. Dordrecht, **2008**, S. 248–256; b) D. Vak, S.-S. Kim, J. Jo, S.-H. Oh, S.-I. Na, J. Kim, D.-Y. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 081102.
- [18] a) A. Piqué, *Appl. Phys. A* **2011**, *105*, 517–528; b) A. Gutierrez-Llorente, G. Horowitz, R. Perez-Casero, J. Perriere, J. L. Fave, A. Yassar, C. Sant, *Org. Electron.* **2004**, *5*, 29–34.
- [19] A. K. Cheetham, C. N. R. Rao, *Science* **2007**, *318*, 58–59.
- [20] A. Zurawski, M. Mai, D. Baumann, C. Feldmann, K. Müller-Buschbaum, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 496–498.
- [21] a) H. Hayashi, A. P. Cote, H. Furukawa, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 501–507; b) R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O’Keeffe, O. Yaghi, *Science* **2008**, *319*, 939–943; c) D. W. Lewis, A. R. Ruiz-Salvador, A. Gomez, L. M. Rodriguez-Albelo, F.-X. Coudert, B. Slater, A. K. Cheetham, C. Mellot-Draznieks, *CrystEngComm* **2009**, *11*, 2272–2276; d) J. Cravillon, C. A. Schröder, R. Nayuk, J. Gummel, K. Huber, M. Wiebcke, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8217–8221; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8067–8071; e) J. Cravillon, R. Nayuk, S. Springer, A. Feldhoff, K. Huber, M. Wiebcke, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 2130–2141; f) K. Müller-Buschbaum, *Z. Naturforsch. B* **2006**, *61*, 792–798; g) K. Müller-

- Buschbaum, F. Schönenfeld, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 955–960; h) A. Zurawski, J.-C. Rybak, L. V. Meyer, K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 261–267.
- [22] D. Fischer, G. F. de La Fuente, M. Jansen, *Rev. Sci. Instrum.* **2012**, *83*, 043901–043909.
- [23] a) J.-C. Bünzli, S. V. Eliseeva in *Basics of Lanthanide Photo-physics* (Hrsg.: P. Hänninen, H. Härmä), Springer, Berlin, **2010**; b) G. H. Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*, Interscience Publishers, New York, **1968**.
- [24] a) J.-C. Bünzli, C. Piguet, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 1048–1077; b) K. Binnemans, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 4283–4374; c) S. V. Eliseeva, J.-C. Bünzli, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 189–227.
- [25] a) P. K. Chu, L. Li, *Mater. Chem. Phys.* **2006**, *96*, 253–277; b) M. Marton, M. Vojs, E. Zdravecká, M. Himmerlich, T. Haensel, S. Krischok, M. Kotlár, P. Michniak, M. Veselý, R. Redhammer, *J. Spectrosc.* **2013**, *467079*–*467085*.
- [26] C. Caspers, M. Müller, A. X. Gray, A. M. Kaiser, A. Gloskovskii, C. S. Fadley, W. Drube, C. M. Schneider, *Phys. Status Solidi* **2011**, *1*–3.
- [27] C. Laubschat, B. Perscheid, W.-D. Schneider, *Phys. Rev. B* **1983**, *28*, 4342–4348.
- [28] L. C. Gupta, E. V. Sampathkumaran, R. Vijayaraghavan, V. Prabhawalkar, P. D. Prabhawalkar, B. D. Padalia, *Phys. Rev. B* **1983**, *23*, 4283–4285.
- [29] C. C. Quitmann, K. Müller-Buschbaum, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6120–6122; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5994–5996.