

Synthese Binärer und Ternärer Metallnitrid-Nanopartikel in Ionischer Flüssigkeit

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

von der KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

Dissertation

von

M. Sc. Felix Jung

1. Referent: Prof. Dr. Claus Feldmann

2. Referentin: Prof. Dr. Dagmar Gerthsen

Tag der mündlichen Prüfung: 17.07.2024

Die vorliegende Arbeit wurde von Juli 2019 bis Juni 2024 am Institut für Anorganische Chemie des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) unter Anleitung von Prof. Dr. Claus Feldmann angefertigt.

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt zu haben. Wörtlich oder inhaltlich übernommene Stellen sind als solche kenntlich gemacht. Ich habe dabei die Satzung des Karlsruher Instituts für Technologie zur Sicherung der guten wissenschaftlichen Praxis in ihrer gültigen Fassung beachtet. Die abgegebene Version dieser Arbeit stimmt mit der elektronischen überein und die Abgabe der Primärdaten ist gemäß Abs. A (6) der Regeln zur Sicherung der guten wissenschaftlichen Praxis gesichert. Es sind keine anderen Promotionsverfahren außerhalb dieser Fakultät anhängig.

(Ort, Datum)

(Unterschrift)

„A true adventure begins
when imagination collides with reality.“

Karel Čapek, 1890-1938

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Analytische Methoden	5
2.1	Spektroskopische Methoden	5
2.1.1	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	5
2.1.2	UV-Vis-Spektroskopie	8
2.1.3	Photolumineszenzspektroskopie	10
2.2	Elementaranalyse	13
2.3	Röntgenpulverdiffraktometrie	14
2.4	Elektronenmikroskopie	18
2.4.1	Transmissionselektronenmikroskopie	22
2.4.2	Rastertransmissionselektronenmikroskopie	25
2.4.3	Energiedispersive Röntgenspektroskopie	26
3	Ge₃N₄-Nanopartikel	29
3.1	Stand der Literatur	29
3.2	Synthese und Charakterisierung	31
3.3	Zusammenfassung	44
4	ZnGeN₂-Nanopartikel	45
4.1	Stand der Literatur	45
4.2	Synthese und Charakterisierung	48
4.3	Zusammenfassung	68
5	AlN-Nanopartikel	71
5.1	Stand der Literatur	71
5.2	Synthese und Charakterisierung	73
5.3	Zusammenfassung	86

6 Zusammenfassung	89
7 Ausblick	93
8 Experimentelle Methoden	95
8.1 Arbeiten unter Schutzgasatmosphäre	95
8.2 Reagenzien und Lösungsmittel	97
8.3 Eigene Synthesevorschriften	100
Literatur	103
Abbildungsverzeichnis	113
Tabellenverzeichnis	119
Abkürzungsverzeichnis	121
Publikationen	125
Konferenzen und Tagungen	127

1 | Einleitung

Lange Zeit war offenes Feuer in Form von Fackeln, Kerzen, Öllampen und später in Gaslampen die einzige Quelle künstlichen Lichts für die Menschheit. Mit der Erfindung der Glühbirne und der zunehmenden Elektrifizierung der Städte Ende des 19. Jahrhunderts begann die rapide Erforschung und Weiterentwicklung elektrischer Leuchtmittel, die zur Erfindung von Gasentladungslampen, Kathodenstrahlröhren, Halogenglühlampen und Leuchtdioden (Engl. *Light-Emitting Diodes*, LEDs) führte.^[1] Die Elektrolumineszenz von Halbleitern wurde bereits 1907 zufällig von *Round* anhand von Karborund (SiC) entdeckt, das beim Durchleiten mit Strom eine gelbe Fluoreszenz zeigte.^[2] Die ersten auf diesem Effekt beruhenden LEDs basierend auf GaAs beziehungsweise Ga(As,P) wurden in den 1950er und 60er Jahren entwickelt und emittierten Licht im roten bis infraroten Spektralbereich.^[3,4] Mit diesen allein ist die Erzeugung von weißem Licht für Beleuchtungszwecke jedoch nicht möglich, hierfür ist Emission im höherenergetischen Bereich grünen bis blauen Lichts notwendig. Mit der Syntheseoptimierung und Dotierung von hochkristallinem, defektfreiem GaN, InN und deren Mischkristallen (In,Ga)N war zum ersten Mal die Herstellung effizienter, blau emittierender LEDs möglich, was 2014 mit dem Physik-Nobelpreis für *Akasaki*, *Amano* und *Nakamura* gewürdigt wurde.^[5,6] Die Entwicklung der blauen LED legte den Grundstein für die Entwicklung moderner weißer LEDs, bei denen entweder blaue, grüne und rote LEDs kombiniert werden oder eine blaue LED Leuchtstoffe anregt, die im längerwelligen Spektralbereich emittieren, wodurch insgesamt weißes Licht emittiert wird.^[7] Solche weißen LEDs sind effizienter als konventionelle Leuchtmittel und verdrängen diese im Alltag zunehmend vom Markt.^[8]

Mit der Entdeckung der herausragenden Lumineszenzeigenschaften von GaN und InN haben nitridbasierte Halbleiter in den letzten 30 Jahren erhebliche Aufmerksamkeit erhalten. Gallium und besonders Indium weisen in der Erdkruste jedoch nur geringe Konzentrationen ($\leq 15 \text{ ppm}^{[9]}$) auf und liegen dort meist als Beimischungen in Zink- oder Aluminiumerzen vor, weshalb ihre Produktion durch die Förderraten der entsprechenden Erze limitiert ist.^[10] Insbesondere aufgrund des zu erwartenden Anstiegs des Indiumbedarfs durch aufkommende Funktionsmaterialien wie (In,Ga)N-LEDs und Kupfer-Indium-Gallium-Selenid-

(CIGS)-Solarzellen sowie den zunehmenden Marktanteil von Indiumzinnoxid(ITO) für transparente leitfähige Dünnschichten könnten die Verfügbarkeit sinken und der Preis von Indium in Zukunft stark ansteigen.^[7,11–13] Neben III-V-Verbindungshalbleitern rücken deshalb die *Grimm-Sommerfeld*-analogen^[14] II-IV-V₂-Halbleiter zunehmend in den Fokus der Forschung, da diese einerseits den III-V-Halbleitern in ihren optoelektronischen Eigenschaften gleichwertig oder sogar überlegen sein könnten und andererseits aus Elementen bestehen, die in der Erdkruste häufiger vorkommen als Gallium und Indium.^[15,16] Durch den Wechsel von binären zu ternären Nitriden ergibt sich eine Vielzahl möglicher Verbindungen, deren Zusammensetzung und Eigenschaften für verschiedene Anforderungen maßgeschneidert werden können. Über die Anwendung als Leuchtstoffe hinaus sind Metallnitride zusätzlich als Hartstoffe und Spezialkeramiken^[17], Katalysatoren^[18–21] oder für Batterien^[22], Gassorption^[23] und mikroelektronische Bauteile^[24,25] interessant.

Die Darstellung von Metallnitriden stellt oftmals eine präparative Herausforderung dar. Konventionelle Synthesen durch Nitridierung eines Metalls mit Stickstoff oder Ammonolyse eines Metalloxids mit Ammoniak benötigen üblicherweise hohe Temperaturen $\geq 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, um Stickstoff zu aktivieren oder Ammoniak zu deprotonieren und kristalline Produkte zu erhalten. Metallnitride sind aufgrund der hohen Bindungsenergie von Stickstoff meist thermodynamisch weniger stabil als die jeweiligen Metalloxide. Zusätzlich stellen sowohl Metallnitride als auch intermediär gebildete Metallamide oder -imide starke Basen dar. Deshalb müssen deren Synthesen unter Luft- und Wasserausschluss erfolgen, um Sauerstoffverunreinigungen auszuschließen.^[26] Verunreinigungen mit Sauerstoff, Kohlenstoff oder Wasserstoff sowie Defekte des Kristallgitters können bereits bei geringen Konzentrationen signifikanten Einfluss auf die Bandstruktur und die resultierenden optoelektronischen Eigenschaften haben.^[27]

Neben der Wahl des Halbleiters und dessen Dotierung stellt die Nanostrukturierung eine Möglichkeit dar, die optoelektronischen Eigenschaften zu kontrollieren. Aufgrund der geringen Partikelgröße bei Nanopartikeln werden elektronische Zustände in ihrer möglichen Ausdehnung eingeschränkt. Gemäß des Konzepts eines Teilchens im Kasten ergeben sich zunehmend diskrete Energieniveaus mit steigendem energetischem Abstand. Hierdurch vergrößert sich die Bandlücke eines Halbleiters mit abnehmender Partikelgröße.^[28] Das bekannteste Beispiel für diesen Effekt stellen die Quantenpunkte dar, kolloidale III-V- oder II-VI-Halbleiterpartikel im Größenbereich $\leq 10\text{ nm}$ mit größenabhängigen Lumineszenzeigenschaften.^[29] Für die Entdeckung und Weiterentwicklung der Quantenpunkte erhielten *Bawendi, Brus* und *Yekimov* 2023 den Chemie-Nobelpreis.^[30] Die Herausforderungen der Synthese von Metallnitriden sind im Fall von Metallnitrid-Nanopartikeln durch das hohe Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis noch verstärkt. In ei-

nigen Fällen können Metallnitrid-Nanopartikel ebenfalls durch Festkörperreaktionen oder durch physikalische Methoden wie Laserablation oder Plasmanitridierung bei hohen Temperaturen dargestellt werden.^[31,32] Die zur Bildung kristalliner Metallnitride typischerweise notwendigen hohen Temperaturen führen jedoch auch zu unkontrolliertem Größenwachstum und einer breiten Partikelgrößenverteilung. Zur Darstellung von Metallnitrid-Nanopartikeln mit schmaler Größenverteilung wurden deshalb Synthesemethoden unter milderen Bedingungen entwickelt. Besonderen Erfolg zeigten hierbei Sol-Gel-Prozesse^[33,34] sowie die Zersetzung stickstoffhaltiger Vorstufen wie Metallamiden, -imiden oder -aziden unter solvothermalen Bedingungen.^[35–39] Die Wahl und Synthese einer passenden Vorstufe für die entsprechende Methode ist oftmals ausschlaggebend.^[40] Von *Gaiser et al.* wurde eine neuartige Synthesemethode entwickelt, die die Darstellung kristalliner GaN-Nanopartikel mit schmaler Größenverteilung ermöglichte.^[41] Hierbei wurde $\text{Ga}(\text{NH}_2)_3$ durch Ammonolyse von GaCl_3 in flüssigem Ammoniak synthetisiert und anschließend durch thermische Zersetzung in Ionischer Flüssigkeit zu GaN-Nanopartikeln kondensiert. Die GaN-Nanopartikel zeigen unter UV-Anregung gelbe Fluoreszenz mit hoher Quantenausbeute. Die Verwendung einer Ionischen Flüssigkeit ermöglicht eine für Flüssigphasensynthesen vergleichsweise hohe Reaktionstemperatur, die die Kristallisation der Nanopartikel unterstützt, und stabilisiert die Nanopartikel gleichzeitig gegenüber Agglomeration und unkontrolliertem Partikelwachstum.^[42] Im Gegensatz zu gängigen Solvothermalsynthesen sind aufgrund des geringen Dampfdrucks der Ionischen Flüssigkeiten Synthesen unter Normaldruck ohne Verwendung von Autoklaven möglich. Im Hinblick auf die im Vergleich zu klassischen Nitridsynthesen niedrige Reaktionstemperatur ist die vollständige Kondensation und hohe Kristallinität der Partikel bemerkenswert. Durch Arbeiten unter Inertgas und die Vermeidung von sauerstoffhaltigen Edukten wie Metalloxiden oder -nitratn können Sauerstoffverunreinigungen der Partikel vermieden werden. Diese Synthesemethode sollte prinzipiell auf weitere Metallnitride übertragbar sein, solange entsprechende Metallamide oder -imide als Vorstufe zugänglich sind und bei den erreichbaren Reaktionstemperaturen $\leq 300\text{ }^\circ\text{C}$ eine vollständige Kondensation zum Metallnitrid erfolgt.

Ziel dieser Arbeit war es, mit der beschriebenen zweistufigen Synthesemethode durch Darstellung von Metallamiden und anschließende schnelle Kondensation in Ionischer Flüssigkeit Metallnitrid-Nanopartikel zu synthetisieren, die mit bisherigen Methoden nicht oder nur schwer zugänglich waren. Die Wahl fiel hierbei auf Ge_3N_4 , ZnGeN_2 und AlN , die aufgrund ihrer optischen Eigenschaften für die Anwendung als LEDs interessant sind.^[43–45]

2 | Analytische Methoden

2.1 Spektroskopische Methoden

Unter dem Begriff Spektroskopie werden verschiedene analytische Methoden zusammengefasst, die es ermöglichen, die von einem Objekt absorbierte oder emittierte elektromagnetische Strahlung zu untersuchen.^[46] Abhängig von der verwendeten Wellenlänge erfolgen hierbei unterschiedliche Anregungsprozesse, welche durch entsprechende spektroskopische Methoden analysiert werden können, um Informationen über die Zusammensetzung und Eigenschaften einer Probe zu erhalten. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Methoden werden im Folgenden erläutert.

2.1.1 *Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie*

Durch Absorption von Strahlung im infraroten (IR) Spektralbereich ($\lambda = 0,78\text{--}1000\text{ }\mu\text{m}$) des elektromagnetischen Spektrums werden Molekülschwingungen und -rotationen sowie Gitterschwingungen angeregt.^[47] Die Energie, welche benötigt wird, um ein Molekül in einen höheren Schwingungszustand anzuregen, entspricht exakt der Energiedifferenz ΔE des Grund- und des angeregten Zustands (Gleichung 2.1). In der IR-Spektroskopie ist es üblich, die zur Energie proportionale Wellenzahl $\tilde{\nu}$ zu verwenden.

	h	<i>Planck'sches Wirkungsquantum</i>
	ν	Frequenz
	c	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum
	λ	Wellenlänge
	$\tilde{\nu}$	Wellenzahl

$$(2.1) \quad \Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu}$$

Die zur Anregung einer Schwingung führende Energie hängt von der Masse der an der Schwingung beteiligten Atome sowie deren Bindungsstärke ab. Diese Parameter werden bei funktionellen Gruppen meist nur in geringem Umfang durch ihre chemische Umgebung beeinflusst, weshalb diese durch Banden bei für sie charakteristischen Wellenzahlen

identifiziert werden können. Ein N -atomiges Molekül besitzt $3N$ Freiheitsgrade. Nach Abzug der Translations- und Rotationsfreiheitsgrade bleiben $3N-6$ ($3N-5$ für lineare Moleküle) Freiheitsgrade für Molekülschwingungen übrig. Von diesen sind jedoch nur Schwingungen IR-aktiv, bei denen sich durch Anregung das Dipolmoment ändert. Die IR-Spektroskopie eignet sich deshalb besonders zur Untersuchung polarer funktioneller Gruppen wie Carbonyl-, Hydroxyl- oder Aminogruppen.

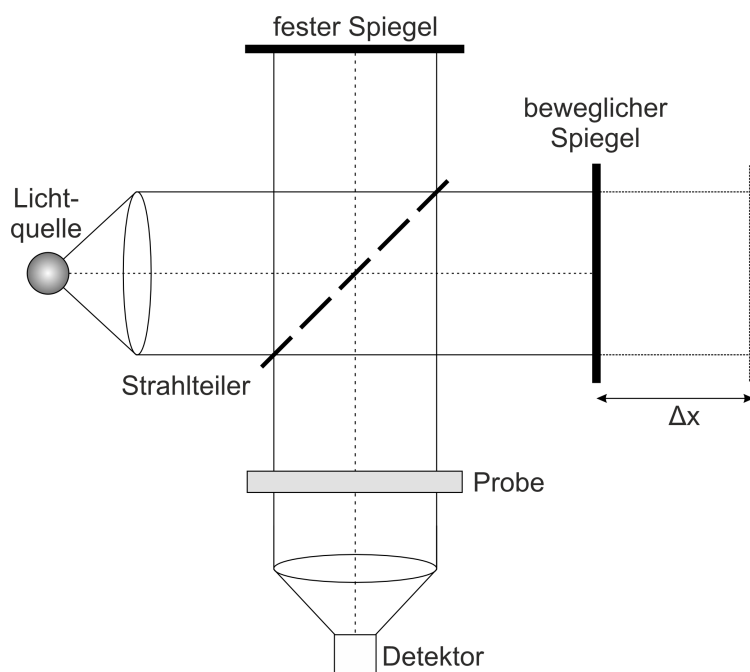


Abbildung 2.1: Aufbau und Funktionsweise eines *Michelson*-Interferometers. Aufgrund des Wegunterschieds Δx zwischen den Strahlen entsteht ein Interferogramm. Durch *Fourier*-Transformation kann daraus ein IR-Spektrum berechnet werden (modifizierte Abbildung nach [48]).

Die heutige Standardmethode zur Aufnahme von IR-Spektren ist die *Fourier*-Transform-Infrarotspektroskopie (FT-IR-Spektroskopie). Bei der konventionellen IR-Spektroskopie wird mittels eines Monochromators der zu messende Energiebereich schrittweise abgetastet. Bei der FT-IR-Spektroskopie hingegen kann die Absorption über den gesamten Energiebereich gleichzeitig gemessen werden, was zu kürzeren Messzeiten sowie einem besseren Signal-zu-Rausch-Verhältnis führt. Hierzu wird üblicherweise ein *Michelson*-Interferometer (Abbildung 2.1) verwendet, bei dem polychromatisches Infrarotlicht eines Globars als Strahlungsquelle an einem halbdurchlässigen Spiegel geteilt wird. Ein Teil des Lichts trifft auf einen unbeweglichen, der andere auf einen bewegten Spiegel. Die Bewegung des Spiegels bewirkt bei Rekombination der Strahlen einen Wegunterschied Δx und daraus resultierend eine Phasenverschiebung der Wellen, was zu von der Spie-

gelposition abhängigen Interferenzmustern führt. Das erhaltene Interferogramm kann durch *Fourier*-Transformation in den Frequenzraum umgerechnet werden, wodurch ein IR-Spektrum erhalten wird.^[48]

Die Probe kann hierbei in Transmission oder Reflexion untersucht werden. Im Fall einer Transmissionsmessung wird die Probe mit KBr gemörsert und anschließend zu einer Tablette gepresst. Für eine Messung in Reflexion kann die Methode der abgeschwächten Totalreflexion (Engl. *Attenuated Total Reflectance*, ATR) angewendet werden. Die Probe wird auf ein Reflexionselement gepresst, wobei es durch den deutlich höheren Brechungsindex n_1 des Reflexionselements im Vergleich zum Proben-Brechungsindex n_2 zur Totalreflexion der IR-Strahlung an der Grenzflächen zwischen diesen kommt. Evaneszente Wellen dringen dabei etwa eine Wellenlänge tief in die Probe ein, wobei es auch hier zur Absorption durch Anregung von Schwingungen kommen kann. Um die Signalstärke zu erhöhen, wird der IR-Strahl im Reflexionselement mehrfach reflektiert, wodurch die Absorption der evaneszenten Wellen aufsummiert wird. Dies ist in Abbildung 2.2 schematisch dargestellt. Ein Nachteil dieser Methode gegenüber Transmissionsmessungen ist die abnehmende Intensität bei höheren Wellenzahlen, da die Eindringtiefe d_p der evaneszenten Wellen mit sinkender Wellenlänge abnimmt.^[49]

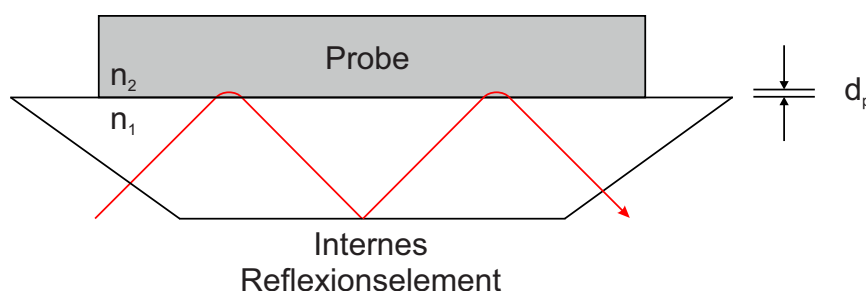


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der mehrfachen Totalreflexion zwischen Probe mit Brechungsindex n_2 und Reflexionselement einer ATR-Messzelle mit Brechungsindex $n_1 \gg n_2$. Evaneszente Wellen mit der Eindringtiefe d_p können von der Probe absorbiert werden, sodass ein Absorptionsspektrum gemessen werden kann (modifizierte Abbildung nach [48]).

FT-IR-Messungen wurden in dieser Arbeit an einem VERTEX 70-Spektrometer (BRUKER, Ettlingen, Deutschland) durchgeführt. Zusätzlich wurde eine luftdichte PLATINUM A 225 ATR-Einheit mit Diamantstempelzelle verwendet. Der Diamant der Stempelzelle wurde in einem Handschuhkasten unter Argon mit Probensubstanz bedeckt. Mit dem Programmpaket OPUS 7.0.129 wurden Absorptionsspektren im Bereich $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ aufgenommen, welche einer Grundlinienkorrektur unterzogen und in Transmissionsspektren umgewandelt wurden. Für die direkte Messung von FT-IR-Transmissionsspektren wurden außerdem

KBr-Presslinge durch Vermörsern von 3 mg Probe mit 300 mg wasserfrei getrocknetem KBr und anschließendes Pressen bei 50 kN für 15 min hergestellt.

2.1.2 UV-Vis-Spektroskopie

Bei der UV-Vis-Spektroskopie wird die Absorption einer Probe im ultravioletten (UV) und sichtbaren (Vis, Engl. *Visible*) Bereich des Lichts durch Anregung von Valenzelektronen in höhere, unbesetzte Energieniveaus untersucht. Um absorbiert zu werden, muss die Energie eines Photons der Energiedifferenz der beteiligten Energieniveaus entsprechen.^[50,51] Aufgrund der energetischen Lage dieser Absorptionen ($\lambda = 100\text{--}800\text{ nm}$) eignet sich die UV-Vis-Spektroskopie zur Analyse von Halbleitern, Farb- und Leuchtstoffen.

Im Fall von Feststoffen ergibt sich durch räumliche Überlappung der Atomorbitale eine Bandstruktur anstatt isolierter elektronischer Zustände. Bei Halbleitern existiert eine Zustandslücke zwischen dem energetisch höchsten von Elektronen besetzten Band, dem sogenannten Valenzband, und dem niedrigsten unbesetzten Band, dem Leitungsband. Durch thermische Anregung von Elektronen im Valenzband können diese ins Leitungsband übergehen, wodurch die Leitfähigkeit von Halbleitern im Gegensatz zu Metallen durch Temperaturerhöhung steigt. Der energetische Abstand zwischen den Bändern liegt außerdem im Bereich schwach ultravioletten bis sichtbaren Lichts, sodass auch durch Photonenabsorption elektronische Übergänge im Halbleiter angeregt werden können. Deshalb erlaubt die UV-Vis-Spektroskopie unter geeigneten Messbedingungen die Bestimmung der Bandlücke E_g zwischen Valenz- und Leitungsband. Hierbei können direkte Bandlücken, bei denen die Absorption ohne weiteren Impulsübertrag stattfindet, und indirekte Bandlücken, bei denen ein zusätzlicher Impuls durch Beteiligung von Phononen nötig ist, unterschieden werden. Dies ist in Abbildung 2.3 dargestellt, wobei der Impuls durch den proportionalen Wellenvektor \vec{k} wiedergegeben wird.

In dieser Arbeit wurden UV-Vis-Spektren in diffuser Reflexion aufgenommen. Hierzu wurde eine *Ulbricht*-Kugel verwendet. Eine *Ulbricht*-Kugel bewirkt eine gleichmäßige Beleuchtung der Probe und die Kollektion aller Streuanteile der reflektierten Strahlung, was essenziell für eine akkurate Bestimmung der Bandlücke ist. Die aufgenommenen Reflexionsspektren wurden mittels *Kubelka-Munk*-Funktion $F(R)$ (Gleichung 2.2) in Absorptionsspektren umgerechnet.^[53]

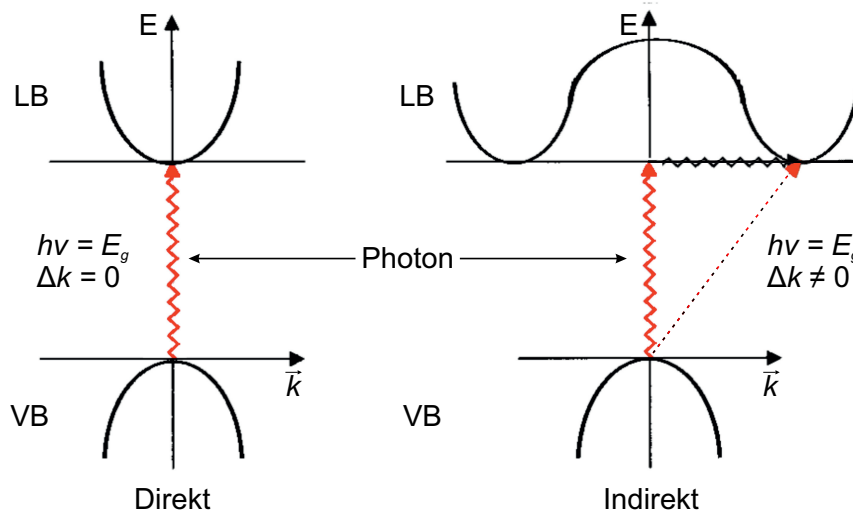


Abbildung 2.3: Direkte ($\Delta k = 0$) und indirekte ($\Delta k \neq 0$) elektronische Übergänge vom Valenz- ins Leitungsband eines Halbleiters durch Absorption eines Photons (modifizierte Abbildung nach [52]).

$$(2.2) \quad F(R) = \frac{A}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

$F(R)$	Kubelka-Munk-Funktion
R	Reflexionsgrad einer unendlich dicken Probe
A	Absorptionskoeffizient
S	Streukoeffizient

Zur Bestimmung der Bandlücke aus einem UV-Vis-Spektrum kann ein sogenannter *Tauc-Plot* verwendet werden.^[54] Nach Auftragen von $(F(R)h\nu)^{\frac{1}{\gamma}}$ mit $\gamma = \frac{1}{2}$ für direkte und $\gamma = 2$ für indirekte Bandlücken gegen die Photonenenergie $h\nu$ (siehe Gleichung 2.3) kann die Bandlücke durch Anlegen einer Tangente an den linearen Bereich des Plots als Schnittpunkt der Tangente mit der x-Achse abgelesen werden.

$$(2.3) \quad (F(R)h\nu)^{\frac{1}{\gamma}} \propto h\nu - E_g \quad E_g \quad \text{Bandlücke}$$

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die UV-Vis-Spektren an einem UV-2700 Spektralphotometer der Firma SHIMADZU (Kyoto, Japan) gemessen, das mit einer BaSO₄-beschichteten *Ulbricht*-Kugel ausgestattet ist. Unter Argon wurden etwa 3 mg der zu untersuchenden Probe mit 120 mg BaSO₄ verrieben und in luftdichten Pulverprobenhaltern vermessen.

Die Auswertung der Spektren und Berechnung der *Kubelka-Munk*-Transformation zur Bestimmung der Bandlücke erfolgte mit dem Programm UVPROBE 2.52.

2.1.3 Photolumineszenzspektroskopie

Wird ein Elektron in einen höheren Zustand angeregt, kann es auf unterschiedliche Weisen wieder in den Grundzustand relaxieren. Findet dies unter Emission eines Lichtquants statt, wird von Lumineszenz gesprochen.^[55–57] Findet die Anregung durch Absorption von Photonen statt, wird der Prozess als Photolumineszenz bezeichnet. Mithilfe der Photolumineszenzspektroskopie (PL-Spektroskopie) kann sowohl die Intensität und energetische Verteilung des emittierten Lichts als auch deren Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge untersucht werden. Hierbei können jedoch nur Absorptionen untersucht werden, welche zur Lumineszenz führen, wodurch Unterschiede zwischen PL-Anregungsspektren und UV-Vis-Spektren (siehe Unterabschnitt 2.1.2) einer Probe entstehen können.

Findet die Anregung eines Elektrons aus dem elektronischen Grundzustand (S_0) in einen angeregten elektronischen Zustand (S_n) statt, erfolgt dies gemäß des *Franck-Condon*-Prinzips in einen höheren Schwingungszustand des S_n . Aus diesem relaxiert das Elektron strahlungslos in den Schwingungsgrundzustand von S_1 , bevor es weiter in S_0 relaxiert. Die Relaxation von einem höheren in einen niedrigeren elektronischen Zustand kann strahlungslos durch Abgabe der Energie in Form von Wärme oder durch Abgabe eines Photons stattfinden. Der strahlungslose Übergang von einem höheren elektronischen Zustand in einen niedrigeren, die sogenannte innere Umwandlung, erfolgt zunächst isoenergetisch in einen hohen Schwingungszustand des niedrigeren elektronischen Niveaus, der wiederum durch thermische Relaxation in den Schwingungsgrundzustand übergeht. Eine innere Umwandlung ist wahrscheinlicher, je geringer der energetische Unterschied zwischen den beteiligten elektronischen Zuständen ist. Innere Umwandlung und thermische Relaxation erfolgen schneller als Photonenemission, weshalb Photonenemission üblicherweise aus dem Schwingungsgrundzustand von S_1 stattfindet. Im Fall von Relaxation durch Photonenemission entspricht die emittierte Wellenlänge der Energiedifferenz der beteiligten Zustände. Da die Absorption in einen höheren Schwingungszustand von S_n und die Relaxation wiederum in einen angeregten Schwingungszustand von S_0 stattfindet, ist die Energie der Emission immer kleiner als die zur Anregung nötige Energie. Dieser Effekt führt zur *Stokes*-Verschiebung zwischen Absorptions- und Emissionsspektrum eines Leuchtstoffes. Eine Übersicht über elementare Lumineszenzprozesse in Form eines *Jabłoński*-Diagramms ist in Abbildung 2.4 dargestellt.

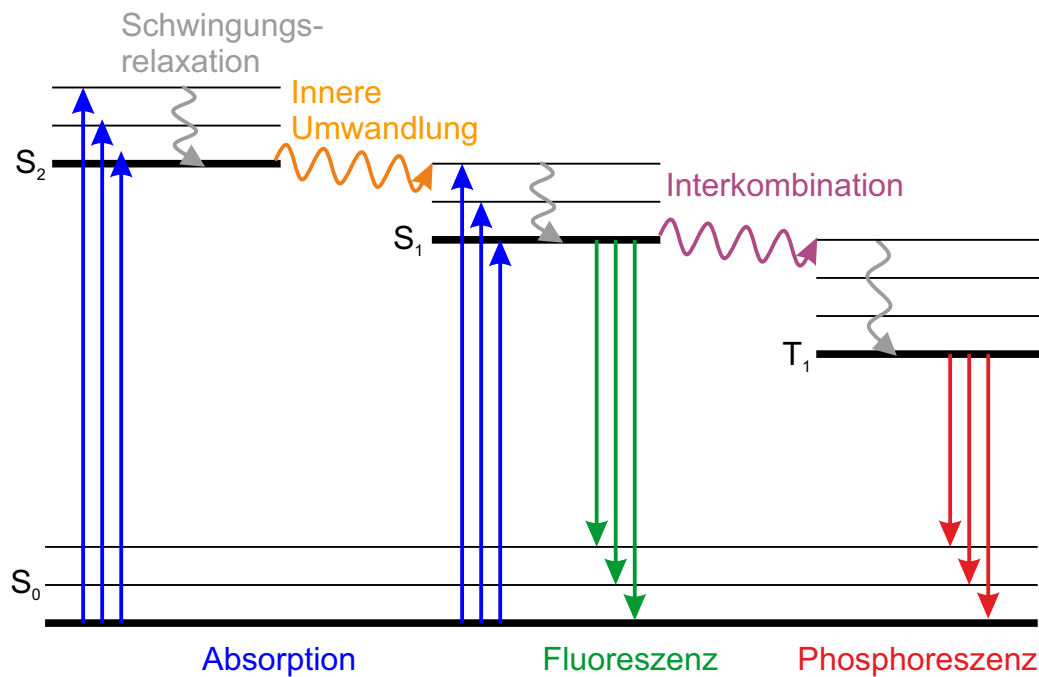


Abbildung 2.4: Darstellung elementarer Lumineszenzprozesse in Form eines *Jablonski*-Diagramms. S_n bezeichnet hierbei Singulettzustände, T_n Triplettzustände. Gerade Pfeile zeigen Photonenübergänge, geschwungene Pfeile stehen für strahlungslose Relaxationsprozesse (modifizierte Abbildung nach [58]).

Zusätzlich zu den bereits beschriebenen Fluoreszenz- und Relaxationsprozessen zeigt die Abbildung den als Interkombination bezeichneten Übergang eines Singulettzustands in einen Triplettzustand T_n und die resultierende Phosphoreszenz. Bei der Interkombination und der Phosphoreszenz muss eine Spinumkehr stattfinden, weshalb es sich um einen verbotenen Übergang handelt. Durch Spin-Bahn-Kopplung kann dieser teilweise erlaubt sein, doch die Übergangsrate ist gering, was die zeitliche Verzögerung der Phosphoreszenz (Lebenszeit im Millisekundenbereich) im Vergleich zur Fluoreszenz (Lebenszeit im Nanosekundenbereich) bedingt.^[58]

Der zuvor beschriebene und in Abbildung 2.4 dargestellte Mechanismus gilt streng genommen nur für isolierte Ionen. Die grundlegenden Lumineszenzprozesse in Halbleitern sind deshalb in Abbildung 2.5 schematisch dargestellt. Wie in Unterabschnitt 2.1.2 erklärt, liegen bei Halbleitern durch räumlichen Überlapp der Orbitale keine isolierten elektronischen Zustände, sondern Bänder vor. Ähnlich wie im Fall des Absorptionsprozess sind hier das Valenz- und Leitungsband als höchste besetzte und niedrigste unbesetzte Zustände entscheidend. Zusätzlich sind jedoch Niveaus innerhalb der Bandlücke relevant, die beispielsweise durch Defekte im Kristallgitter oder durch Dotierung mit Elektronendonoren oder -akzeptoren entstehen. Donorniveaus unterhalb des Leitungsbandes und

Akzeptorniveaus oberhalb des Valenzbandes können Elektronen beziehungsweise Löcher binden und erhöhen damit die Wahrscheinlichkeit der Rekombination gegenüber freien Elektronen und Löchern. Bei Emissionsprozessen aus einem Donorniveau nahe des Leitungsbandes oder in ein Akzeptorniveau nahe des Valenzbandes spricht man von kantennaher Emission, da die Photonenenergie nur wenig kleiner als die Bandlücke ist. Die Photonenemission aus einem tiefer liegenden Donorniveau in ein Akzeptorniveau wird hingegen als Donor-Akzeptor-Lumineszenz bezeichnet und ist deutlich rotverschoben gegenüber der Absorption.^[57]

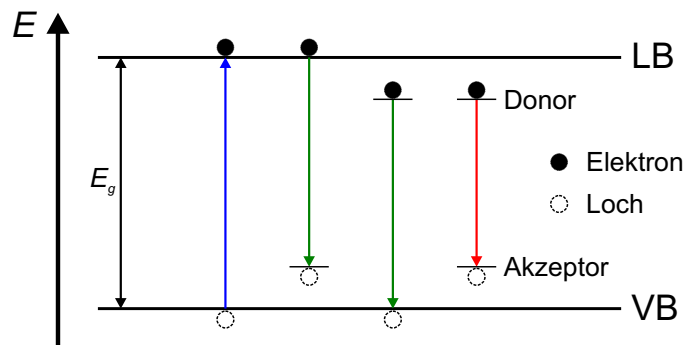


Abbildung 2.5: Darstellung der grundlegenden Lumineszenzprozesse im Halbleiter. Nach Anregung eines Elektrons vom Valenz- ins Leitungsband kann dieses entweder direkt unter Photonenemission in ein Akzeptorniveau relaxieren oder zuerst strahlungslos in ein niedrigeres Donorniveau und von dort unter Emission in ein Akzeptorniveau oder das Valenzband relaxieren (modifizierte Abbildung nach [57]).

Die strahlungslose Relaxation und die Emission eines Photons stehen stets in Konkurrenz zueinander. Die Quantenausbeute gibt das Verhältnis der Anzahl emittierter Photonen N_{em} zur Anzahl absorbierter Photonen N_{abs} wieder. Experimentell kann diese bestimmt werden, indem sowohl die Streuung S der Anregungswellenlänge sowie die Emissionsintensität E der Probe P und der leeren Küvette K gemessen werden. Die Quantenausbeute φ kann dann nach Gleichung 2.4 berechnet werden.^[59] Die Differenz $E_P - E_K$ entspricht dabei der reinen Emissionsintensität der Probe, während $S_K - S_P$ der Intensität der von der Probe absorbierten Photonen entspricht.

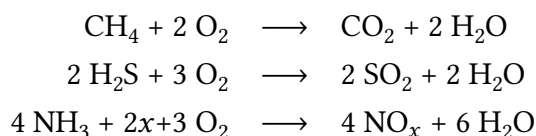
$$(2.4) \quad \varphi = \frac{N_{em}}{N_{abs}} = \frac{E_P - E_K}{S_K - S_P}$$

N_{em}	Emittierte Photonen
N_{abs}	Absorbierte Photonen
E_P	Emission der Probe
E_K	Emission der Küvette
S_K	Streuung der Küvette
S_P	Streuung der Probe

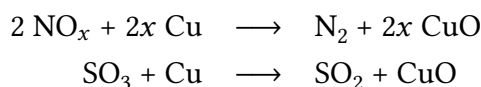
Die Anregungs- und Emissionsspektren im Rahmen dieser Arbeit wurden an einem FLUOROLOG-FL-3-22 der Firma HORIBA JOBIN YVON (Paris, Frankreich) aufgenommen. Eine 450 W-Xenonlampe dient als Strahlungsquelle und ein Photonenvervielfacher als Detektor für den Wellenlängenbereich 260–850 nm. Zwei Czerny-Turner-Monochromatoren ermöglichen die Selektion der Anregungs- und Emissionswellenlänge. Pulverförmige Proben wurden im Handschuhkasten in Quarzglasküvetten gefüllt und mit einem Teflondeckel verschlossen. Die Quantenausbeute wurde nach Friend *et al.*^[59] bestimmt. Hierfür wurden die Probe sowie eine leere Quarzglasküvette gleichen Typs als Referenz in einer mit Spectralon beschichteten Ulbricht-Kugel gemessen. Die Auswertung der Spektren sowie die Berechnung der Quantenausbeute erfolgte mit FLUOROESSENCE 3.5.

2.2 Elementaranalyse

Zur quantitativen Bestimmung der Anteile von Stickstoff, Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel in einer Probe kann die Elementaranalyse eingesetzt werden. Die Probe wird hierzu bei 1150 °C in einer reinen Sauerstoffatmosphäre verbrannt, wobei diese Elemente zu ihren entsprechenden Oxiden umgesetzt werden und in die Gasphase übergehen. Metallanteile der Probe bleiben als feste Oxide zurück.



Die so entstandenen Gase werden mittels eines inerten Trägergases (Helium oder Argon) über einen heißen Kupferkatalysator geleitet, an der Stickoxide sowie potentiell entstandenes Schwefeltrioxid reduziert werden.



Die Gase werden anschließend von Adsorbern aufgenommen und durch Erwärmen selektiv desorbiert. Die Quantifizierung der Elementanteile in Bezug auf die eingesetzte Probenmasse erfolgt schließlich durch Wärmeleitfähigkeitsmessungen.^[60]

Die Elementaranalysen der vorliegenden Arbeit wurden an einem VARIO MICRO CUBE der Firma ELEMENTAR (Langenselbold, Deutschland) von Nicole Klaassen (AK Feldmann, KIT) durchgeführt. Jede Probe wurde dabei durch eine Doppelbestimmung mit je 1–3 mg Substanz gemessen. Luftempfindliche Proben wurden hierfür in einem Handschuhkasten in Schiffchen aus Zinnfolie eingefaltet, um unter Inertbedingungen gemessen werden zu können. Im Fall fluorhaltiger Proben wurde Silberfolie anstelle von Zinnfolie eingesetzt, um Fluor in Form von AgF zu binden.

2.3 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie (engl. *X-ray Diffraction*, *XRD*) ist eine analytische Methode zur Bestimmung der Kristallstruktur einer Probe. Beim Auftreffen elektromagnetischer Strahlung auf einen Kristall kommt es zur Interferenz, wenn die Wellenlänge der elektromagnetischen Strahlung in der Größenordnung der Netzebenenabstände des Kristalls liegt. Es resultiert ein Beugungsmuster, das in Reflexlage und -intensität von der Symmetrie und Atombesetzung des Kristallgitters abhängt, und somit zur Kristallstrukturanalyse verwendet werden kann.^[61,62]

Entstehung von Röntgenstrahlung

Zur Erzeugung von Röntgenstrahlung im Labormaßstab dient üblicherweise eine Röntgenröhre. Als Kathode dient ein Wolframdraht, welcher durch Erhitzen Elektronen emittiert. Die emittierten Elektronen werden durch eine zwischen Wolframkathode und Metallanode angelegte Spannung (30–60 kV) in Richtung der Anode beschleunigt. Um unerwünschte Wechselwirkungen der beschleunigten Elektronen mit in der Luft befindlichen Atomen und Molekülen zu minimieren, befindet sich der Innenbereich der Röntgenröhre unter Hochvakuum. Beim Auftreffen der Elektronen auf die Anode können zwei Prozesse zur Entstehung von Röntgenstrahlung führen: Die Wechselwirkung des elektrischen Feldes eines Atomkerns mit den Elektronen sowie das Herausschlagen kernnaher Elektronen aus den Metallatomen der Anode. Durch das elektrische Feld der Atomkerne werden die Elektronen abgebremst, wobei ein Teil der kinetischen Energie der Elektronen in Form von Röntgenstrahlung abgegeben wird. Die so entstandene Röntgenstrahlung wird als Bremsstrahlung bezeichnet und besitzt ein kontinuierliches Spektrum, da in Abhängigkeit der lokalen elektrischen Feldstärke variable Anteile der kinetischen Energie der Elektronen in Photonen umgewandelt werden. Wird ein kernnahes Elektron aus einem Atom herausgeschlagen, relaxiert ein Elektron aus einer energetisch höheren Schale in das entstandene Loch, wobei die Energiedifferenz der beiden Niveaus in Form eines Röntgenphotons abgegeben wird. Die energetische Lage der beiden beteiligten Elektronen und damit die resultierende Energie des Röntgenphotons ist abhängig vom jeweiligen Atomkern, weshalb diese Strahlung als charakteristische Röntgenstrahlung bezeichnet wird. Die Benennung der charakteristischen Röntgenlinien basiert auf der energetischen Lage der beiden beteiligten Elektronen, genauer der Hauptquantenzahl n des kernnahen Elektrons (K , L , M) sowie der Differenz der Hauptquantenzahlen Δn des kernnahen und des relaxierenden Elektrons ($\Delta n = 1 \rightarrow \alpha$, $\Delta n = 2 \rightarrow \beta$). Aufgrund von Spin-Bahn-Wechselwirkung kann es

zu einer weiteren Energieaufspaltung kommen, wobei die Unterniveaus durchnummeriert werden, also beispielsweise K_{α_1} und K_{α_2} . Das aus diesen beiden Prozessen resultierende Spektrum einer Röntgenröhre ist schematisch in Abb. 2.6 dargestellt.^[61]

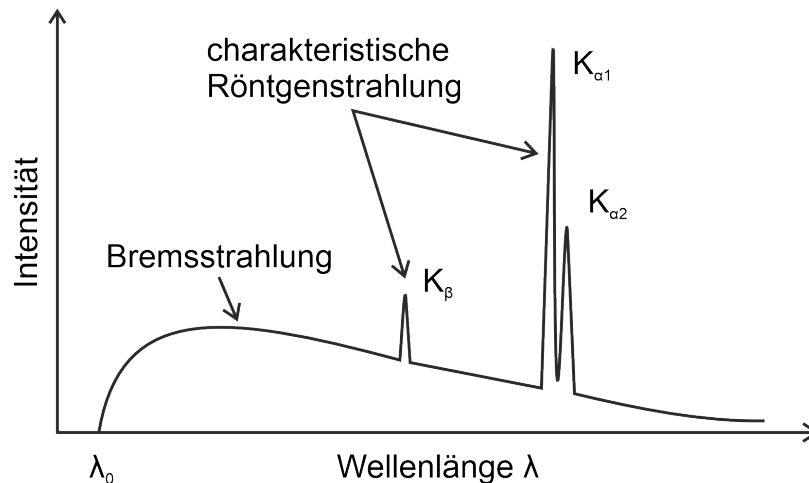


Abbildung 2.6: Spektrum einer Röntgenröhre, bestehend aus kontinuierlicher Bremsstrahlung und charakteristischen Röntgenlinien (modifizierte Abbildung nach [61]).

Bei der Röntgendiffraktometrie ist der Einsatz monochromatischer Strahlung notwendig. Üblicherweise wird K_{α} -Strahlung verwendet, da diese die höchste Intensität aufweist. Als Monochromator dient beispielsweise ein gebogener Germaniumeinkristall, der so ausgerichtet ist, dass die K_{α} -Linie nach *Bragg* (siehe Gleichung 2.6) zur Kollimatoröffnung reflektiert wird. Durch den Kollimator wird der Strahl anschließend parallelisiert.^[61]

Röntgenbeugung

Ein Kristall besitzt per Definition eine periodische Fernordnung in allen drei Raumrichtungen. Die Kristallstruktur kann demnach als ein periodisches Gitter beschrieben werden, das mit Atomen, Ionen oder Molekülen, der sogenannten Basis, besetzt wird. Das Gitter im dreidimensionalen Raum wird aufgespannt von den Gittervektoren \vec{a} , \vec{b} und \vec{c} , deren Länge $|\vec{a}|$, $|\vec{b}|$, $|\vec{c}|$ jeweils der Translationsperiode der kleinsten sich in allen Raumrichtungen wiederholenden Einheit, der sogenannten Elementarzelle, entspricht. Diese Translationsperioden werden auch als Gitterkonstanten a , b und c bezeichnet.

Zur Beschreibung von Netzebenen im Kristall werden meist die *Miller'schen* Indizes (hkl) verwendet. Diese definieren eine Netzebene durch ihre Schnittpunkte mit den Gittervektoren \vec{a} , \vec{b} und \vec{c} . Eine Ebene (hkl) schneidet demnach die Gittervektoren bei $\frac{1}{h}\vec{a}$, $\frac{1}{k}\vec{b}$ und $\frac{1}{l}\vec{c}$. Dies ist in Abbildung 2.7 für den Fall eines einfachen kubischen Gitters veranschaulicht.

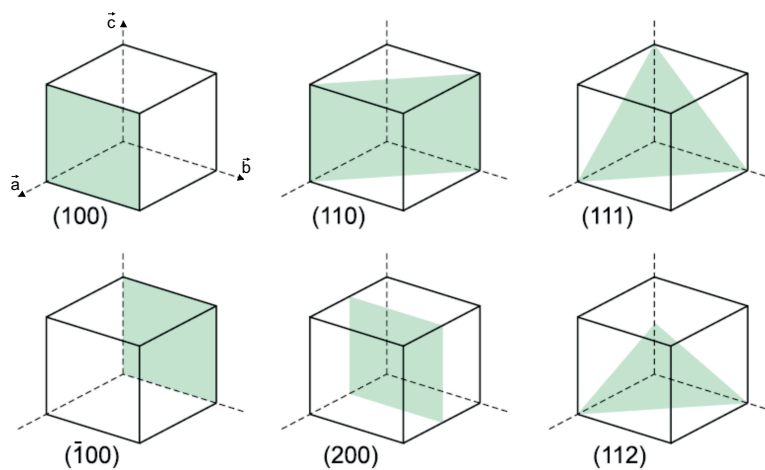


Abbildung 2.7: Darstellung verschiedener Netzebenen eines kubischen Gitters mit zugehörigen *Miller'schen* Indizes (hkl) (modifizierte Abbildung nach [63]).

Aufgrund der Translationssymmetrie des Gitters beschreiben die *Miller'schen* Indizes (hkl) nicht nur eine einzelne, sondern eine Schar paralleler Netzebenen mit dem Netzebenenabstand d_{hkl} . Der Netzebenenabstand d_{hkl} kann für rechtwinklige Kristallsysteme (orthorhombisch, tetragonal und kubisch) nach Gleichung 2.5 berechnet werden. Für nicht-rechtwinklige Kristallsysteme (triklin, monoklin, trigonal und hexagonal) ist die Berechnung komplizierter. Zusätzlich kann mit der Notation hkl auch die Menge aller zu (hkl) symmetrisch äquivalenten Ebenen im jeweiligen Kristallsystem bezeichnet werden.^[62]

$$(2.5) \quad d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$$

h, k, l	<i>Miller'sche</i> Indizes
a, b, c	Gitterkonstanten
d_{hkl}	Netzebenenabstand

Trifft monochromatische und parallelisierte Röntgenstrahlung auf eine kristalline Probe, kann der Strahl an den Elektronenhüllen der Atome gebeugt werden. Je nach Netzebenenabstand d_{hkl} sowie Einfallswinkel θ ergibt sich ein gewisser Gangunterschied zwischen den gebeugten Wellen, was in Abbildung 2.8 dargestellt ist.

Sind zwei parallele Wellen in Phase, kommt es zu konstruktiver Interferenz. Dies ist hier nur der Fall, wenn der Gangunterschied zwischen den Wellen ein ganzzahliges Vielfaches n der Wellenlänge λ ist. Diese Bedingung für konstruktive Interferenz wird durch die *Bragg-Gleichung* (Gleichung 2.6) beschrieben, wobei die Abhängigkeit des Gangunterschieds δ vom Netzebenenabstand d_{hkl} sowie dem Einfallswinkel θ mittels Trigonometrie hergeleitet werden kann.^[65]

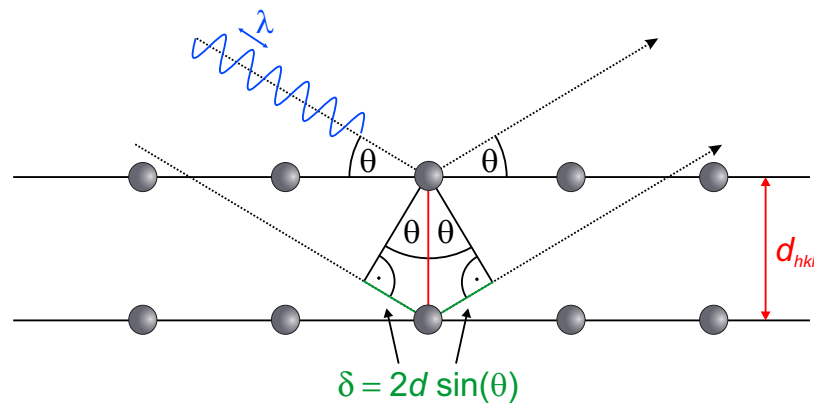


Abbildung 2.8: Röntgenbeugung an einem Gitter nach Bragg. Für konstruktive Interferenz zwischen gebeugten Strahlen muss deren Wegunterschied δ , der vom Netzebenenabstand d und dem Einfallswinkel θ abhängt, ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ sein, wie in Gleichung 2.6 gezeigt (modifizierte Abbildung nach [64]).

(2.6)	$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$	n	Beugungsordnung
		d_{hkl}	Netzebenenabstand
		θ	Einfallswinkel

Röntgenbeugung am Pulver

Da Metallnitrid-Nanopartikel oftmals in Form nanokristalliner Pulver vorliegen, stellt die Analyse mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (Engl. *Powder X-ray Diffraction*, PXRD) ein nützliches Werkzeug dar, um die Kristallstruktur und den Kristallinitätsgrad solch einer Probe zu untersuchen.

Ein nanokristallines Pulver entspricht einer Anhäufung winziger Kristallite, die statistisch im Raum angeordnet sind. Durch die statistisch verteilte Orientierung der Kristallite ist ein Teil stets so orientiert, dass die Bragg-Gleichung (siehe Gleichung 2.6) erfüllt ist und es zu konstruktiver Interferenz der gebeugten Strahlen kommt. Hierdurch entstehen Beugungskegel anstelle einzelner scharfer Reflexe, wie man sie für einen einzelnen Kristalliten erwarten würde. Die gebeugte Strahlung wird von einem Detektor winkelabhängig gemessen und anschließend in einem Pulverdiffraktogramm als Intensität gegen den Beugungswinkel 2θ aufgetragen.^[65–67]

Die Reflexlagen und -intensitäten in einem Pulverdiffraktogramm sind abhängig von der Symmetrie und Besetzung des Kristallgitters der Probe. Durch einen Vergleich mit Referenz-

renzdatenbanken (z. B. der *Inorganic Crystal Structure Database*; ICSD) können einer Probe qualitativ eine oder mehrere kristalline Phasen zugeordnet werden.^[65]

Die *Bragg*-Gleichung gilt streng genommen nur für einen unendlich ausgedehnten Festkörper. Bei Nanopartikeln stößt diese Annahme an ihre Grenzen, da die Ausdehnung des Kristallits durch die Partikelgröße begrenzt ist. Hierdurch ist die Auslöschung von Strahlen, die die Beugungsbedingung nach Gleichung 2.6 nicht erfüllen, nicht mehr vollständig gegeben und Reflexe erscheinen im Diffraktogramm verbreitert. Die Reflexverbreiterung hängt von der Kristallitgröße D ab und kann durch die *Scherrer*-Gleichung aus der gemessenen Reflexhalbwidthsbreite B bestimmt werden, wie in Gleichung 2.7 gezeigt.^[68]

$$(2.7) \quad D = \frac{K_S \lambda}{B \cos \theta}$$

D	Kristallitgröße
K_S	<i>Scherrer</i> -Formfaktor (≈ 1)
B	Reflexhalbwidthsbreite

Die Messungen in dieser Arbeit wurden an einem STADI-MP der Firma STOE & CIE (Darmstadt, Deutschland) durchgeführt. In diesem Diffraktometer kommt eine Röntgenröhre des Typs LONG FINE FOCUS PW 2783/00 zum Einsatz, die mit einer Spannung von 40 kV und einer Stromstärke von 40 mA betrieben wird. Als Monochromator für die Cu- K_{α_1} -Strahlung ($\lambda = 154,44$ pm) wird ein Ge-Einkristall eingesetzt. Feuchtigkeitsempfindliche Proben wurden in einem Handschuhkasten gemörsert und in eine Glaskapillare überführt, die anschließend unter Argon abgeschmolzen wurde. Die Diffraktogramme wurden mit dem Programmpaket WINXPow 3.3 ausgewertet.

2.4 Elektronenmikroskopie

Die Elektronenmikroskopie ist eine Art der Mikroskopie, bei der anstelle sichtbaren Lichts Elektronen zur Untersuchung und Abbildung einer Probe verwendet werden. Neben einer höheren erreichbaren Auflösung für die Bildgebung bietet die Elektronenmikroskopie Möglichkeiten zur Untersuchung der Kristallstruktur einer Probe sowie spektroskopische Möglichkeiten zur Bestimmung der enthaltenen Elemente. Dies macht die Elektronenmikroskopie zu einer der wichtigsten und vielseitigsten Analysetechniken zur Charakterisierung anorganischer Nanopartikel.^[69,70]

Nach *Abbe* liegt das Auflösungsvermögen δ , also der minimale Abstand zweier noch voneinander noch zu unterscheidender Punkte, eines Mikroskops bei etwa der halben Wellenlänge des verwendeten Lichts (Gl. 2.8).^[71]

$$(2.8) \quad \delta = \frac{\lambda}{2n_{OD} \sin(\alpha)}$$

δ	Auflösungsvermögen
n_{OD}	Brechungsindex
α	Öffnungswinkel

Die konventionelle Lichtmikroskopie bedient sich der Wellenlängen des sichtbaren Lichts von 380 nm (blau) bis 780 nm (rot). So können Objekte nach Gl. Gleichung 2.8 bis etwa 200 nm noch aufgelöst werden. Für die Abbildung von Nanopartikeln ist dies jedoch nicht ausreichend, weshalb die Wellenlänge der beleuchtenden Strahlung reduziert werden muss. Neben Röntgenstrahlung bieten sich hier Elektronen aufgrund ihrer geringeren Wellenlänge an. Nach *de Broglies* Welle-Teilchen-Dualismus besitzen Quantenobjekte sowohl Wellen- als auch Teilcheneigenschaften.^[72] Die Wellenlänge λ eines Elektrons ist sowohl abhängig von dessen Masse m_e als auch Geschwindigkeit v . Im Elektronenmikroskop wird die kinetische Energie eines Elektrons durch die angelegte Beschleunigungsspannung U bestimmt, die typischerweise zwischen 1 und 300 kV beträgt. Die klassische Wellenlänge λ eines Elektrons kann folgendermaßen berechnet werden:

$$(2.9) \quad \lambda = \frac{h}{p}$$

p	Impuls
m_e	Ruhemasse des Elektrons
v	Geschwindigkeit
e	Elementarladung
U	Beschleunigungsspannung

$$(2.10) \quad p = m_e v = \sqrt{2m_e e U}$$

Für Anregungsspannungen oberhalb 100 kV müssen weiterhin relativistische Effekte betrachtet werden, da sich die Geschwindigkeit der Elektronen der Lichtgeschwindigkeit c annähert. Ausgehend von Gl. 2.9 ergibt sich somit folgende Abhängigkeit:

$$(2.11) \quad \lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e e U \left(1 + \frac{eU}{2m_e c^2}\right)}}$$

c	Lichtgeschwindigkeit
-----	----------------------

Tabelle 2.1 zeigt die zugehörigen Wellenlängen eines Elektrons zu beispielhaften Beschleunigungsspannungen.

Tabelle 2.1: Typische Beschleunigungsspannungen in der Elektronenmikroskopie und zugehörige relativistische Wellenlängen eines Elektrons.

Beschleunigungsspannung U	Wellenlänge λ
80 kV	4,2 pm
200 kV	2,5 pm
300 kV	2,0 pm

Nach Gleichung 2.8 ist somit theoretisch eine Auflösung im Pikometerbereich möglich. Limitierende Faktoren der effektiven Auflösung stellen jedoch insbesondere die Aberrationen des Linsensystems, welches zur Fokussierung des Elektronenstrahls verwendet wird, sowie inelastische Streuung von Elektronen in der Probe dar.^[73]

Typische Elektronenquellen für die Elektronenmikroskopie sind thermische Emittoren, kalte Feldemissionskathoden (Engl. *Field Emission Gun*, FEG) oder *Schottky*-Feldemissionskathoden. Bei thermischen Emittoren wird die Quelle erhitzt, sodass Elektronen die Austrittsarbeit aus dem Material überwinden können. Als Quelle dient hier üblicherweise eine dünne Wolframspitze oder ein LaB_6 -Kristall. Bei Feldemittoren werden Elektronen durch ein sehr starkes elektrisches Feld aus der Kathode gelöst. Hierfür wird ebenfalls eine dünne Wolframspitze als Quelle verwendet. *Schottky*-Emittoren benutzen beide Effekte, thermische Anregung sowie ein starkes elektrisches Feld, zur Erzeugung freier Elektronen. Bei der Quelle handelt es sich meist um eine dünne Wolframspitze mit einem ZrO_2 -Reservoir, das bei hohen Temperaturen über die Oberfläche der Spitze diffundiert und die nötige Austrittsarbeit reduziert. *Schottky*-Emittoren zeichnen sich durch einen stabilen Strahl hoher Intensität bei gleichzeitig moderater Energieverteilung der Elektronen von 0,3–1 eV sowie eine hohe Lebenserwartung aus.

Nach Fokussierung über das Kondensorsystem trifft der Primärelektronenstrahl auf die Probe. Dabei kann es zu elastischer Streuung der Strahlelektronen mit vernachlässigbarem Energieübertrag oder zu inelastischer Streuung mit signifikantem Energieübertrag der Elektronen kommen. Aufgrund des hohen Wirkungsquerschnitts von Elektronen werden Elektronenmikroskope unter Hochvakuum betrieben, um unerwünschte Wechselwirkungen des Strahls mit freien Teilchen zu minimieren. Die für die Elektronenmikroskopie wichtigsten Wechselwirkungen des Primärstrahls mit einer Probe sind schematisch in Abbildung 2.9 dargestellt.

Elastisch gestreute Elektronen bilden zusammen mit ungestreuten Elektronen die Basis von Beugungsanalysen und hochauflösender Bildgebung. Im Falle kristalliner Proben führt die elastische Streuung an den Elektronenhüllen der Atome zur *Bragg*-Streuung von Elektronen und ermöglicht somit Beugungsanalysen im Elektronenmikroskop. Elastische

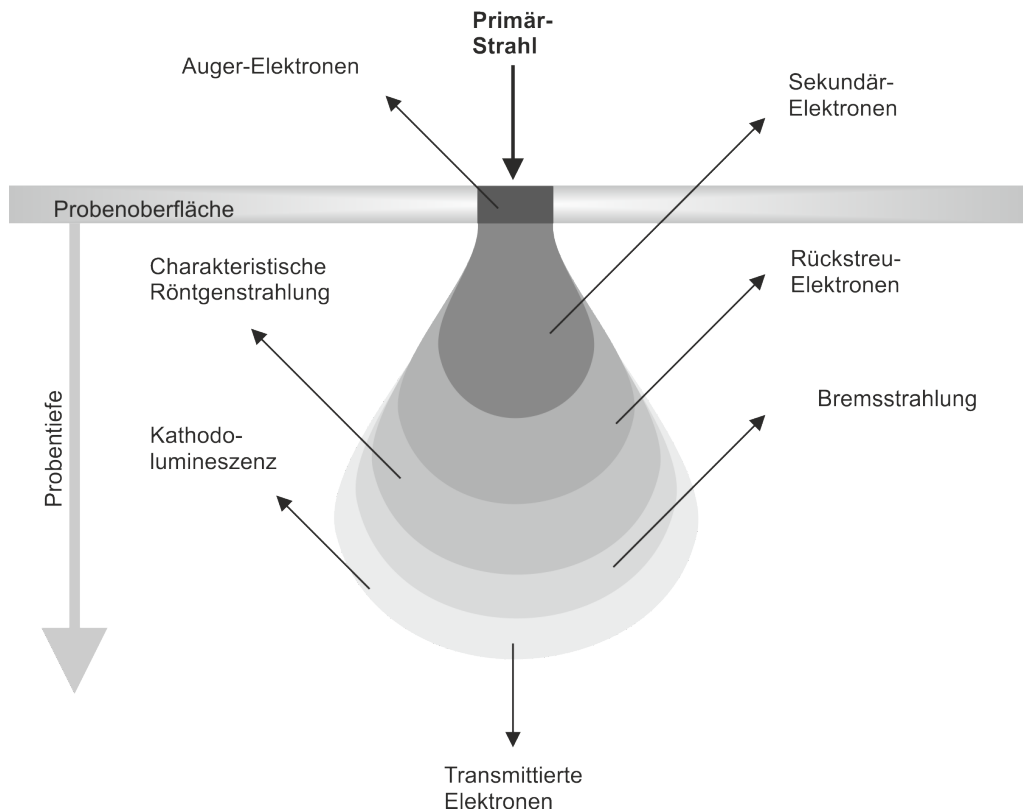


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung der möglichen Wechselwirkungen des Primärstrahls eines Elektronenmikroskops mit einer Probe (modifizierte Abbildung nach [69]).

Streuung durch die Elektronenhüllen von Atomen führt meist zu geringen Streuwinkeln. Elastische Streuung von Elektronen an den positiv geladenen Atomkernen, die als *Rutherford-Streuung* bezeichnet wird, kann hingegen auch zu großen Streuwinkeln führen. Die Wahrscheinlichkeit der elastischen Streuung eines Elektrons am Atomkern wird durch den *Rutherford-Streuquerschnitt* σ_R beschrieben. Der *Rutherford-Streuquerschnitt* σ_R eines Atoms, unter Berücksichtigung der Abschirmung durch die Elektronenhülle und integriert vom Streuwinkel θ bis π , kann durch Gleichung 2.12 berechnet werden.^[73]

$$(2.12) \quad \sigma_R = 1,62 \times 10^{-24} \left(\frac{Z}{E_0} \right)^2 \cot^2 \left(\frac{\theta}{2} \right)$$

σ_R	<i>Rutherford-Streuquerschnitt</i>
Z	Ordnungszahl
E_0	Primärelektronenenergie

Gleichung 2.12 zeigt drei grundlegende Zusammenhänge: Elemente mit höherer Ordnungszahl streuen Elektronen häufiger, Elektronen mit niedriger kinetischer Energie werden eher gestreut als solche mit höherer Energie und Vorwärtstreueung ($\theta \approx 0^\circ$) ist wahr-

scheinlicher als Streuung zu hohen Winkeln. Die starke Abhängigkeit des Streuvermögens von der Ordnungszahl der Elemente bewirkt einen ausgeprägten Materialkontrast, den sogenannten Z-Kontrast.^[73]

Die inelastische Streuung von Elektronen ermöglicht unterschiedliche Spektroskopiemethoden im Elektronenmikroskop, ist jedoch auch für Strahlschäden an der Probe verantwortlich. Analog zur in Kapitel 2.3 beschriebenen Erzeugung von Röntgenstrahlen in einer Röntgenröhre kann durch die inelastische Streuung von Elektronen an der Probe sowohl Bremsstrahlung als auch charakteristische Röntgenstrahlung erzeugt werden. Auf diese Weise erzeugte charakteristische Röntgenstrahlung wird in der Energiedispersiven Röntgenspektroskopie (Engl. *Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*, EDXS) genutzt, um die Elementzusammensetzung einer Probe zu analysieren. Weitere etablierte Spektroskopiemethoden in der Elektronenmikroskopie sind die Elektronenenergieverlustspektroskopie (Engl. *Electron Energy Loss Spectroscopy*, EELS), bei der über den Energieverlust inelastisch gestreuter Primärelektronen Rückschlüsse auf die Elementzusammensetzung, Oxidationsstufen sowie Bandübergänge in einer Probe getroffen werden können, und die Kathodolumineszenz, bei der die Lichtemission einer Probe bei Anregung durch einen Elektronenstrahl untersucht wird.^[74,75]

2.4.1 Transmissionselektronenmikroskopie

Ein Transmissionselektronenmikroskop (TEM) nutzt, analog der klassischen Lichtmikroskopie, transmittierte Strahlen zur Abbildung eines Objektes.^[73] Die per Elektronenmikroskopie erreichbare Auflösung ist jedoch um den Faktor 10000 höher. Zudem kann im Falle kristalliner Proben die Bragg-Beugung (siehe Abschnitt 2.3) von Elektronen zur Kristallstrukturanalyse genutzt werden.

Moderne Geräte (Abbildung 2.10) arbeiten mit einer regulären oder *Schottky*-Feldemissionskathode als Elektronenquelle und typischen Beschleunigungsspannungen zwischen 60 und 300 kV. Kondensorlinsen und -blenden ermöglichen die Einstellung von Strahldurchmesser und -intensität sowie Öffnungswinkel, resultierend in paralleler oder konvergenter Beleuchtung der Probe. Für Bildgebung und Elektronenbeugung im TEM ist die Kohärenz des Elektronenstrahls wichtig, weshalb der Strahl beim Durchdringen der Probe möglichst parallel sein soll. Eine Objektivlinse sammelt die aus der Probe austretenden Elektronen und formt ein Beugungsbild in der hinteren Brennebene sowie eine Abbildung der Probe in der Zwischenbildebene. Eine Objektivblende in der hinteren Brennebene ermöglicht die Auswahl des Primärstrahls oder gebeugter Strahlen zur Bildgebung und somit Hell- und Dunkelfeldmikroskopie im TEM. Eine Feinbereichsbeugungsblende (Engl. *Selected Area*

Electron Diffraction Aperture, SAED-Blende) in der Zwischenbildebene der Objektivlinse erlaubt es, den zum Beugungsbild beitragenden Probenbereich einzuschränken. Hierdurch können einzelne kristalline Bereiche oder Partikel ausgewählt werden, ohne dass der Öffnungswinkel des Elektronenstrahls und damit dessen Parallelität reduziert werden muss. Ein Projektivlinsensystem vergrößert schließlich entweder das Zwischenbild oder das Beugungsbild auf eine Kamera oder einen Detektor.

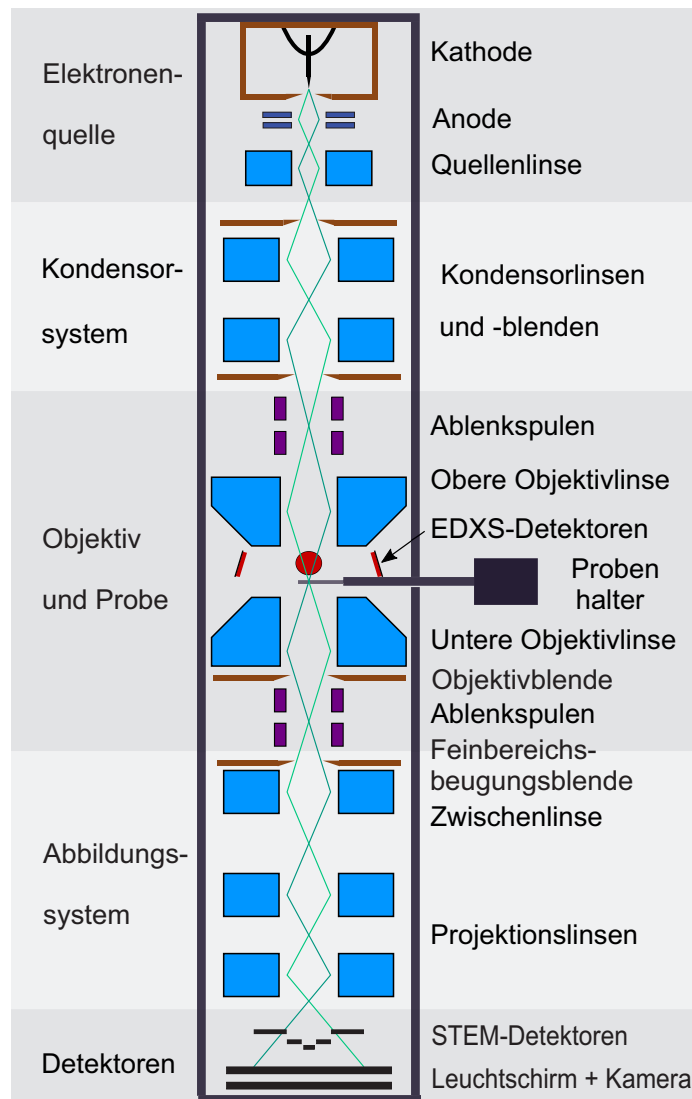


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung des Aufbaus eines klassischen TEMs inklusive zusätzlicher Detektoren für Rastertransmissionselektronenmikroskopie sowie Energiedispersive Röntgenspektroskopie (modifizierte Abbildung nach [73]).

TEM-Bilder sind nicht immer trivial zu interpretieren, da je nach Abbildungsmodus, Einstellung der Objektivblende und Probe verschiedene Kontrastmechanismen zum Bild

beitragen. Da Elektronen häufiger gestreut werden, je höher die Ordnungszahl der Atome und je dicker die entsprechende Probenstelle ist, wird der hieraus resultierende Kontrast als Massendickenkontrast bezeichnet. Er trägt zu allen Bildern bei und ist insbesondere bei amorphen Proben der dominierende Kontrastmechanismus. Im Falle kristalliner Proben führt die *Bragg*-Beugung zu starkem Kontrast, der aufgrund der Abhängigkeit der Beugungsbedingung vom Einfallswinkel (siehe 2.3) signifikant von der Probenorientierung abhängt. Dieser Beugungskontrast wird insbesondere in der Hell- und Dunkelfeldmikroskopie ausgenutzt, um Kristalldefekte wie Versetzungen oder Korngrenzen zu analysieren. Für wenige Nanometer dünne Proben ist der Massendicken- und Beugungskontrast nur schwach. Durch die Wechselwirkung der Primärelektronen mit den Probenatomen erfahren diese eine Phasenverschiebung, die nach Durchdringen der Probe wieder zu Interferenz und damit zu einem abbildbaren Kontrast, dem sogenannten Phasenkontrast, führt. Dieser Phasenkontrast ist die Grundlage der sogenannten hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie (Engl. *High Resolution Transmission Electron Microscopy*, HRTEM), da mit dieser Methode die Kristallstruktur einer Probe mit atomarer Auflösung abgebildet werden kann. Zur Interpretation des Kontrastes in HRTEM-Bildern ist eine vergleichende Simulation notwendig, da neben der Phasenverschiebung durch die Probe auch Mikroskopparameter wie Linsenaberrationen und Defokus über die sogenannte Kontrasttransferfunktion das Bild beeinflussen.^[73]

An ausgewählten kristallinen Bereichen einer HRTEM-Abbildung kann eine *Fourier*-Transformation durchgeführt werden, wodurch ein Beugungsbild des Bereiches erhalten wird. Durch Vergleich des Beugungsbildes mit entsprechenden Kristallstrukturdaten aus der Literatur kann die Kristallstruktur der Probe im ausgewählten Bereich bestimmt und das *Fourier*-transformierte Beugungsbild indiziert werden.

Für elektronenmikroskopische Untersuchungen in dieser Arbeit wurden Proben in Acetonitril resuspendiert und unter Inertbedingungen auf ein Kupfernetzchen mit einem etwa 3 nm dicken amorphen Kohlenstofffilm (PLANO, Wetzlar, Deutschland) aufgebracht. Das Lösungsmittel wurde schließlich unter vermindertem Druck und Erhitzen auf 120 °C entfernt, um eine Kohlenstoff-Kontamination der Probe im Elektronenstrahl zu verhindern. Um die luftempfindlichen Proben unter Inertbedingungen in das Gerät zu überführen, wurden die Netzchen in einem Handschuhkasten auf einen luftdichten Vakuumtransferhalter der Firma GATAN (Pleasanton, USA) übertragen. Die Messungen wurden an einem OSIRIS CHEMISTEM (FEI, Eindhoven, Niederlande) bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV durchgeführt. Die Auswertung von TEM-Aufnahmen erfolgte mittels DIGITAL MICROGRAPH 2.3 (GATAN, Pleasanton, USA). HRTEM-Aufnahmen wurden von *Dr. Radian Popescu* (Laboratorium für Elektronenmikroskopie, KIT) an einem aberrationskorrigierten

TITAN³ (FEI, Eindhoven, Niederlande) bei einer Beschleunigungsspannung von 300 kV angefertigt. Die FT-Auswertung der HRTEM-Aufnahmen mittels JEMS 4.9131U2020b1 wurde ebenfalls von *Dr. Radian Popescu* ausgeführt.

2.4.2 Rastertransmissionselektronenmikroskopie

Anstelle mittels eines klassischen TEMs kann eine Probe auch in einem Rastertransmissionselektronenmikroskop (Engl. *Scanning Transmission Electron Microscope*, STEM) untersucht werden. Hierbei kann es sich entweder um ein eigenständiges Gerät oder um ein entsprechend mit Ablenkspulen und Detektoren ausgerüstetes TEM handeln. In einem STEM fällt der Elektronenstrahl nicht parallel, sondern konvergent auf die Probe. Der fokussierte Strahl wird von elektromagnetischen Ablenkspulen über die Probe gerastert und darunterliegende Detektoren messen die Intensität am jeweiligen Punkt. Von der Software wird durch die Zuordnung von Strahlposition und detektierter Intensität ein Bild erstellt. Die maximal erreichbare Auflösung ist direkt von der Größe des fokussierten Elektronenstrahls abhängig, weshalb die Güte des Kondensorsystems und dessen Ausrichtung für STEM entscheidend ist. Üblicherweise wird eine Kombination von Detektoren eingesetzt, die unterschiedliche Winkelbereiche der transmittierten Elektronen abdecken. Ein Hellfeld-Detektor (engl. *Bright Field*, BF) auf der optischen Achse unterhalb der Probe detektiert Elektronen, die nicht gestreut werden. Je stärker die Elektronen an einer Probenstelle gestreut werden, desto geringer die BF-Intensität. Deshalb erscheinen dünne und amorphe Probenstellen mit leichteren Elementen heller als dickere, schwerere und kristallinere Bereiche. Ein oder mehrere Dunkelfeld-Ringdetektoren (engl. *Annular Dark Field*, ADF) decken den Bereich niedriger Streuwinkel rund um den BF-Detektor ab, in den durch *Bragg*-Streuung abgelenkte Elektronen fallen, und erzeugen somit ein Bild mit zum BF-Detektor komplementären Kontrast. Bei noch höheren Streuwinkeln liegt der Weitwinkel-Dunkelfeld-Ringdetektor (engl. *High-Angle Annular Dark-Field*, HAADF), welcher durch *Rutherford*-Streuung an Atomkernen gestreute Elektronen detektiert (siehe Abschnitt 2.4).^[73]

Die Probenpräparation für STEM-Aufnahmen erfolgte entsprechend der in 2.4.1 beschriebenen Vorgehensweise. Die Messungen wurden an einem FEI OSIRIS CHEMISTEM (FEI, Eindhoven, Niederlande) bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV durchgeführt. Zur Auswertung wurde TEM IMAGING AND ANALYSIS 4.6 (FEI, Eindhoven, Niederlande) verwendet. Die Bestimmung der Größenverteilung der Partikel erfolgte anhand einer statistischen Auszählung von mindestens 100 Partikeln in Fiji 1.54h.^[76]

2.4.3 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Neben den bildgebenden Verfahren kann die Elektronenmikroskopie zur Analyse der Elementzusammensetzung einer Probe verwendet werden. Bei der Energiedispersiven Röntgenspektroskopie wird die Emission charakteristischer Röntgenstrahlung einer Probe im (S)TEM genutzt, um die Elementverteilung in der Probe qualitativ und quantitativ zu untersuchen. Abbildung 2.11 beschreibt dabei schematisch den zugrundeliegenden Prozess.

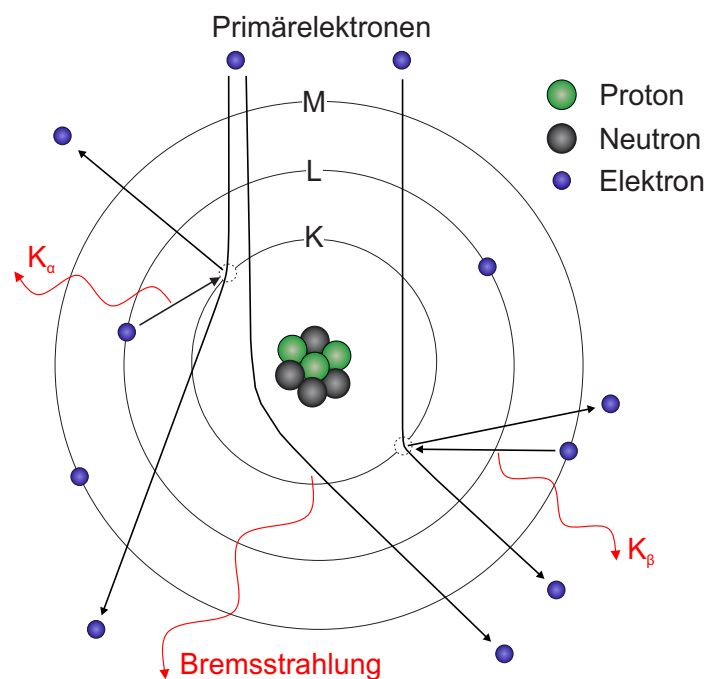


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung der Entstehung von Röntgenstrahlen durch Wechselwirkung von Elektron und Probe. Durch inelastische Streuung der Primärelektronen können kernnahe Elektronen aus ihren Schalen geschlagen werden. Durch Relaxation eines Elektrons aus einer höheren Schale wird charakteristische Röntgenstrahlung erzeugt (modifizierte Abbildung nach [77]).

Durch inelastische Streuung von Elektronen können Atome in der Probe ionisiert werden. Wie bereits in Abschnitt 2.3 beschrieben, kann durch Relaxation eines höherenergetischen Elektrons in ein kernnahes Loch hierbei charakteristische Röntgenstrahlung erzeugt werden. Die möglichen Übergänge werden nach der Schale, aus der das Elektron entfernt wird (K, L, M,...), benannt und mit einem Index (α , β ,...) versehen, der den Abstand der Schale des relaxierten Elektrons zur Schale des Lochs beschreibt.

EDXS-Analysen in Elektronenmikroskopen werden standardmäßig mittels Rastermethoden, also beispielsweise an einem STEM, durchgeführt. Dies hat neben einer hohen Anre-

gungsintensität aufgrund des fokussierten Elektronenstrahls den zusätzlichen Vorteil, dass eine hohe räumliche Auflösung erreicht werden kann. Mit dieser Methode ist es möglich, sogenannte Elementkarten eines Probenbereiches aufzunehmen, bei der für jedes Pixel des Bildes ein EDX-Spektrum aufgenommen wird. Die Verteilung eines Elementes im analysierten Probenbereich kann dann anhand der relativen Intensität einer charakteristischen Röntgenlinie pro Pixel grafisch dargestellt werden.

EDXS-Analysen können nicht nur qualitativ zur Elementidentifikation und zur Darstellung der räumlichen Elementverteilung, sondern auch zur Quantifizierung der Elementanteile einer Probe verwendet werden. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte eine Quantifizierung der Elementanteile per *Cliff-Lorimer-Methode*.^[78] Grundlage dieser Methode ist die Annahme, dass das Verhältnis der Konzentrationen zweier Elemente C_A , C_B in der Probe proportional zum Verhältnis der Intensitäten der charakteristischen Röntgenlinien I_A , I_B ist (Gleichung 2.13). Der Proportionalitätsfaktor k_{AB} , auch *Cliff-Lorimer-Faktor* genannt, zwischen den beiden Verhältnissen ist abhängig vom verwendeten Mikroskop und EDX-System, der Beschleunigungsspannung U sowie den Ordnungszahlen Z_A , Z_B der zu quantifizierenden Elemente. Für dünne, elektronentransparente Proben sind Absorption und Fluoreszenz üblicherweise vernachlässigbar.^[73]

		C	Konzentration
		A, B	Elemente
		k_{AB}	Proportionalitätsfaktor
		I	Intensität
(2.13)	$\frac{C_A}{C_B} = k_{AB} \frac{I_A}{I_B}$		

Mit einer Datenbank empirischer oder berechneter *Cliff-Lorimer-Faktoren* k_{AB} für alle Elemente kann so die Elementzusammensetzung von Proben beliebiger Zusammensetzung schnell und einfach bestimmt werden, ohne dass ein Standard als Vergleich oder eine genaue Bestimmung des die Probe treffenden Strahlstromes nötig ist. Es ist mit dieser Methode jedoch nur eine relative und keine absolute Quantifizierung der Elemente möglich. EDXS-Messungen wurden an einem FEI OSIRIS CHEMISTEM (FEI, Eindhoven, Niederlande) mit einem SUPERX EDXS-Detektorsystem mit vier fensterlosen Siliziumdriftdetektoren bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV durchgeführt. Zur Aufnahme und Auswertung der EDXS-Daten wurde ESPRIT 2.3 (BRUKER NANO ANALYTICS, Berlin, Deutschland) verwendet. Die Quantifizierung erfolgte per *Cliff-Lorimer-Methode*. Einzelne Analysen wurden außerdem an einem SUPRA 40VP-Rasterelektronenmikroskop (ZEISS, Oberkochen, Deutschland) mit einem Stickstoff-gekühlten EDAX GENESIS 4000-Detektor (AMETEK, Berwyn, USA) durchgeführt. Für diese Messungen wurden pulverförmige Proben auf ein selbstklebendes Kohlenstoffpad aufgebracht, welches wiederum auf einem Alumi-

niumträger fixiert wurde. Bei dieser Methode war das Einschleusen von Proben unter Luftausschluss nicht möglich. Alle Messungen wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 30 kV durchgeführt. Die Auswertung erfolgte über GENESIS SPECTRUM 4.52. Die Quantifizierungen aller Elementanteile mit Ausnahme von Iod erfolgten anhand der jeweiligen K_{α} -Röntgenlinien. Im Fall von Iod erfolgte die Quantifizierung anhand der L_{α} -Linie.

3 | Ge_3N_4 -Nanopartikel

3.1 Stand der Literatur

Zu den bekanntesten anorganischen Halbleiter zählen die Gruppe 14-Elementhalbleiter Si und Ge sowie deren *Grimm-Sommerfeld*-analogen III-V- und II-VI-Verbindungshalbleiter. Gut untersuchte und teilweise auch kommerziell verwendete Beispiele für solche Verbindungshalbleiter sind GaN, InN, ZnS und CdSe. Weniger gut untersucht sind die Gruppe 14-Nitride, deren Vertreter Ge_3N_4 und Sn_3N_4 ebenfalls Verbindungshalbleiter darstellen. Mit einer direkten Bandlücken von 3,5–3,9 eV im Fall von Ge_3N_4 ^[43,79,80] könnte Ge_3N_4 eine Alternative zu GaN als Leuchtstoff in LED-Chips darstellen. Desweiteren ist Ge_3N_4 für Anwendungen in der Mikroelektronik^[81] oder als Photokatalysator^[18] interessant.

Für Ge_3N_4 sind drei kristalline Modifikationen bekannt, die als α -, β - und γ - Ge_3N_4 bezeichnet werden. Die trigonale α - und die hexagonale β -Form sind bei Normalbedingungen thermodynamisch stabil. Die beiden Modifikationen unterscheiden sich kristallographisch hauptsächlich durch eine unterschiedliche Stapelung der GeN_4 -Tetraeder und sind daher hinsichtlich ihrer Eigenschaften sehr ähnlich.^[82] Die kubische γ -Form kristallisiert im Spinell-Strukturtyp und stellt eine Hochdruckmodifikation dar, die erst 1999 unabhängig voneinander durch *Leinenweber et al.*^[83] und *Serghiou et al.*^[84] entdeckt wurde. Die Modifikationen von Ge_3N_4 entsprechen den für Si_3N_4 bekannten Phasen mit vergrößerten Gitterparametern aufgrund des größeren Ge^{4+} -Kations.^[82,85]

Die erste Synthese von Ge_3N_4 gelang *Schwarz* und *Schenk* 1930 durch Ammonolyse von GeCl_4 zu $\text{Ge}(\text{NH})_2$ und anschließender Kondensation zu Ge_3N_4 bei $\geq 450^\circ\text{C}$ im Stickstoffstrom.^[86] Neben Ge_3N_4 entstand unter diesen milden Bedingungen jedoch auch elementares Germanium. Ge_3N_4 ist demnach gegenüber der Zersetzung in die Elemente metastabil. Aufgrund dieser Beobachtung kann erklärt werden, warum Ge_3N_4 -Synthesen aus den Elementen bei 600–1200 °C nicht erfolgreich waren^[87]: Bei den zur Aktivierung von N_2 nötigen hohen Reaktionstemperaturen ist Ge_3N_4 thermodynamisch nicht mehr stabil. Durch Reaktion von Germanium oder GeO_2 mit Ammoniak bei 650–750 °C konnte Ge_3N_4 erhalten werden, was durch die niedrigere Aktivierungsenergie von Ammoniak

gegenüber Stickstoff erklärbar ist.^[88] Unter diesen Reaktionsbedingungen wurden meist Mischungen von α - und β - Ge_3N_4 erhalten.^[82] γ - Ge_3N_4 konnte in Diamantstempelzellen oder Multianvilpressen bei Drücken von 12–14 GPa und Temperaturen $\geq 1000^\circ\text{C}$ dargestellt werden.^[83,84]

Bei Halbleitern ist prinzipiell die Herstellung von Nanostrukturen als Möglichkeit der Bandlückenmanipulation von Interesse.^[89] Für Ge_3N_4 sind zahlreiche Dünnschichtsynthesen mittels chemischer Gasphasenabscheidung, Hochfrequenzsputtern oder Plasmanitridierung bekannt.^[90–92] Diese Techniken resultieren jedoch häufig in amorphem oder nichtstöchiometrischem Ge_3N_4 . Zudem sind einige Synthesen von kristallinen Ge_3N_4 -Nanodrähten bekannt.^[93,94]

Die Synthese von Metallnitrid-Nanopartikeln erweist sich als schwierig, da für die Bildung und Kristallisation oft hohe Temperaturen von $\geq 500^\circ\text{C}$ notwendig sind. Hohe Reaktionstemperaturen führen jedoch zu unkontrolliertem Wachstum und Agglomeration der Partikel und damit zu breiten Partikelgrößenverteilungen. Kontaminationen der Metallnitrid-Partikel müssen bei der Darstellung ausgeschlossen werden, da diese Defekte im Kristallgitter verursachen und die optischen Eigenschaften des Nitrids stark beeinflussen. Insbesondere die Hydrolyse durch Wasser oder protische Lösungsmittel wie Alkohole muss verhindert werden, da GeO_2 thermodynamisch stabiler ist als Ge_3N_4 und selbst geringe Oxidanteile die Bandlücke signifikant beeinflussen. An der Partikeloberfläche verbleibende OH-Gruppen führen zudem zu Fluoreszenzlöschung durch nichtstrahlende Relaxationswege.^[58] Aus diesen Gründen ist nachvollziehbar, dass erst eine einzige Synthese von Ge_3N_4 -Nanopartikeln bekannt ist.^[95] Hierbei wurde ein kommerziell erhältliches Ge_3N_4 -Pulver, ein Gemenge aus α - und β - Ge_3N_4 sowie elementarem Germanium, mittels Druckwellenkompression bei kurzzeitigem ($\leq \mu\text{s}$) Einwirken von 20–116 GPa und 1600–2600 $^\circ\text{C}$ in γ - Ge_3N_4 umgewandelt. HRTEM-Aufnahmen belegen das Vorliegen weniger kristalliner Partikel mit einem Durchmesser von 10–20 nm, doch wurden weder Übersichtsbilder noch eine Partikelgrößenverteilung gezeigt.

Da bisher keine Möglichkeit zur Synthese von Ge_3N_4 -Nanopartikeln mit enger Größenverteilung bekannt war und auch die Lumineszenzeigenschaften solcher Partikel noch nicht untersucht wurden, sollte in dieser Arbeit eine geeignete Flüssigphasensynthese für Ge_3N_4 -Nanopartikel entwickelt werden. Als günstiger Ausgangspunkt für die Synthese von Ge_3N_4 -Nanopartikeln wurde die von *Gaiser et al.* entwickelte Route zur Synthese von GaN-Nanopartikeln gewählt.^[41] Bei dieser wurden durch Ammonolyse von GaCl_3 zu $\text{Ga}(\text{NH}_2)_3$ und anschließender thermischer Zersetzung der $\text{Ga}(\text{NH}_2)_3$ -Vorstufe in Ionischer Flüssigkeit bei 300 $^\circ\text{C}$ kleine GaN-Nanopartikel mit schmaler Größenverteilung und hoher Kristallinität erhalten. Diese Syntheseroute sollte nun auf Ge_3N_4 übertragen werden.

3.2 Synthese und Charakterisierung

Eine erste Syntheseroute für Ge_3N_4 -Nanopartikel ausgehend von kommerziell erhältlichem GeCl_4 wurde in Analogie zur Synthese von GaN-Nanopartikeln nach *Gaiser et al.*^[41] entwickelt. Eine zu $\text{Ga}(\text{NH}_2)_3$ ähnliche Vorstufe ist in Form von $\text{Ge}(\text{NH})_2$ bekannt und durch Ammonolyse eines Germanium(IV)-halogenids zugänglich.^[86] Die Kondensation zu Ge_3N_4 erfolgt im Feststoff bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen, die auch in einer Flüssigphasensynthese erreicht werden könnten. Die Verwendung einer temperaturstabilen Ionischen Flüssigkeit ermöglicht das Erreichen von für Flüssigphasensynthesen unter Umgebungsdruck ungewöhnlich hohen Temperaturen, was der Kristallisation förderlich ist. Gleichzeitig können die Kationen und Anionen der Ionischen Flüssigkeit aufgrund ihrer Größe die entstandenen Nanopartikel sterisch und elektrostatisch stabilisieren und so unkontrolliertes Partikelwachstum oder Agglomeration reduzieren.^[42] Die Ionische Flüssigkeit Tributylmethylammoniumbis(trifluormethansulfonyl)imid ($[\text{Bu}_3\text{MeN}][\text{NTf}_2]$) wurde als Suspensionsmedium gewählt, da diese gegenüber Ammonolyse und dem stark basischem $\text{Ge}(\text{NH})_2$ und Ge_3N_4 weitgehend inert ist. Durch ihre Hydrophobie und ihren geringen Dampfdruck ist sie ohne Einsatz reaktiver Trocknungsmittel wasserfrei herstellbar und mit einer Zersetzungstemperatur von $\approx 300^\circ\text{C}$ ^[96] äußerst temperaturstabil. Schnelles Aufheizen der $\text{Ge}(\text{NH})_2$ -Suspension und die Entstehung von gasförmigem Ammoniak bei der schnellen Kondensation zu Ge_3N_4 unterstützen die Bildung und Separation kleiner Partikel. Durch Verwendung von Ammoniak und Ionischer Flüssigkeit sowie Arbeiten unter Argonatmosphäre sollte eine Hydrolyse der stark basischen $\text{Ge}(\text{NH})_2$ - und Ge_3N_4 -Partikel verhindert werden können. Verbleibende Ionische Flüssigkeit sowie als Nebenprodukt entstandenes KCl können durch Waschen mit Methanol und Acetonitril entfernt werden. Acetonitril besitzt darüber hinaus nur schwach koordinierende Eigenschaften und ist leicht flüchtig, sodass es unter reduziertem Druck einfach von der Nanopartikeloberfläche entfernt werden kann.

In Folge dieser Überlegungen wurde die Synthese nach Abbildung 3.1 durchgeführt. GeCl_4 wurde bei -33°C ammonolysiert und entstandenes NH_4Cl mit KNH_2 unter Bildung von KCl neutralisiert. Nach Entfernen des Ammoniaks durch Erwärmen auf Raumtemperatur wurde ein farbloses Pulver erhalten, das in $[\text{Bu}_3\text{MeN}][\text{NTf}_2]$ resuspendiert und mittels eines Heizmantels für 60 min auf 300°C erhitzt wurde. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die Partikel durch Verdünnen der Suspension mit Acetonitril und anschließender Zentrifugation abgetrennt. Durch Waschen mit Methanol und Acetonitril wurden gebildetes KCl sowie verbleibende Ionische Flüssigkeit vom Produkt entfernt.

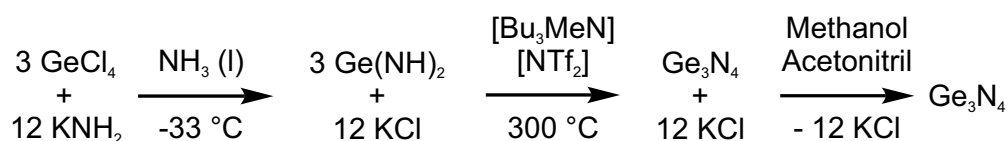


Abbildung 3.1: Schema zur Synthese von Ge_3N_4 -Nanopartikeln durch Ammonolyse von GeCl_4 und anschließende Kondensation des erhaltenen Ge(NH)_2 . Ein Waschschritt mit Methanol ist notwendig, um gebildetes KCl zu entfernen.

Bei GeCl_4 handelt es sich um eine Flüssigkeit mit moderatem Dampfdruck. Für die Reaktionsführung stellte sich dies als nachteilig heraus, da GeCl_4 und Ammoniak in der Gasphase instantan miteinander reagieren und das Ammonolyseprodukt durch die Reaktionswärme und resultierende Konvektion im gesamten Kolben verteilt beziehungsweise bei Zugabe in einen offenen Kolben teilweise aus diesem vertrieben wird. Zudem entsteht bei Einsatz von GeCl_4 KCl als Nebenprodukt, das in Acetonitril und anderen aprotischen polaren Lösungsmitteln nur eine geringe Löslichkeit aufweist. Die Verwendung von Methanol, in dem KCl gut löslich ist, führt jedoch zur Hydrolyse der Ge_3N_4 -Nanopartikel. Belegt werden konnte dies durch in IR-Spektren sichtbare O–H-Schwingungen, geringe N-Gehalte in EA- und EDXS-Messungen sowie mittels UV-Vis-Spektroskopie bestimmter Bandlücken, die gegenüber Ge_3N_4 stark in Richtung der größeren Bandlücke von GeO_2 verschoben waren. EA- und EDXS-Analysen belegten weiterhin die partielle Zersetzung der Ionischen Flüssigkeit anhand eines hohen Schwefel- und Fluorgehalts in untersuchten Proben.

Aufgrund dieser Beobachtungen wurde die Synthese modifiziert. Anstelle von GeCl_4 wurde GeI_4 als Edukt verwendet. Bei GeI_4 handelt es sich um einen Feststoff ohne signifikanten Dampfdruck, weshalb die Reaktionsgeschwindigkeit mit Ammoniak und die dadurch resultierende Wärmeentwicklung gegenüber GeCl_4 reduziert sein sollte. Das bei Reaktion von GeI_4 und KNH_2 als Nebenprodukt entstehende KI ist im Gegensatz zu KCl auch in aprotischen polaren Lösungsmitteln wie Acetonitril gut löslich, wodurch der Einsatz von Methanol als Hydrolysequelle vermieden werden kann. Durch Variation der Reaktionstemperatur zwischen 250 und 300 °C konnte 290 °C als optimale Reaktionstemperatur bestimmt werden, bei der die Kondensation von Ge(NH)_2 zu Ge_3N_4 vollständig erfolgt, ohne dass die Ionische Flüssigkeit signifikant zersetzt wird.

In Folge dieser Änderungen ergab sich die in Abbildung 3.2 schematisch dargestellte zweistufige Syntheseroute für Ge_3N_4 -Nanopartikel. Im ersten Schritt wurde GeI_4 mit Ammoniak umgesetzt. Die Reaktion von GeI_4 mit gasförmigem Ammoniak, bei der Ge(NH)_2 und NH_4I gebildet werden, kann hierbei über die zunehmende Entfärbung des orangefarbenen Pulvers über wenige Minuten hinweg nachverfolgt werden. Durch Abkühlen des Schlenkkolbens auf –33 °C wurde Ammoniak einkondensiert, woraufhin sich eine farblose

Suspension von $\text{Ge}(\text{NH})_2$ in Ammoniak bildete. KNH_2 wurde in leichtem Überschuss zugegeben, um NH_4I zu neutralisieren und eine spätere Protonierung des Nitrids zu verhindern, da dieses eine starke *Brönsted*-Base darstellt. Durch Erwärmen auf Raumtemperatur wurde Ammoniak entfernt. Das erhaltene farblose Pulver wurde in der Ionischen Flüssigkeit $[\text{Bu}_3\text{MeN}][\text{NTf}_2]$ resuspendiert. Die Suspension wurde mittels eines Heizmantels innerhalb von 5 min auf 290°C erhitzt und für 60 min auf dieser Temperatur gehalten. Bei Erreichen einer Temperatur von etwa 250°C konnte Gasentwicklung beobachtet werden, was auf die Bildung von Ammoniak während der Kondensation von $\text{Ge}(\text{NH})_2$ zu Ge_3N_4 hinweist. Temperaturen von $\geq 300^\circ\text{C}$ führen zur Zersetzung der Ionischen Flüssigkeit, weshalb insbesondere während der Aufheizphase die Wärmezufuhr kontrolliert werden muss. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Suspension mit Acetonitril verdünnt, um die Viskosität zu senken und ein Abzentrifugieren der Partikel zu ermöglichen. $[\text{Bu}_3\text{MeN}][\text{NTf}_2]$ und KI wurden durch wiederholtes Abzentrifugieren der Partikel und Resuspendieren in Acetonitril ausgewaschen. Die verbliebenen farblosen Ge_3N_4 -Nanopartikel wurden unter reduziertem Druck getrocknet, um die Partikel in Pulverform zu erhalten, oder zur späteren Präparation einer TEM-Probe in Acetonitril resuspendiert.

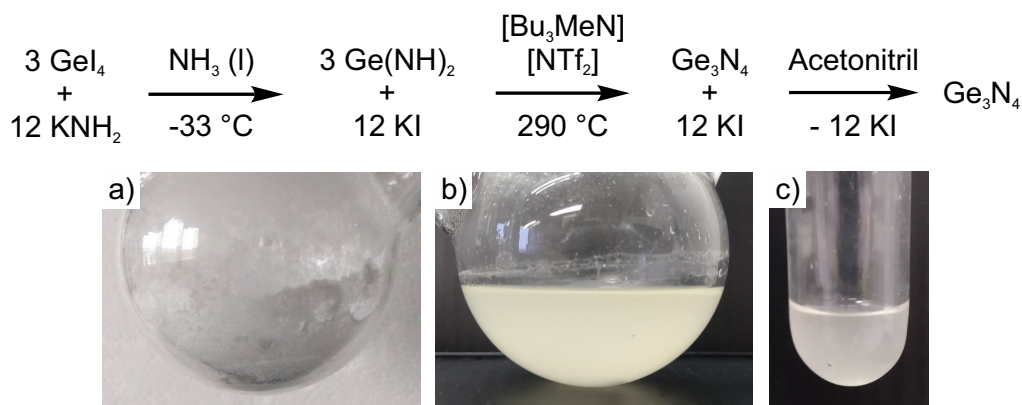


Abbildung 3.2: Schema zur Synthese nanoskaliger Ge_3N_4 -Nanopartikel. a) Erhaltenes Gemenge von $\text{Ge}(\text{NH})_2$ und KI. b) Ge_3N_4 -Nanopartikel in Ionischer Flüssigkeit nach erfolgter Reaktion. c) Eine Suspension der gewaschenen Ge_3N_4 -Nanopartikel in Acetonitril.

Die Kondensation von $\text{Ge}(\text{NH})_2$ zu Ge_3N_4 lässt sich über FT-IR-Spektroskopie gut nachverfolgen. ATR-IR-Spektren von $\text{Ge}(\text{NH})_2$, Ge_3N_4 und $[\text{Bu}_3\text{MeN}][\text{NTf}_2]$ sind in Abbildung 3.3 dargestellt. Die IR-Spektren von $\text{Ge}(\text{NH})_2$ und Ge_3N_4 zeigen eine starke Absorption bei 746 cm^{-1} , sowie schwächere Absorptionen bei 3266 und 1147 cm^{-1} . IR-Spektren von Ge_3N_4 zeigen zusätzliche Absorptionen im Bereich $2980\text{--}2825\text{ cm}^{-1}$ sowie $1500\text{--}960\text{ cm}^{-1}$ sowie eine Schulter bei $640\text{--}500\text{ cm}^{-1}$.

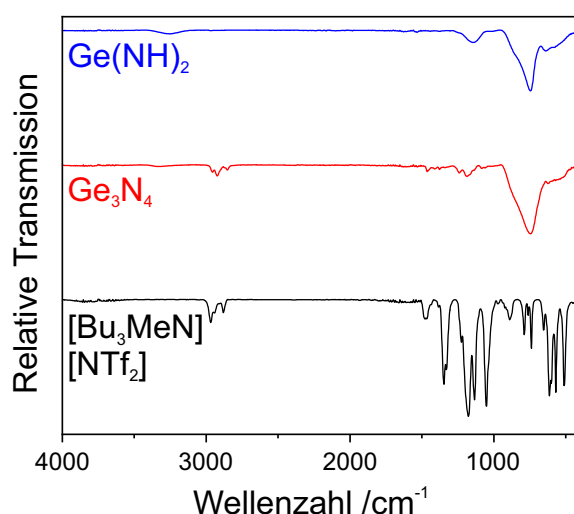


Abbildung 3.3: ATR-IR-Spektren der $\text{Ge}(\text{NH})_2$ -Vorstufe, mit Acetonitril gewaschener Ge_3N_4 -Nanopartikel und der verwendeten Ionischen Flüssigkeit $[\text{Bu}_3\text{MeN}][\text{NTf}_2]$.

Eine starke Absorption bei $775\text{--}720\text{ cm}^{-1}$ wurde bereits bei amorphen Ge_3N_4 -Dünnschichten^[90] sowie kristallinem α - und β - Ge_3N_4 ^[97] beobachtet und den Schwingungen von GeN_4 -Tetraedern zugeordnet. Die schwächeren Absorptionen bei 3266 und 1147 cm^{-1} zeigen N-H-Streckschwingungen und Ge-N-H-Deformationsschwingungen, wie sie bereits für $\text{Ge}(\text{NH})_2$ und hydrierte GeN_x -Filme beschrieben wurden.^[98,99] Aufgrund der Wellenlängenabhängigkeit der Intensität bei ATR-Messungen ist die Absorption der N-H-Streckschwingung im ATR-IR-Spektrum nur gering ausgeprägt, jedoch ist eine deutliche Abnahme der beiden Absorptionsbanden mit N-H-Anteil von $\text{Ge}(\text{NH})_2$ zu Ge_3N_4 zu beobachten. Die geringe verbleibende N-H-Absorption stammt möglicherweise von oberflächlichen NH-Gruppen. Auffällig ist die Abwesenheit einer NH_2 -Deformationsschwingung im IR-Spektrum von $\text{Ge}(\text{NH})_2$, die ähnlich der entsprechenden Schwingung in $\text{Si}(\text{NH}_2)_4$ bei $1600\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ zu erwarten ist.^[100] Dies unterstreicht, dass es sich bei der erhaltenen Verbindung um $\text{Ge}(\text{NH})_2$ handelt und nicht um ein zu $\text{Si}(\text{NH}_2)_4$ analoges $\text{Ge}(\text{NH}_2)_4$.^[86] Das Fehlen von O-H-Banden ($3600\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ und 1650 cm^{-1}) sowie für GeO_2 charakteristischen Banden ($1100\text{--}950\text{ cm}^{-1}$, 860 cm^{-1} und 570 cm^{-1})^[97] beweist das Vorliegen einer unhydrolysierten Probe. Zusätzliche Banden im IR-Spektrum von Ge_3N_4 lassen sich der Ionischen Flüssigkeit $[\text{Bu}_3\text{MeN}][\text{NTf}_2]$ zuordnen, wobei C-H-Streckschwingungen im Bereich $2980\text{--}2825\text{ cm}^{-1}$ und C-H-Deformations- sowie S=O-, C-F- und S-N-Streckschwingungen im Bereich $1500\text{--}960\text{ cm}^{-1}$ absorbieren.^[101] Diverse Kombinationsschwingungen der Ionischen Flüssigkeit liegen im Bereich $900\text{--}500\text{ cm}^{-1}$, werden jedoch teilweise durch die intensive Ge-N-Schwingung überdeckt. Das IR-Spektrum von Ge_3N_4 weist keine Ab-

sorptionsbande bei 2252 cm^{-1} auf, bei der sich die intensive und charakteristische $\text{C}\equiv\text{N}$ -Streckschwingung von Acetonitril befindet, was die vollständige Entfernung von Acetonitril unter vermindertem Druck belegt. Die Oberfläche der Ge_3N_4 -Partikel ist demnach hauptsächlich von $[\text{Bu}_3\text{MeN}][\text{NTf}_2]$ sowie vermutlich von verbleibenden NH-Gruppen bedeckt.

Auch mittels Elementaranalyse lässt sich die Kondensation von $\text{Ge}(\text{NH})_2$ zu Ge_3N_4 bestätigen. Die hierüber erhaltenen Stickstoff-, Kohlenstoff-, Wasserstoff-, und Schwefel-Massenanteile von $\text{Ge}(\text{NH})_2$ - und Ge_3N_4 -Proben sowie berechnete Erwartungswerte sind in Tabelle 3.1 angegeben. Beide Proben enthalten einen signifikanten Massenanteil an N, was die erfolgreiche Ammonolyse von GeI_4 im ersten Schritt belegt. Die Ge_3N_4 -Nanopartikel zeigen zudem einen Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel von wenigen Gewichtsprozent an, der von adsorbierter Ionischer Flüssigkeit $[\text{Bu}_3\text{MeN}][\text{NTf}_2]$ stammt, wie bereits per IR-Spektroskopie bestätigt. Im Vergleich der gemessenen Proben und berechneten Massenanteilen für die stöchiometrischen Verbindungen $\text{Ge}(\text{NH})_2$ und Ge_3N_4 zeigt sich, dass beide Proben einen geringeren Stickstoffanteil aufweisen als erwartet. So ergibt sich für die $\text{Ge}(\text{NH})_2$ -Probe ein N:Ge-Verhältnis von 1,7 statt 2,0 und für die Ge_3N_4 -Nanopartikel ein N:Ge-Verhältnis von 1,0 statt 1,3. Da der Germaniumgehalt der Proben hier nicht direkt bestimmt werden kann, sondern sämtlicher nicht Stickstoff, Kohlenstoff, Wasserstoff oder Schwefel zugewiesener Massenanteil als Germanium angenommen wurde, ergibt sich hier jedoch ein potentiell großer Fehler durch unbestimmte Elemente, wie beispielsweise Kalium- oder Iodrückstände aus der Synthese. Insgesamt zeigt die Elementaranalyse der beiden Proben, dass durch Erhitzen von $\text{Ge}(\text{NH})_2$ auf 290 °C in Ionischer Flüssigkeit im Rahmen der Synthese ein Rückgang des Stickstoffgehalts zu beobachten ist, der in etwa der erwarteten Änderung durch Kondensation des Imids zu Ge_3N_4 entspricht.

Tabelle 3.1: Über Elementaranalyse erhaltene N-, C-, H- und S-Massenanteile von $\text{Ge}(\text{NH})_2$ - und Ge_3N_4 -Proben sowie berechnete Werte als Vergleich. Das N:Ge-Verhältnis wurde durch Umrechnen der Massenanteile N und Rest (Ge) in die entsprechenden Stoffmengen bestimmt.

EA		N	C	H	S	Rest	N:Ge
		/Gew.-%	/Gew.-%	/Gew.-%	/Gew.-%	/Gew.-%	
$\text{Ge}(\text{NH})_2$	Probe	24	0	2	0	74	1,7
	Ber.	27	0	2	0	71	2,0
Ge_3N_4	Probe	15	8	2	1	74	1,0
	Ber.	20	0	0	0	80	1,3

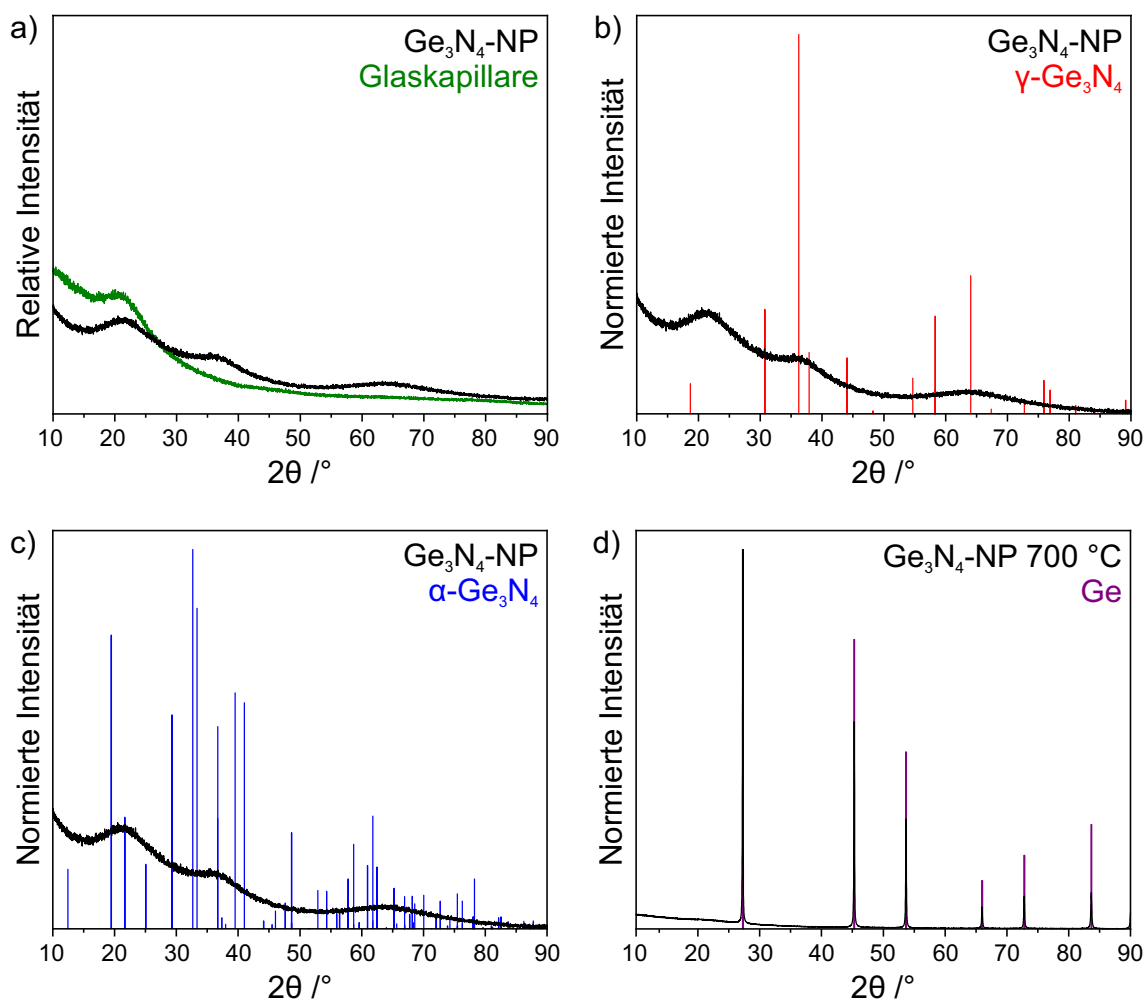


Abbildung 3.4: a-c) Röntgenpulverdiffraktogramme mit Acetonitril gewaschener Ge_3N_4 -Nanopartikel. d) Röntgenpulverdiffraktogramm einer bei 700°C getemperten Ge_3N_4 -Probe (Referenzen: $\alpha\text{-Ge}_3\text{N}_4$ ^[82], $\gamma\text{-Ge}_3\text{N}_4$ ^[83], Ge in Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ ^[102]).

Röntgenpulverdiffraktogramme der gewaschenen und getrockneten Ge_3N_4 -Nanopartikel (Abbildung 3.4) zeigen drei stark verbreiterte Reflexe bei 21 , 36 und $64^\circ 2\theta$. Wie in Abschnitt 2.3 beschrieben wird durch Einschränkung der Fernordnung eine Verbreiterung von Reflexen erwartet. Für Nanopartikel ist die Fernordnung größenbedingt limitiert und die Reflexverbreiterung um so stärker, je kleiner die Nanopartikel sind. Die beobachtete starke Reflexverbreiterung könnte demnach durch eine sehr geringe Kristallitgröße der erhaltenen Probe verursacht sein. Aus einem Vergleich des Pulverdiffraktogramms der Ge_3N_4 -Nanopartikel mit dem Diffraktogramm einer leeren Glaskapillare (Abbildung 3.4a) des gleichen Typs, wie er auch für die Messung der Ge_3N_4 -Nanopartikel verwendet wurde, geht hervor, dass es sich bei dem breiten Reflex bei $21^\circ 2\theta$ um die diffuse Reflexion des amorphen SiO_2 -Netzwerks im Glas handelt.^[103] Die beiden verbleibenden verbreiterten

Reflexe der Probe zeigen eine Übereinstimmung mit den beiden starken Reflexe $\{311\}$ und $\{440\}$ von kubischem $\gamma\text{-Ge}_3\text{N}_4$ ^[83] (Abbildung 3.4b). Bei $\gamma\text{-Ge}_3\text{N}_4$ handelt es sich um eine Hochdruckphase von Ge_3N_4 im Spinellstrukturtyp, die erst 1999 unabhängig von *Leinenweber et al.*^[83] und *Serghiou et al.*^[84] entdeckt wurde. Das Reflexprofil von $\alpha\text{-Ge}_3\text{N}_4$, der unter Normalbedingungen thermodynamisch stabileren Phase, stimmt weniger gut mit den beobachteten breiten Reflexen der Probe überein (Abbildung 3.4c). Die beiden stärksten Reflexe $\{102\}$ und $\{210\}$ von $\alpha\text{-Ge}_3\text{N}_4$ liegen bei $33^\circ 2\theta$, um 3° zu kleineren Winkeln verschoben gegenüber dem beobachteten breiten Hauptreflex der Probe. Die nächststärkeren Reflexe bei $39\text{--}41^\circ 2\theta$ liegen im Schulterbereich des breiten Reflexes bei $36^\circ 2\theta$, das Probendiffraktogramm zeigt in diesem Bereich jedoch keinen sichtbaren Reflex. $\alpha\text{-Ge}_3\text{N}_4$ zeigt mehrere Reflexe im Bereich $63\text{--}65^\circ 2\theta$, der stärkste Reflex $\{210\}$ in diesem Bereich liegt jedoch bei $62^\circ 2\theta$ und ist damit auch zu kleineren Winkeln gegenüber dem breiten Probenreflex bei $64^\circ 2\theta$ verschoben. Eine Verschiebung der Probenreflexe zu größeren Winkeln entspricht nach *Bragg* (siehe Abschnitt 2.3) kleineren Gitterparametern gegenüber der Referenz. Eine solche Verringerung der Gitterparameter ist für Nanopartikel nicht zu erwarten, im Gegenteil sind aufgrund Spannungen auf der Partikeloberfläche durch fehlende Bindungspartner eher längere Bindungsabstände in Nanopartikeln ionischer Verbindungen zu erwarten.^[104]

Nanopartikelsynthesen unterliegen oftmals einer kinetischen Kontrolle, um die aufgrund der Oberflächenminimierung thermodynamisch günstigere Bildung großer Partikel zu unterbinden, beispielsweise durch Oberflächenstabilisierung oder eingeschränkten Stofftransport. Auch bei Feststoffen ist die Bildung metastabiler Phasen vor Umwandlung in eine thermodynamisch stabilere Phase durch die *Ostwald*'sche Stufenregel beschrieben.^[105] In diesem Sinne ist es möglich, dass bei Nanopartikelsynthesen eine metastabile, kinetisch favorisierte anstelle der thermodynamisch günstigeren Phase gebildet wird. Beispiele für das Vorliegen von Hochdruckmodifikationen bei Nanopartikeln finden sich unter anderem bei C-Nanopartikeln in Diamantstruktur^[106,107] oder auch Sm-Nanopartikeln^[108]. Das Vorliegen der Ge_3N_4 -Nanopartikel in Form der Hochdruckmodifikation $\gamma\text{-Ge}_3\text{N}_4$ kann demnach über eine kinetische Kontrolle erklärt werden, wobei die Umwandlung in die thermodynamisch stabilere trigonale α - oder hexagonale β -Modifikation durch die geringe Reaktionstemperatur und die Stabilisierung der entstehenden Nanopartikel durch die Ionische Flüssigkeit gehemmt wird. Das Fehlen intensiver, scharfer Reflexe von KI belegt zudem das erfolgreiche Auswaschen von KI mit Acetonitril.

Um die Kristallstruktur der hergestellten Ge_3N_4 -Nanopartikel sicher bestimmen zu können, wurden mehrere Proben im Temperaturbereich $450\text{--}700^\circ\text{C}$ unter Argonatmosphäre getempert. Im Bereich $450\text{--}550^\circ\text{C}$ war keine Änderung des Pulverdiffraktogramms zu

beobachten. Bei 700°C wurden hingegen wenige, scharfe Reflexe gemessen, die sich eindeutig Germanium in Diamantstruktur^[102] (Raumgruppe $Fd\bar{3}m$) zuordnen lassen (Abbildung 3.4d). Ge_3N_4 ist gegenüber der Zersetzung in die Elemente nicht sonderlich stabil. Im Fall von Ge_3N_4 als Volumenmaterial beginnt die Zersetzung bereits bei 450°C und wird bei $700\text{--}900^\circ\text{C}$ signifikant, weshalb Ge_3N_4 -Festkörpersynthesen typischerweise unter konstantem Ammoniakstrom erfolgen.^[86,87] Die Bildung von elementarem Germanium bei Tempern der Ge_3N_4 -Nanopartikeln auf 700°C ist demnach zu erwarten, insbesondere aufgrund der hohen Oberfläche von Nanopartikeln und den resultierenden kurzen Diffusionswegen gegenüber der Zersetzung im Festkörper. Das Vorliegen elementaren Germaniums dient aber dennoch als Beweis für eine hydrolysefreie Synthese und Aufarbeitung der Partikel, da sonst mit der Bildung von GeO_2 zu rechnen gewesen wäre.

Zur Bestimmung der Partikelgröße und -beschaffenheit wurden Ge_3N_4 -Proben durch HAADF-STEM analysiert. Die untersuchten Proben liegen in Form leicht agglomerierter Nanopartikel mit einer Größe $\leq 10\text{ nm}$ vor. Eine Übersichtsaufnahme der Partikel ist in Abbildung 3.5a abgebildet. Eine manuelle Auszählung der Partikeldurchmesser von 100 Ge_3N_4 -Nanopartikeln anhand von HAADF-STEM-Bildern ergab eine Partikelgröße von $4,7 \pm 1,2\text{ nm}$ (Abbildung 3.5b). Die Partikelgrößenverteilung folgt einer logarithmischen Normalverteilung, wie es für eine Flüssigphasensynthese von Nanopartikeln zu erwarten ist.^[109–111]

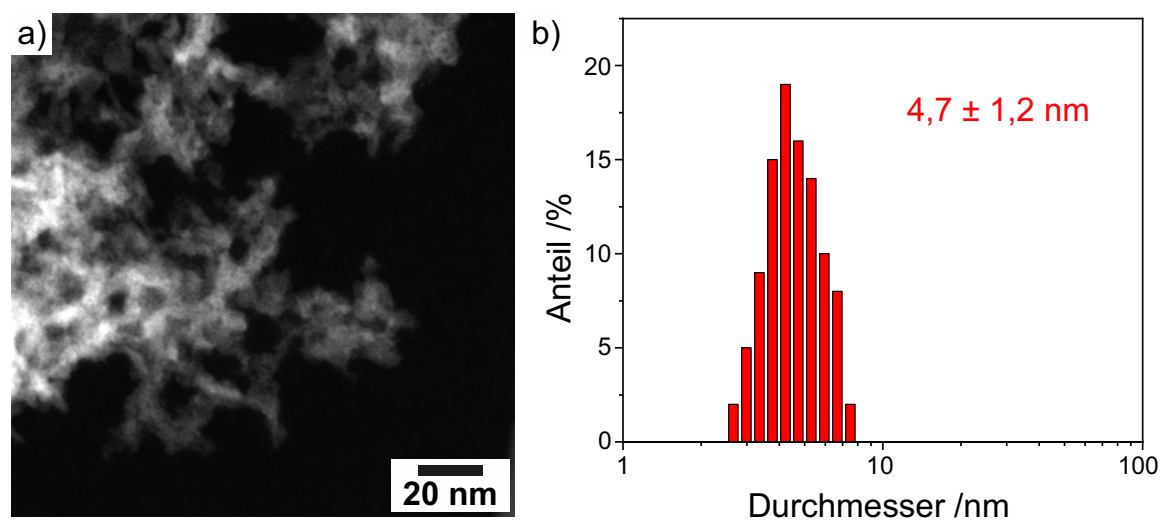


Abbildung 3.5: a) HAADF-STEM-Übersichtsbild sowie b) Partikelgrößenverteilung der Ge_3N_4 -Nanopartikel.

Im Zuge der STEM-Analyse der Ge_3N_4 -Nanopartikel wurde auch die Elementzusammensetzung der Proben mittels EDX-Spektroskopie untersucht. In Abbildung 3.6 sind ein HAADF-STEM-Bild eines Ge_3N_4 -Partikelhaufens sowie Elementverteilungskarten von

Germanium anhand der $\text{Ge-}K_\alpha$ -Linie und Stickstoff anhand der $\text{N-}K_\alpha$ -Linie dargestellt. Die Intensität der Ge- und N-Linien in den Elementverteilungskarten korrelieren sowohl miteinander als auch mit der Intensitätsverteilung des HAADF-STEM-Bildes. Dies zeigt, dass keine Fremdphasen schwerer Elemente vorhanden sind und dass das Ge:N-Verhältnis im beobachteten Bereich keinen starken Schwankungen unterliegt.

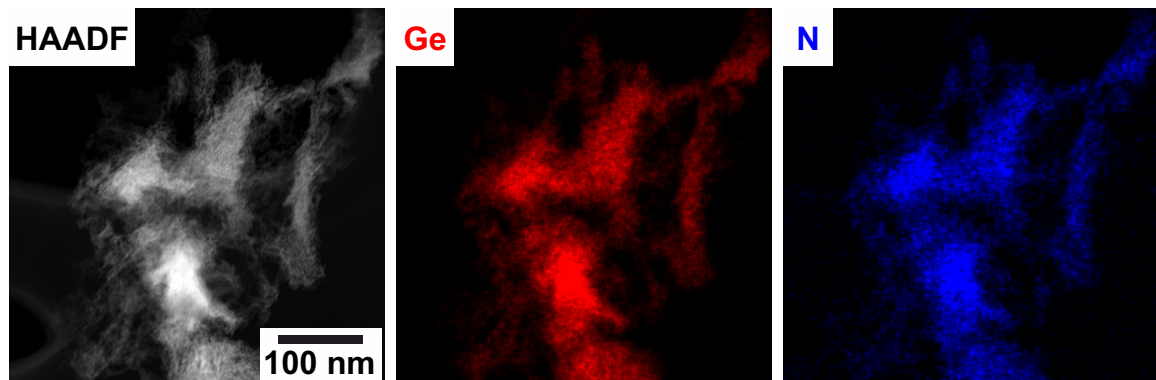


Abbildung 3.6: STEM-HAADF-Bild und EDXS-Elementverteilungskarten nanoskaliger Ge_3N_4 -Partikel anhand von $\text{Ge-}K_\alpha$ - und $\text{N-}K_\alpha$ -Linien.

EDXS-Messungen von Ge_3N_4 -Nanopartikeln wurden zusätzlich mittels der *Cliff-Lorimer-Methode*^[78] anhand der K_α -Röntgenlinien (L_α für Iod) quantifiziert. Die Ergebnisse einer repräsentativen Quantifizierung (Tabelle 3.2) zeigen, dass die beobachteten Partikel hauptsächlich aus Germanium mit einem Stoffmengenanteil von $43 \pm 4 \%$ und Stickstoff mit einem Stoffmengenanteil von $51 \pm 3 \%$ zusammengesetzt sind. Das resultierende N:Ge-Verhältnis von 1,2 entspricht im Rahmen der Messgenauigkeit dem für stöchiometrisches Ge_3N_4 erwarteten Wert von 1,3. Abgesehen von Germanium und Stickstoff finden sich wenige Atomprozent Iod, Schwefel und Fluor in den Partikeln. Verbleibendes Iod stammt hierbei von GeI_4 beziehungsweise KI aus der Synthese. Der in EDX-Spektren der Ge_3N_4 -Partikel quantifizierte Stoffmengenanteil von Kalium beträgt $\leq 1 \text{ At.}\%$, weshalb nicht davon auszugehen ist, dass Iod in Form von KI in der Probe verblieben ist. Der bestimmte Schwefel- und Fluorgehalt der Probe stammt von adsorbierter Ionischer Flüssigkeit $[\text{Bu}_3\text{MeN}][\text{NTf}_2]$, deren Vorliegen bereits per IR-Spektroskopie und Elementaranalyse belegt wurde. Der per EDXS-Spektroskopie bestimmte Schwefelgehalt stimmt gut mit dem per Elementaranalyse bestimmten Wert überein. Der gemessene Iod- und Fluorgehalt, der bei der Elementaranalyse nicht bestimmt werden konnte, stellt etwa 3 % der Probenmasse dar und beeinflusst das in Tabelle 3.1 bestimmte N:Ge-Verhältnis der Ge_3N_4 -Nanopartikel nur geringfügig.

Ergänzend zur XRD-Analyse wurden zur Untersuchung der Kristallinität der Ge_3N_4 -Nanopartikel HRTEM-Bilder aufgenommen. Der überwiegende Teil der beobachteten

Tabelle 3.2: EDXS-Quantifizierung des Ge-, N-, I-, S- und F-Gehalts von Ge_3N_4 -Nanopartikeln im Vergleich zu berechneten Werten für Ge_3N_4 . Die Quantifizierung erfolgte für alle Elemente außer Iod anhand der K_α -Linie.

EDXS	Ge /At.-%	N /At.-%	I /At.-%	S /At.-%	F /At.-%	N:Ge
Ge_3N_4 -Nanopartikel	43	51	2	1	3	1,2
Ge_3N_4 Ber.	43	57	0	0	0	1,3

Partikel zeigt keine Netzebenen, weshalb davon auszugehen ist, dass es sich bei diesen um amorphe Partikel handelte. Einige Partikel zeigen jedoch Netzebenen (Abbildung 3.7a), wobei eine Ausmessung der Netzebenenabstände einen Wert von 2,3 Å ergibt. Eine Fouriertransformation des in Abbildung 3.7b dargestellten Nanopartikels zeigt gute Übereinstimmung mit trigonalem $\alpha\text{-Ge}_3\text{N}_4$ ^[82] in der [323]-Zonenachse, wie durch einen Vergleich mit aus Literaturdaten berechneten Reflexpositionen in Abbildung 3.7c erkennbar ist. Der in Abbildung 3.7b bestimmte Netzebenenabstand von 2,3 Å entspricht dem Gitterabstand $d_{202} = 2,28 \text{ Å}$ von $\alpha\text{-Ge}_3\text{N}_4$.^[82]

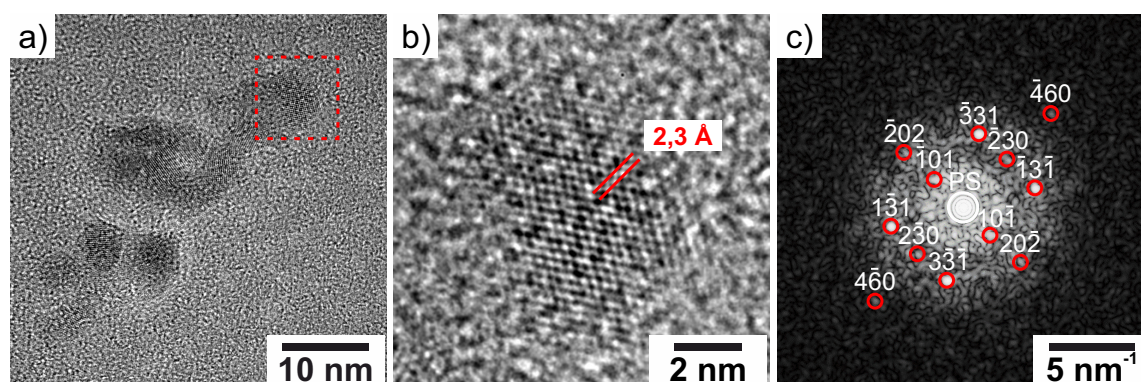


Abbildung 3.7: a) HRTEM-Übersichtsbild kristalliner Ge_3N_4 -Nanopartikel. b) Vergrößerung des in (a) markierten Partikels mit Netzebenenabstand 2,3 Å. c) Fourier-Transformierte des Partikels in (b) mit markierten Reflexpositionen von $\alpha\text{-Ge}_3\text{N}_4$ ^[82] in der [323]-Zonenachse. PS bezeichnet den ungebeugten Primärstrahl.

Diese Zuordnung steht im Widerspruch zu den Ergebnissen der XRD-Analyse, die das Vorliegen von $\gamma\text{-Ge}_3\text{N}_4$ nach Synthese und Waschen der Ge_3N_4 -Nanopartikel zeigt. Die jeweiligen Ergebnisse und Zuordnungen der XRD- und HRTEM-Analyse erwiesen sich jedoch als reproduzierbar. Es ist deshalb davon auszugehen, dass durch Behandlung der Probe zwischen XRD-Analyse und HRTEM-Messung eine Phasenumwandlung der Ge_3N_4 -Nanopartikel von metastabilem $\gamma\text{-Ge}_3\text{N}_4$ in die thermodynamisch stabilere α -Phase stattgefunden hat. Mögliche Erklärungen hierfür sind das Ausheizen der Ge_3N_4 -Partikel bei

120 °C bei $1 \cdot 10^{-3}$ mbar für 16 h oder die Bestrahlung mit hochenergetischen Elektronen im TEM. Um die mögliche Ursache einzugrenzen, wurde ein Pulverdiffraktogramm von bei 120 °C und $1 \cdot 10^{-3}$ mbar für 16 h ausgeheizten Ge_3N_4 -Nanopartikeln aufgenommen. Dieses Pulverdiffraktogramm erwies sich als unverändert gegenüber dem ursprünglichen Diffraktogramm gewaschener Ge_3N_4 -Nanopartikel (Abbildung 3.4b) und kann ebenfalls der γ - Ge_3N_4 -Phase zugeordnet werden. Die HRTEM- und FT-Analyse von Ge_3N_4 -Nanopartikeln, die unter vermindertem Druck bei Raumtemperatur statt 120 °C getrocknet wurden, ergibt wiederum eine Übereinstimmung mit α - Ge_3N_4 . Diese Experimente schließen somit eine Phasenumwandlung der Nanopartikel durch Erhitzen auf 120 °C oder durch vermindertem Druck aus. Auch wenn eine Phasenumwandlung der Ge_3N_4 -Nanopartikel während der TEM-Analysen mehrerer Proben nicht direkt beobachtet werden konnte, ergibt sich somit die Bestrahlung mit hochenergetischen Elektronen als wahrscheinlicher Grund für die beobachtete Phasenumwandlung.

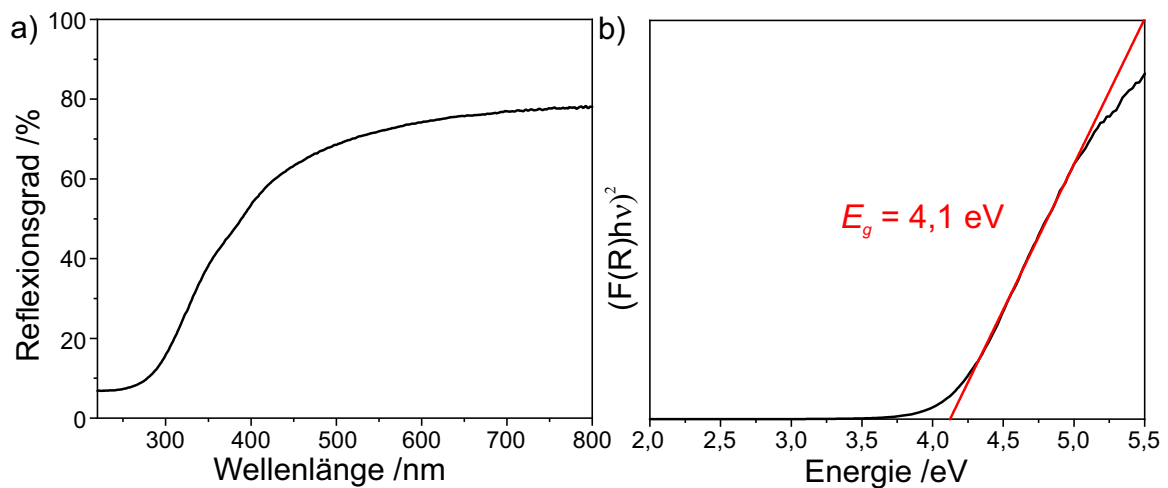


Abbildung 3.8: a) UV-Vis-Spektrum von Ge_3N_4 -Nanopartikeln und b) Tauc-Plot der Messung. Eine an den linearen Bereich des Tauc-Plots angepasste Gerade ergibt eine direkte Bandlücke $E_g = 4,1 \text{ eV}$.

Da es sich bei Ge_3N_4 um einen Halbleiter handelt, wurden auch die optischen Eigenschaften der synthetisierten Nanopartikel untersucht. Ein UV-Vis-Spektrum der Verbindung (Abbildung 3.8a) zeigt eine starke Absorptionskante bei 300–400 nm. Durch Umwandeln des Reflexionsspektrums in ein Absorptionsspektrum mittels *Kubelka-Munk*-Funktion (Gleichung 2.2) konnte ein Tauc-Plot aufgezeichnet werden. Der Tauc-Plot $(F(R)h\nu)^2$ (Abbildung 3.8b) zeigt einen einzelnen, deutlich linearen Bereich, der auf das Vorliegen einer direkten Bandlücke hinweist. Durch Anpassen einer Gerade an diesen linearen Bereich und Ablesen des Schnittpunkts mit der x-Achse kann eine direkte Bandlücke von 4,1 eV bestimmt werden. Literaturdaten von Ge_3N_4 -Festkörpern zufolge liegen die direkten

Bandlücken von α - und β - Ge_3N_4 bei $E_g = 3,9 \text{ eV}$ ^[80] und von γ - Ge_3N_4 bei $3,7 \text{ eV}$ ^[79]. Für Halbleiter-Nanopartikel ist bekannt, dass sie aufgrund von Quanteneffekten in Folge der Dimensionsreduktion eine im Vergleich zum Volumenmaterial vergrößerte Bandlücke aufweisen können. Mit einer Vergrößerung der Bandlücke um etwa $0,4 \text{ eV}$ gegenüber dem Volumenmaterial liegt die beobachtete Bandlücke der Ge_3N_4 -Nanopartikel in einem Bereich, der bereits für andere Halbleiter-Nanopartikel wie GaN ^[41], CdS ^[112] oder CdSe ^[113,114] berichtet wurde.

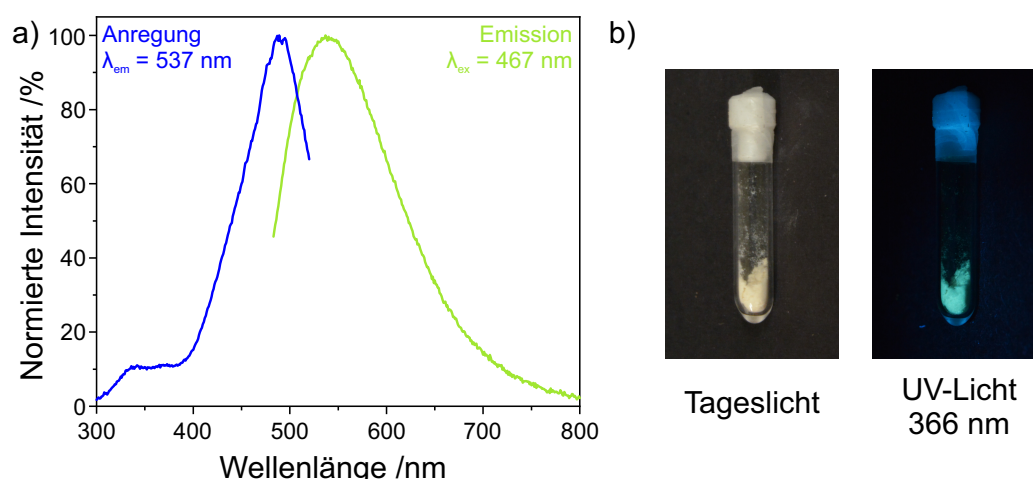


Abbildung 3.9: a) Anregungs- und Emissionsspektrum der Ge_3N_4 -Nanopartikel mit Anregungsmaximum bei $\lambda_{ex} = 467 \text{ nm}$ und Emissionsmaximum bei $\lambda_{em} = 537 \text{ nm}$. b) Ge_3N_4 -Nanopartikel unter Tageslicht und deren grüne Fluoreszenz unter UV-Anregung.

Da die Ge_3N_4 -Nanopartikel eine starke Absorption im UV-Bereich und eine direkte Bandlücke aufweisen, könnten sie als Leuchtstoffe analog zu GaN interessant sein. Das erhaltene farblose Pulver zeigt unter Anregung mit UV-Licht der Wellenlänge 366 nm eine grüne Fluoreszenz (Abbildung 3.9b). Zur genaueren Untersuchung der Fluoreszenzeigenschaften wurden mittels Photolumineszenzspektroskopie Anregungs- und Emissionsspektren einer Probe aufgenommen (Abbildung 3.9a). Die Probe zeigt eine breite Emissionsbande mit einem Maximum bei $\lambda_{em} = 537 \text{ nm}$ unter Anregung mit $\lambda_{ex} = 467 \text{ nm}$. Die Anregungskurve zeigt außerdem eine Schulter bei $325\text{--}375 \text{ nm}$. Mit einer bestimmten Bandlücke von $4,1 \text{ eV}$ ist das Anregungsmaximum im Bereich von 300 nm zu erwarten, weshalb die Schulter im Bereich $325\text{--}375 \text{ nm}$ am ehesten der direkten Anregung vom Valenz- ins Leitungsband entspricht. Die Anregungs- und Emissionsmaxima bei $\lambda_{ex} = 467 \text{ nm}$ bzw. $\lambda_{em} = 537 \text{ nm}$ sind im Vergleich zur Bandlücke stark rotverschoben. Im Fall von α - Ge_3N_4 wurde bereits von Fluoreszenzbanden bei 510 nm und 570 nm berichtet, die Defektemission durch N-Leerstellen im Kristallgitter zugesprochen wurden.^[94] N-Leerstellen sind der häufigs-

te Defekttyp in β -Ge₃N₄^[115], das strukturell eng mit α -Ge₃N₄ verwandt ist. Aufgrund der geringen Synthesetemperatur und -dauer, der hohen Oberfläche von Nanopartikeln und der allgemeinen Tendenz von Ge₃N₄, bei erhöhten Temperaturen in die Elemente zu zerfallen, ist das Vorliegen einer hohen Dichte an N-Leerstellen oder anderen Defekten in den synthetisierten Ge₃N₄-Nanopartikeln wahrscheinlich. Aus diesem Grund kann die breite Emission bei 537 nm einer Defektfluoreszenz zugeordnet werden, mit der zugehörigen direkten Anregung in die Defektzustände bei 467 nm. Zusätzlich wurde für dieses Anregungs-Emissions-Paar eine Quantenausbeute von $14 \pm 3\%$ bestimmt. Solch eine Quantenausbeute ist vergleichbar mit der Quantenausbeute von unbeschichteten II-VI-Halbleiter-Nanopartikeln.^[114]

3.3 Zusammenfassung

Die Darstellung von Ge_3N_4 -Nanopartikeln stellt aufgrund der starken Hydrolyseempfindlichkeit der Partikel und der $\text{Ge}(\text{NH})_2$ -Vorstufe sowie der geringen thermodynamischen Stabilität von Ge_3N_4 gegenüber dem Zerfall in die Elemente eine präparative Herausforderung dar.

Durch Anpassung und Optimierung der von *Gaiser et al.* zur Synthese von GaN-Nanopartikeln eingesetzten Route^[41] konnten erstmalig Ge_3N_4 -Nanopartikel in einer Flüssigphasensynthese erhalten werden. Hierfür wurde GeI_4 in flüssigem Ammoniak mit KNH_2 zu $\text{Ge}(\text{NH})_2$ umgesetzt und anschließend in der Ionischen Flüssigkeit $[\text{Bu}_3\text{MeN}][\text{NTf}_2]$ durch schnelles Erhitzen auf 290 °C zu kristallinen Ge_3N_4 -Nanopartikeln kondensiert. Die Ionische Flüssigkeit sowie bei der Synthese gebildetes KI konnten durch Waschen mit getrocknetem Acetonitril entfernt werden. Durch Arbeiten unter strikten Inertbedingungen und Vermeidung von protischen sauerstoffhaltigen Lösungsmitteln konnte eine Hydrolyse während der Synthese, Aufarbeitung und Analyse der Partikel vermieden werden.

Die Bildung von $\text{Ge}(\text{NH})_2$ und die Kondensation zu Ge_3N_4 konnte durch IR-Spektroskopie, Elementaranalyse und EDX-Spektroskopie belegt werden. Aufgrund der schwachen Kristallinität der Partikel konnte die vorliegende Kristallstruktur nicht eindeutig bestimmt werden, doch Pulverdiffraktogramme und Vergleichsexperimente deuten auf die Bildung von γ - Ge_3N_4 hin. Die erhaltenen Ge_3N_4 -Nanopartikel weisen eine geringe Partikelgröße von $4,7 \pm 1,2$ nm auf. Per UV-Vis-Spektroskopie wurde eine direkte optische Bandlücke der Nanopartikel von 4,1 eV bestimmt, was einer partikelgrößenbedingten Verbreiterung der Bandlücke von 0,4 eV gegenüber dem Volumenmaterial entspricht. Unter Anregung mit UV- oder blauem Licht zeigen die Ge_3N_4 -Nanopartikel eine grüne Defektfluoreszenz. Für die direkte Anregung der Defektfluoreszenz konnte eine Quantenausbeute von $14 \pm 3\%$ bestimmt werden. Nach bestem Wissen und Gewissen stellt dies zum jetzigen Zeitpunkt die erste berichtete Untersuchung der Lumineszenzeigenschaften und Quantenausbeute von Ge_3N_4 -Nanopartikeln dar.

4 | ZnGeN₂-Nanopartikel

4.1 Stand der Literatur

Die zu Silizium und GaN *Grimm-Sommerfeld*-analogen II–IV–V₂-Halbleiter sind aufgrund ihrer erwarteten elektronischen und optischen Eigenschaften für die Forschung von besonderem Interesse. Ihre Vertreter weisen Bandlücken im Bereich 0,4–5,7 eV auf, die den gesamten Spektralbereich des sichtbaren Lichts sowie den nahen IR- und UV-Bereich abdecken.^[16] Desweiteren zeigen viele Vertreter geringe effektive Elektron- und Lochmassen $\leq 2 m_e$, die zu hoher Mobilität der Ladungsträger führen können.^[15] Die Dotierbarkeit von Halbleitern hängt stark von der Art und energetischen Lage von Defektniveaus ab, sollte aufgrund der großen chemischen Bandbreite von II–IV–V₂-Halbleitern jedoch in vielen Fällen möglich sein.^[16] Von II–IV–V₂-Halbleitern wird deshalb erwartet, dass sie III–V-Halbleitern in vielen optoelektronischen Anwendungen gleichwertig oder sogar überlegen sein könnten. Mögliche Anwendungsgebiete sind somit die Leistungselektronik und Photovoltaik sowie Verwendung als Leuchtstoffe in LEDs. Gleichzeitig bestehen sie aus Elementen, die in der Erdkruste häufiger vorkommen als Gallium und Indium.^[15] Durch Wechsel der Elemente und von binären Halbleitern zu ternären Phasen ergeben sich zusätzliche Kombinationsmöglichkeiten von Kationen. Somit wird eine hohe Anzahl möglicher Verbindungen zugänglich, deren Zusammensetzung und Eigenschaften für verschiedene Anforderungen maßgeschneidert werden können.

II–IV–V₂-Halbleiter sind strukturell eng verwandt mit III–V-Halbleitern. So kristallisieren Nitride der III–V-Halbleiter typischerweise im hexagonalen Wurtzit-Strukturtyp, können jedoch auch im kubischen Zinkblende-Strukturtyp oder als Hochdruckphase im Natriumchlorid-Strukturtyp kristallisieren.^[116] Phosphide und Arsenide der III–V-Halbleiter kristallisieren dagegen unter Normalbedingungen im kubischen Zinkblende-Typ.^[117] Beim Übergang von III–V- zu II–IV–V₂-Halbleitern werden die kristallographischen Positionen der dreiwertigen Kationen von zwei- und vierwertigen Kationen besetzt. Die Kristallstrukturen der II–IV–V₂-Halbleiter entsprechen dadurch Untergruppen der Strukturtypen der entsprechenden III–V-Halbleiter: Ternäre Phosphide und Arsenide kristallisieren dagegen

im Chalkopyrit-Strukturtyp, während sich bei ternären Nitriden eine orthorhombische Superzelle ausbildet.

Die Synthese ternärer Metallnitride gestaltet sich oft schwierig, da zusätzlich zu den bereits bestehenden Herausforderungen der Synthese von Metallnitriden (siehe Kapitel 3) die Möglichkeit der Bildung binärer Nitride besteht, die zudem häufig bevorzugt stattfindet. Aus diesem Grund wurden die ersten erfolgreichen Synthesen und Eigenschaftsuntersuchungen von II–IV– N_2 -Halbleitern erst ab 1970 bekannt.^[16,118] Die erste ZnGeN_2 -Synthese von *Maunaye* und *Lang* folgte weitgehend dem Schema klassischer Festkörper-Metallnitrid-Synthesen (siehe Kapitel 1) bei hohen Temperaturen von 750–800 °C unter Stickstoff- oder Ammoniakatmosphäre.^[118] Unter diesen Bedingungen wurde ZnGeN_2 in einkristalliner Form durch Reaktion von elementarem Zink mit Ge_3N_4 unter Bildung von Germanium oder durch Ammonolyse von Zn_2GeO_4 unter Bildung von Zink erhalten. Da GeO_2 und Zn_2GeO_4 als Edukte verwendet wurden, ergab sich nur ein schmaler Bereich von Reaktionsbedingungen, die nicht auch zur Bildung von Oxidnitriden führte.^[118] 1992 gelang *Endo et al.* die Synthese von ZnSiN_2 - und ZnGeN_2 -Pulvern aus Gemengen der entsprechenden binären Nitride Zn_3N_2 , Si_3N_4 und Ge_3N_4 bei 1000–1600 °C sowie 4,0–6,5 GPa.^[119] Die auf diese Weise erhaltenen Pulver waren von grauer beziehungsweise schwarzer Farbe, was auf die Bildung elementarer Metalle als Nebenprodukt hinweist und die Bestimmung der optischen Eigenschaften erschwert. Kürzlich konnten von *Häusler et al.* erstmals II–IV– N_2 -Halbleiter mit II = Mg, Mn, Zn und IV = Si, Ge durch Ammonothermalsynthese bei 600–800 °C und ≥ 100 MPa hergestellt werden.^[120,121] Dünnschichtsynthesen von II–IV– N_2 -Halbleitern sind hingegen zahlreich bekannt, beispielsweise per Hochfrequenzsputtern, chemischer Gasphasenabscheidung oder Molekularstrahlepitaxie.^[122–124]

Da bereits die Synthese von II–IV– N_2 -Halbleiter im Volumenmaterial eine Herausforderung darstellt, ist es wenig überraschend, dass nur eine geringe Zahl von Veröffentlichungen zur Synthese von II–IV– N_2 -Nanopartikeln existiert. Kristalline MgSiN_2 -Nanopartikel mit einer durchschnittlichen Größe von etwa 40 nm konnten von *Zhang et al.* durch Reaktion von Mg_2Si mit NaN_3 unter Zusatz von Schwefel bei 500 °C in einem Autoklav und anschließendem Waschen mit verdünnter Salzsäure und Wasser erhalten werden.^[125] Desweiteren konnten von *Egeberg et al.* ZnSiN_2 -Nanopartikel mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 5 nm durch thermische Zersetzung eines molekularen Einkomponentenvorläufers in Pyridin bei 280 °C synthetisiert werden.^[35] Der entsprechende Einkomponentenvorläufer, der bereits Zn–N–Si-Bindungen enthält und somit die Bildung von ZnSiN_2 begünstigt, wurde von *Engering* und *Jansen* erstmals synthetisiert und zu ZnSiN_2 als Volumenmaterial umgesetzt.^[126]

Die Synthese von Metallnitridnanopartikeln durch thermische Zersetzung eines Einkomponentenvorläufers resultierte zwar in qualitativ hochwertigen Nanopartikeln mit enger Größenverteilung, setzt jedoch die erfolgreiche Synthese einer entsprechenden molekularen Vorstufe voraus und hat zudem den Nachteil einer geringen Ausbeute des Nitrids im Vergleich zum hohen Molekulargewicht der Vorläuferverbindung. Aus diesem Grund wurde eine Syntheseroute für II–Ge–N₂-Nanopartikel basierend auf den Erkenntnissen der Ge₃N₄-Nanopartikelsynthese in Kapitel 3 für sinnvoller erachtet.

ZnGeN₂ wurde als Zielverbindung ausgewählt, da es mit einer direkten Bandlücke nahe der von GaN im blauen bis UV-Bereich des elektromagnetischen Spektrums absorbiert und somit für Anwendungen als Leuchtstoff interessant ist. ZnGeN₂ ist sowohl in einer orthorhombischen Modifikation (Raumgruppe *Pna*2₁) bekannt, in der die Kationen aussortiert auf eigenen Gitterplätzen vorliegen, als auch in einer hexagonalen Modifikation (Raumgruppe *P*6₃*mc*), die durch statistische Verteilung der Kationen auf einen gemeinsamen Gitterplatz dem eigentlich binären Wurtzit-Strukturtyp entspricht.^[120,127] Desweiteren ist eine monokline Modifikation (Raumgruppe *P*2₁) bekannt, deren Struktur ebenfalls nicht geordnete Kationen enthalten soll.^[118,128] In allen Strukturen liegen sowohl Zn²⁺ als auch Ge⁴⁺ tetraedrisch koordiniert durch N³⁻ vor. Experimentell bestimmte Bandlücken liegen für die hexagonale Modifikation bei 2,7 eV und für die orthorhombische Modifikation bei 3,2–3,5 eV.^[120,127,129]

4.2 Synthese und Charakterisierung

Die Synthese von ZnGeN₂-Nanopartikeln soll in Anlehnung an die erfolgreiche Synthese der Ge₃N₄-Nanopartikel (siehe Kapitel 3) erfolgen. Aufgrund der unterschiedlichen *Lewis*-Aciditäten von Zn²⁺ und Ge⁴⁺ ist damit zu rechnen, dass ein Gemenge von Salzen beider Kationen bei Ammonolyse in der Bildung der binären Metallamide beziehungsweise -imide und damit der binären Nitride nach thermischer Zersetzung möglich ist. Somit sollte eine ternäre ZnGeN₂-Vorstufe synthetisiert werden, deren Kationen bereits über Stickstoff in Form von Amid- oder Imidgruppen verknüpft vorliegen. Da es sich bei GeX₄ um eine starke *Lewis*-Säure handelt, sollte Ge⁴⁺ bereitwillig eine Bindung mit einem elektronenreichen Amid eingehen. Als Syntheseroute wurde in diesem Sinne Zn(NH₂)₂ dargestellt und mit GeI₄ umgesetzt werden. Die dadurch erhaltene ternäre Vorstufe wurde dann thermisch in einer ionischen Flüssigkeit durch Ammoniakabspaltung zu ZnGeN₂-Nanopartikeln zersetzt. Dieses Syntheschema ist in Abbildung 4.1 dargestellt.

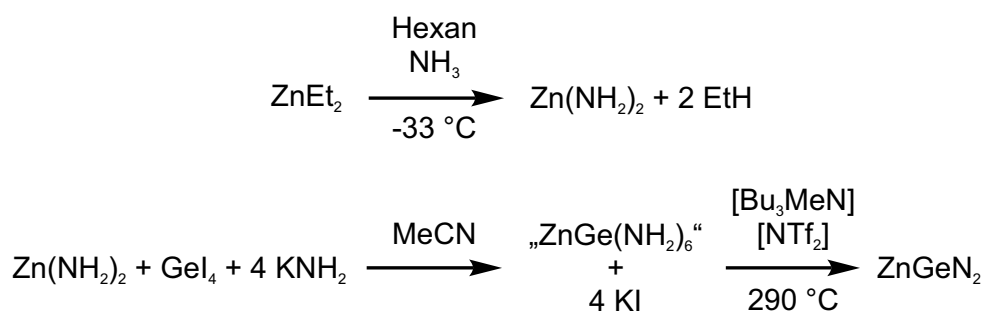


Abbildung 4.1: Syntheschema für ZnGeN₂-Nanopartikel ausgehend von Zn(NH₂)₂, das durch Ammonolyse von ZnEt₂ erhalten wurde.

Zn(NH₂)₂ ist nicht durch Reaktion von ZnX₂ mit KNH₂ zugänglich, da sich hierbei stets das ammonobasische K₂[Zn(NH₂)₄] bildet. Es kann jedoch durch Ammonolyse von Diethylzink (ZnEt₂) dargestellt werden.^[130] Hierzu wurde zu einer 1 M ZnEt₂-Lösung in Hexan bei –33 °C Ammoniak einkondensiert und für weitere 4 h gerührt. Bei Einleiten von Ammoniak bildet sich schlagartig ein farbloser Feststoff in Gasphase und Lösungsmittel, der sich in wenig flüssigem Ammoniak wieder löst. Anders als die unmittelbar einsetzende Reaktion vermuten lässt, ist eine lange Reaktionszeit für die vollständige Ammonolyse von ZnEt₂ notwendig, wie anhand von EA-Analysen (Tabelle 4.1) zu sehen ist. Bei Entfernen von Ammoniak durch Erwärmen auf Raumtemperatur bildete sich langsam eine farblose Suspension von Zn(NH₂)₂ in wenig Hexan. Die Suspension wurde mit 15 mL Acetonitril verdünnt, bevor unter starkem Rühren fein gemörsertes GeI₄ zugegeben wurde. Die Reaktion von GeI₄ mit Zn(NH₂)₂ erfolgte innerhalb weniger Minuten, was durch zunehmende

Entfärbung des orangefarbenen GeI_4 verfolgt werden kann. Nach Entfärbung der Suspension wurden vier Äquivalente KNH_2 zugegeben, um entstandenes NH_4I zu neutralisieren. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und das erhaltene farblose Pulver in $[\text{Bu}_3\text{MeN}][\text{NTf}_2]$ resuspendiert. Die Suspension wurde durch einen Heizmantel für 1 h auf 290°C erhitzt, wobei sich die Suspension im Laufe der thermischen Zersetzung leicht gelblich färbt. Nach Abkühlen sowie dreimaligem Zentrifugieren und Waschen mit Acetonitril wurde ein feines, gelbliches Pulver erhalten.

Tabelle 4.1: Über Elementaranalyse erhaltene N-, C-, H- und S-Massenanteile von $\text{Zn}(\text{NH}_2)_2$ -Proben, die durch 15, 60 und 240 min dauernde Ammonolyse von ZnEt_2 bei -33°C erhalten wurden, sowie berechnete Werte für $\text{Zn}(\text{NH}_2)_2$.

EA	Probe	N /Gew.-%	C /Gew.-%	H /Gew.-%	S /Gew.-%
$\text{Zn}(\text{NH}_2)_2$	15 min	18	6	3	0
$\text{Zn}(\text{NH}_2)_2$	60 min	23	3	4	0
$\text{Zn}(\text{NH}_2)_2$	240 min	25	4	4	0
$\text{Zn}(\text{NH}_2)_2$	Ber.	29	0	4	0

UV-Vis-Spektren des erhaltenen Pulvers (Abbildung 4.2) zeigen zwei Absorptionskanten, eine bei 330–400 und eine bei 450–600 nm. Durch einen *Tauc*-Plot wurde eine Bandlücke von 4,2 eV bestimmt, die nahe der für Ge_3N_4 -Nanopartikel bestimmten Bandlücke liegt und wesentlich größer als für ZnGeN_2 berichtete Bandlücken 3,2–3,5 eV ist.^[120,127,129] Eine zweite Bandlücke konnte mangels eines zweiten linearen Bereiches im *Tauc*-Plot nicht bestimmt werden, aufgrund der Absorptionslagen im UV-Vis-Spektrum muss diese jedoch kleiner als die bestimmte Bandlücke von 4,2 eV sein. Die UV-Vis-Spektren zeigen somit die Bildung von Ge_3N_4 und einer zweiten halbleitenden Verbindung mit niedrigerer Bandlücke. EDXS-Analysen belegen, dass die erhaltenen Partikel wenig Zink enthalten. Die Quantifizierungsergebnisse in Tabelle 4.2 zeigen ein Zn:Ge-Verhältnis von etwa 1:3. Der Stickstoffgehalt von 48 At.-% ist größer als es für eine Mischung von Ge_3N_4 und ZnGeN_2 zu erwarten wäre, was auf eine unvollständige Kondensation der gebildeten Vorstufe hinweist. Desweiteren ist ein Restgehalt an Iod in der Probe vorhanden, der wahrscheinlich als Iodidligand vorliegt. Der Kaliumgehalt hingegen beträgt ≤ 1 At.-%, sodass ein Vorliegen von KI ausgeschlossen werden kann. Ein erhöhter Schwefel- und Fluorgehalt deutet auf adsorbierte ionische Flüssigkeit in der Probe hin. Die Vermutung liegt nahe, dass Zn^{2+} beim Waschen mit Acetonitril abgetrennt wurde. Wäre im ersten Syntheseschritt eine ternäre Vorstufe gebildet worden, wäre nicht davon auszugehen, dass vermehrt Zn^{2+} gegenüber Ge^{4+} ausgewaschen wird. Diese Beobachtung spricht deshalb dafür, dass nach der Reaktion von $\text{Zn}(\text{NH}_2)_2$ und GeI_4 separate Zink- und Germaniumverbindungen vorlagen.

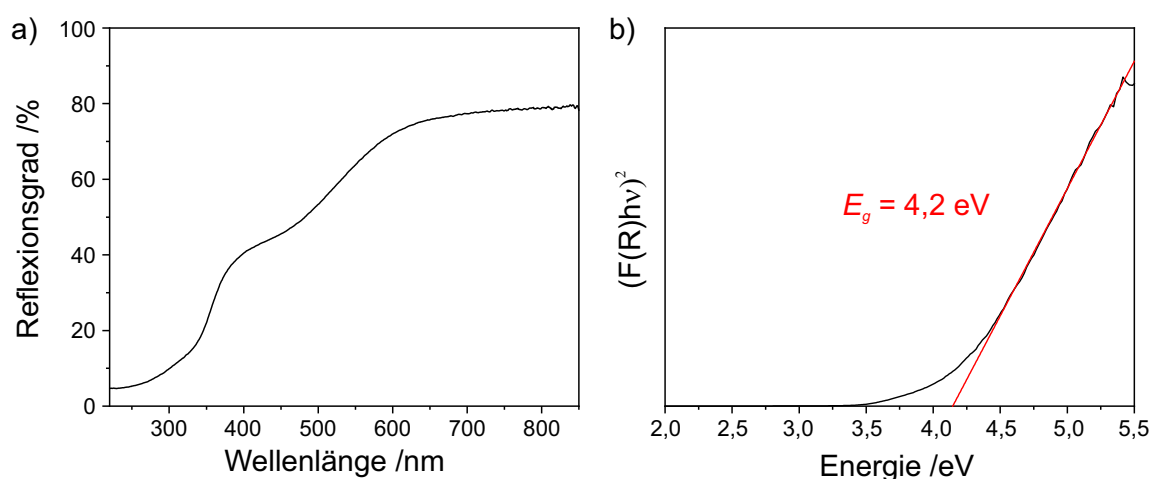


Abbildung 4.2: a) UV-Vis-Spektrum der nach Abbildung 4.1 erhaltenen Partikel sowie (b) *Tauc*-Plot der Messung. Durch eine an den linearen Bereich des *Tauc*-Plots angepasste Gerade wurde eine direkte Bandlücke $E_g = 4,2 \text{ eV}$ bestimmt.

Bei KNH₂-Zugabe lagen somit bereits binäre Spezies vor, die durch gemeinsames Erhitzen keine ternäre Phase mehr bildeten.

Tabelle 4.2: EDXS-Quantifizierung des Zn-, Ge-, N-, I-, S- und F-Gehalts der durch Reaktion nach Abbildung 4.1 erhaltenen Partikel sowie berechnete Werte für ZnGeN₂ als Vergleich. Die Quantifizierung erfolgte für alle Elemente außer Iod anhand der K_α -Linie.

EDXS	Zn /At.-%	Ge G/At.-%	N /At.-%	I /At.-%	S /At.-%	F /At.-%	Zn:Ge
Zn(NH ₂) ₂ + GeI ₄	8	25	48	3	3	13	1:3
ZnGeN ₂ Ber.	25	25	50	0	0	0	1:1

Mögliche Gründe für die Bildung binärer Spezies bei der Reaktion von Zn(NH₂)₂ und GeI₄ sind die hohe *Lewis*-Acidität von GeI₄ sowie der geringe Amidgehalt von Zn(NH₂)₂. Ein Versuch zur Darstellung eines weniger *Lewis*-aciden Germaniumedukts durch partielle Aminierung von GeI₄ wurde durch Lösen von GeI₄ in Acetonitril und anschließende Umsetzung mit 2 Äquivalenten KNH₂ unternommen. Hierbei bildete sich ein farbloser Niederschlag sowie eine bordeauxrote Lösung. Der farblose Feststoff wurde abzentrifugiert und getrocknet. Ein FT-IR-Spektrum des farblosen Feststoffes (Abbildung 4.3a) stimmt qualitativ mit dem von Ge(NH)₂ überein, wie es im Rahmen der Ge₃N₄-Nanopartikelsynthese beobachtet wurde (siehe Abbildung 3.3). Die rote Lösung wurde unter reduziertem Druck getrocknet, wobei sich ein oranges Pulver und kleine, farblose Kristalle bildeten. Ein Röntgenpulverdiffraktogramm des Gemenges (Abbildung 4.3b) zeigt Übereinstimmung mit

den Reflexprofilen von GeI_4 ^[131] und KI ^[132] aus Literaturdaten, wobei die Reflexe leicht zu kleineren Beugungswinkeln verschoben sind. Auf diesem Wege wurde demnach kein weniger *Lewis*-acides Germaniumedukt erhalten, das als Alternative zu GeI_4 eingesetzt werden kann.

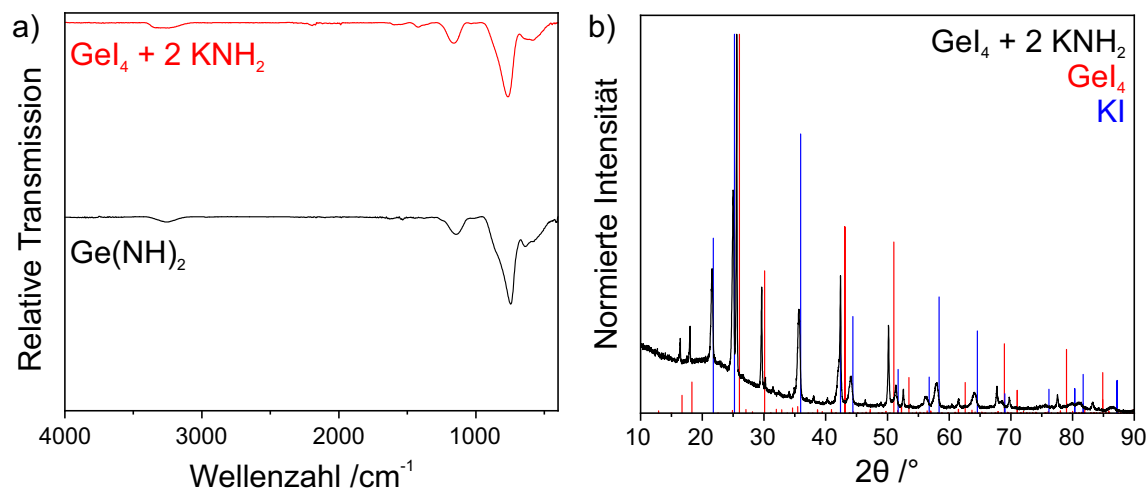


Abbildung 4.3: a) FT-IR-Spektrum des durch Reaktion von GeI_4 mit zwei Äquivalenten KNH_2 in Acetonitril erhaltenen farblosen Feststoffes im Vergleich zu Ge(NH)_2 aus Kapitel 3. b) Röntgenpulverdiffraktogramm des nach Eintrocknen des bordeauxroten Überstands erhaltenen Feststoffgemenges (Referenzen: GeI_4 ^[131] und KI ^[132]).

Anstelle eines weniger *Lewis*-aciden Germaniumedukts wurde $\text{K}_2[\text{Zn(NH}_2)_4]$ als Edukt eingesetzt, das eine höhere Anzahl basischer Amidgruppen enthält als $\text{Zn(NH}_2)_2$ und somit die *Lewis*-Acidität von GeI_4 besser abpuffern kann. Das enthaltene Kalium kann zudem einen Teil des freigesetzten Iodids durch Fällung als KI binden. $\text{K}_2[\text{Zn(NH}_2)_4]$ wurde durch Reaktion von ZnI_2 mit vier Äquivalenten KNH_2 in flüssigem Ammoniak dargestellt.^[133] Die erfolgreiche Synthese von $\text{K}_2[\text{Zn(NH}_2)_4]$ in Form eines farblosen Feststoffes kann durch ein Pulverdiffraktogramm belegt werden, das trotz geringer Kristallinität aufgrund der niedrigen Synthesetemperaturen eine gute Übereinstimmung mit aus Literaturdaten berechneten Reflexprofilen von $\text{K}_2[\text{Zn(NH}_2)_4]$ ^[134] und KI ^[132] zeigt (Abbildung 4.4).

$\text{K}_2[\text{Zn(NH}_2)_4]$ wurde in Acetonitril resuspendiert und im Verhältnis 1:1 mit gemörsertem GeI_4 umgesetzt. $\text{K}_2[\text{Zn(NH}_2)_4]$ und GeI_4 sind in Acetonitril nur wenig löslich, weshalb die Reaktion langsam erfolgt und die Suspension über Nacht gerührt wurde. Durch die geringe Löslichkeit von GeI_4 in Acetonitril wird zudem eine lokale Übersättigung mit GeI_4 und damit die Bildung binärer Zink- und Germaniumverbindungen wie in der vorherigen Syntheseroute vermieden. In weniger polaren Lösungsmitteln wie beispielsweise Toluol, die eine höhere Löslichkeit für GeI_4 aufweisen, ist $\text{K}_2[\text{Zn(NH}_2)_4]$ nicht löslich und es

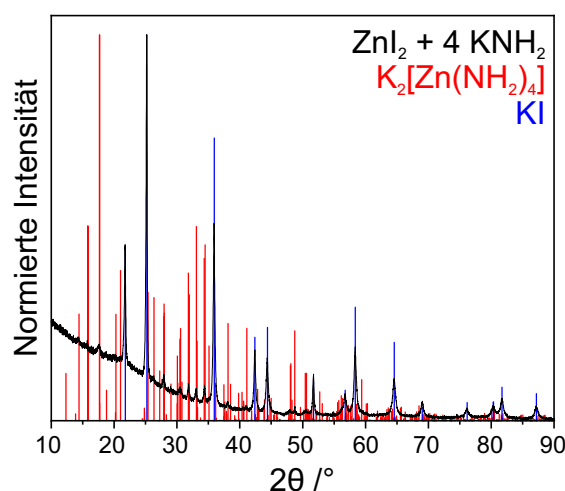


Abbildung 4.4: Röntgenpulverdiffraktogramm des nach Reaktion von ZnI₂ und KNH₂ in flüssigem Ammoniak erhaltenen farblosen Feststoffes (Referenzen: K₂[Zn(NH₂)₄]^[134] und KI^[132]).

erfolgt keine sichtbare Reaktion innerhalb von 16 h. Nach Rühren über Nacht wurden zwei Äquivalente KNH₂ zugefügt und für eine weitere Stunde gerührt, da auch dieses in Acetonitril nur eine begrenzte Löslichkeit aufweist. Der erhaltene leicht gelbliche Feststoff wurde abzentrifugiert und unter reduziertem Druck von adsorbiertem Acetonitril befreit. Anschließend wurde der Feststoff in der Ionischen Flüssigkeit [Bu₃MeN][NTf₂] resuspendiert und mit einem Heizmantel innerhalb von 5 min auf 290 °C erhitzt, wobei Gasentwicklung beobachtet werden kann. Nach 60 min wurde die Suspension langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Suspension wurde mit Acetonitril verdünnt und durch wiederholtes Abzentrifugieren und Waschen mit Acetonitril von Ionischer Flüssigkeit und gebildetem KI befreit. Das Produkt wurde unter reduziertem Druck getrocknet und in Form eines feinen gelblichen Pulvers erhalten. Das entsprechende Syntheschema ist in Abbildung 4.5 dargestellt.

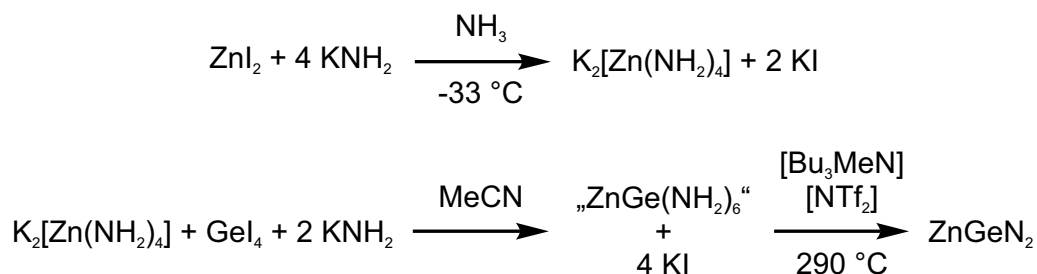


Abbildung 4.5: Syntheschema für ZnGeN₂-Nanopartikel ausgehend von K₂[Zn(NH₂)₄], das durch Umsetzung von ZnI₂ mit KNH₂ in flüssigem Ammoniak erhalten wurde.

EDX-Analysen des erhaltenen Produkts (Tabelle 4.3) zeigen erneut einen stark reduzierten Zinkgehalt. Das erhaltene Zn:Ge-Verhältnis von 1:9 anstatt des erwarteten Verhältnisses von 1:1 für ZnGeN_2 ist noch niedriger als das bei Einsatz von $\text{Zn}(\text{NH}_2)_2$ erhaltene Verhältnis von 1:3. Zudem ist der Iodgehalt der Probe mit etwa 25 % des Germaniumgehalts sehr hoch. Der Einsatz eines Überschusses von $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{NH}_2)_4]$ könnte helfen, freigesetztes Iodid zu binden und den Iodgehalt der Partikel zu reduzieren. Der bestimmte Schwefel- und Fluorgehalt der Probe beträgt $< 1 \text{ At.-%}$, was für einen geringen Gehalt an adsorbierter Ionischer Flüssigkeit spricht.

Tabelle 4.3: EDXS-Quantifizierung des Zn-, Ge-, N-, und I-Gehalts der durch Reaktion nach Abbildung 4.5 erhaltenen Partikel mit berechneten Werte für ZnGeN_2 als Vergleich. Die Quantifizierung erfolgte für alle Elemente außer Iod anhand der K_α -Linie.

EDXS	Zn /At.-%	Ge /At.-%	N /At.-%	I /At.-%	Zn:Ge
Partikel nach Abbildung 4.5	5	43	42	10	1:9
ZnGeN_2 Ber.	25	25	50	0	1:1

Um den Zinkverlust besser zu verstehen, wurde die gebildete Zinkspezies näher untersucht. Hierzu wurde in einem Vergleichsexperiment $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{NH}_2)_4]$ mit GeI_4 in $[\text{Bu}_3\text{MeN}][\text{NTf}_2]$ über Nacht gerührt. Es wurde eine farblose Suspension erhalten, aus der durch Verdünnen mit wenig Acetonitril und anschließendem Abzentrifugieren und Trocknen bei reduziertem Druck ein farbloser Feststoff erhalten wurde. Ein Pulverdiffraktogramm des Feststoffs (Abbildung 4.6) zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem Reflexprofil von $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{I}_2$ aus Literaturdaten.^[135] Es ist zu beachten, dass in diesem Vergleichsexperiment kein KNH_2 zugesetzt wurde, wie es bei der eigentlichen Syntheseroute der Fall war. Es handelt sich bei $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{I}_2$ also nicht zwangsläufig um die genaue Spezies, die ausgewaschen wurde. Das Vorliegen von $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{I}_2$ deutet jedoch darauf hin, dass aufgrund einer weiterhin zu hohen Acidität bei der Reaktion von $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{NH}_2)_4]$ mit GeI_4 oder aufgrund eines Iodidüberschusses in einer Gleichgewichtsreaktion die Bildung eines Zinkiodids günstiger als eine ternäre ZnGeN_2 -Vorstufe ist.

Diese beiden Modelle sollten nun nacheinander geprüft werden. Um den Einfluss des Iodidgehalts auf den Zinkgehalt im Produkt zu prüfen, wurden $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{NH}_2)_4]$ und GeI_4 im Verhältnis 2:1 in Acetonitril umgesetzt. Der erhaltene farblose Feststoff wurde durch Zentrifugation abgetrennt und in drei Ansätze aufgeteilt. Ein Ansatz wurde nicht weiter aufgereinigt, der zweite einmal mit 15 mL Acetonitril gewaschen und der dritte dreimal mit je 15 mL Acetonitril gewaschen, um KI vor der Reaktion zu entfernen. Die so erhaltenen Feststoffe wurden unter reduziertem Druck getrocknet und in $[\text{Bu}_3\text{MeN}][\text{NTf}_2]$ resuspen-

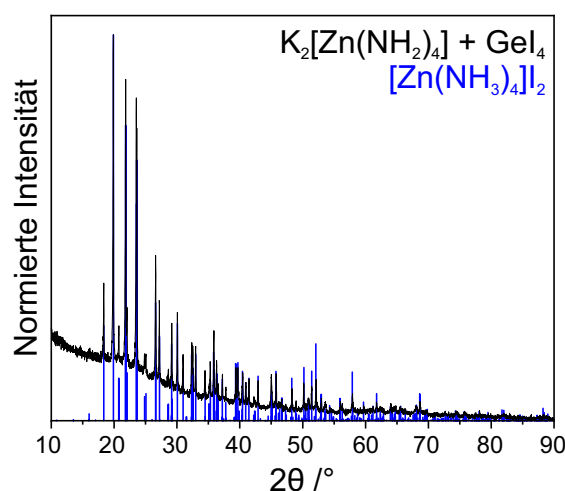


Abbildung 4.6: Röntgenpulverdiffraktogramm des aus Reaktion von K₂[Zn(NH₂)₄] und GeI₄ in [Bu₃MeN][NTf₂] bei Raumtemperatur erhaltenen Produkts (Referenz: [Zn(NH₃)₄]I₂^[135]).

diert. Die Suspensionen wurden für 60 min auf 290 °C erhitzt und anschließend langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Die erhaltenen gelblichen bis hellorangen Suspensionen wurden mit Acetonitril verdünnt, durch wiederholtes Abzentrifugieren und Waschen mit Acetonitril von Ionischer Flüssigkeit befreit und bei reduziertem Druck getrocknet. Dieses Reaktionsschema ist in Abbildung 4.7 dargestellt.



Abbildung 4.7: Syntheschema für ZnGeN₂-Nanopartikel ausgehend von K₂[Zn(NH₂)₄]. Um den Einfluss des KI-Gehalts der ZnGeN₂-Vorstufe auf den Zinkgehalt der erhaltenen Partikel zu untersuchen, wurde die Vorstufe mit 15–60 mL Acetonitril gewaschen.

Der Zink- und Germaniumgehalt der erhaltenen drei Proben wurde per EDX-Spektroskopie bestimmt (Tabelle 4.4). Der Zinkgehalt der drei Proben unterscheidet sich sehr stark. Im Fall der vor Erhitzen nicht mit Acetonitril gewaschenen Partikel wurde Zink fast vollständig ausgewaschen. Bei einem folgenden Waschschritt ist der Zinkgehalt gegenüber Germanium mit einem Zn:Ge-Verhältnis von 1:2 noch deutlich reduziert, aber um den Faktor 8 höher als bei den nicht gewaschenen Partikeln. Im Fall der dreimal gewaschenen Partikel liegt ein Zn:Ge-Verhältnis von 2:1 vor, das dem stöchiometrischen Verhältnis der eingesetzten Edukte entspricht. Folglich kann davon ausgegangen werden, dass dreifaches Waschen

der Vorstufe mit Acetonitril den Verlust von Zn^{2+} vollständig verhindert. Der steigende Zinkgehalt bei gründlicherem Waschen mit Acetonitril legt nahe, dass durch Auswaschen von KI vor der Reaktion die Bildung einer löslichen Zinkspezies verhindert werden kann.

Tabelle 4.4: EDXS-Quantifizierung des Zink- und Germaniumgehalts der durch Reaktion nach Abbildung 4.7 erhaltenen Partikel mit variierender Anzahl von Waschschritten mit Acetonitril. Als Vergleich sind berechnete Werte für ZnGeN_2 angegeben.

EDXS	Waschschrritte	Zn /At.-%	Ge /At.-%	Zn:Ge
Partikel nach Abbildung 4.7	0	6	94	1:16
Partikel nach Abbildung 4.7	1	37	63	1:2
Partikel nach Abbildung 4.7	3	66	34	2:1
ZnGeN_2 Ber.		25	25	1:1

In einer zweiten Versuchsreihe wurde untersucht, ob die *Lewis*-Acidität von GeI_4 einen Einfluss auf die Bildung einer löslichen Zinkspezies hat. Hierzu wurde in drei Ansätzen $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{NH}_2)_4]$ mit GeI_4 in Acetonitril in den Verhältnissen 2:1, 1,5:1 und 1:1 umgesetzt. Nach erfolgter Reaktion, sichtbar durch Entfärbung von GeI_4 , wurden 0, 1 und 2 Äquivalente KNH_2 zugegeben, um freies Iodid zu fällen und potentiell gebildetes NH_4I zu neutralisieren. Die Ansätze wurden mit Acetonitril KI-frei gewaschen und unter reduziertem Druck getrocknet. Anschließend wurden die Ansätze in $[\text{Bu}_3\text{MeN}][\text{NTf}_2]$ resuspendiert und für 60 min auf 290°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die erhaltenen Suspensionen mit Acetonitril gewaschen, um die Ionische Flüssigkeit zu entfernen, und unter reduziertem Druck getrocknet. Auf diese Weise wurden schwach gelbliche bis orangegelbe feine Pulver erhalten. Das entsprechende Reaktionsschema ist in Abbildung 4.8 dargestellt.

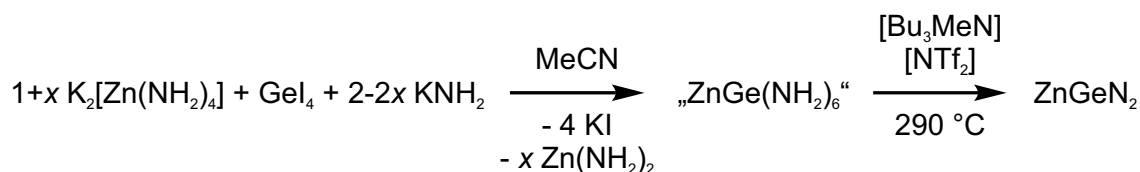


Abbildung 4.8: Syntheschema für ZnGeN_2 -Nanopartikel ausgehend von $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{NH}_2)_4]$. Um die *Lewis*-Acidität von GeI_4 abzupuffern, wurde ein Überschuss an $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{NH}_2)_4]$ eingesetzt.

Die erhaltenen Produkte wurden per EDX-Spektroskopie analysiert (Tabelle 4.5). Die Ergebnisse der Quantifizierung zeigen, dass auch der $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{NH}_2)_4]$ -Überschuss einen starken Einfluss auf den Zinkgehalt des Produkts hat. Bei Reaktion von $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{NH}_2)_4]$

mit GeI_4 im Verhältnis 2:1 wurde kein Zn^{2+} ausgewaschen, das Zn:Ge-Verhältnis beträgt annähernd 2:1. Bei der Reaktion im Verhältnis 1:1 ist hingegen ein Großteil des Zn^{2+} ausgewaschen worden, sodass das Zn:Ge-Verhältnis hier etwa 1:5 beträgt. Bei einem Verhältnis der Edukte von 1,5:1 wurde ein kleiner Teil des Zn^{2+} ausgewaschen, sodass das Zn:Ge-Verhältnis hier etwa 1,3:1 beträgt. Aufgrund dieser Beobachtungen erscheint es sinnvoll, einen leichten $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{NH}_2)_4]$ -Überschuss einzusetzen, um die Lewis-Acidität von GeI_4 abzupuffern, und die ZnGeN_2 -Vorstufe mit Acetonitril zu waschen, um KI vor der Reaktion weitgehend zu entfernen.

Tabelle 4.5: EDXS-Quantifizierung des Zink- und Germaniumgehalts der durch Reaktion nach Abbildung 4.8 erhaltenen Partikel mit variierendem $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{NH}_2)_4]$ -Überschuss. Als Vergleich sind berechnete Werte für ZnGeN_2 angegeben.

EDXS	$\text{K}_2[\text{Zn}(\text{NH}_2)_4]:\text{GeI}_4$	Zn /At.-%	Ge /At.-%	Zn:Ge
Partikel nach Abbildung 4.8	1:1	17	83	1:4,9
Partikel nach Abbildung 4.8	1,5:1	56	44	1,3:1
Partikel nach Abbildung 4.8	2:1	66	34	1,9:1
ZnGeN_2 Ber.		25	25	1:1

Basierend auf diesen Resultaten wurde eine optimierte Syntheseroute entwickelt (Abbildung 4.9). Hierzu wurden 1,5 Äquivalente $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{NH}_2)_4]$ in Acetonitril resuspendiert und mit einem Äquivalent GeI_4 umgesetzt, was anhand der Entfärbung des orangen GeI_4 -Pulvers nachverfolgt werden kann. Nach Rühren für 60 min wurde ein Äquivalent KNH_2 hinzugefügt und für weitere 60 min gerührt. Der Feststoff wurde durch Zentrifugation abgetrennt und mit 15 mL Acetonitril gewaschen, um gebildetes KI größtenteils zu entfernen. Anschließend wurde verbleibendes Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Das erhaltene farblose Pulver wurde in 15 mL $[\text{Bu}_3\text{MeN}][\text{NTf}_2]$ resuspendiert und mit einem Heizmantel für 60 min auf 290 °C erhitzt. Im Laufe der Reaktion nahm die Suspension eine orangegelbe Farbe an. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Suspension mit Acetonitril verdünnt und der Feststoff durch wiederholtes Abzentrifugieren und Resuspendieren in Acetonitril von ionischer Flüssigkeit befreit. Der erhaltene, noch lösemittelfeuchte gelbe Feststoff wurde bei reduziertem Druck getrocknet oder für die Präparation von TEM-Proben in Acetonitril resuspendiert. ZnGeN_2 als Volumenmaterial ist ebenfalls von gelber Farbe, was einen Hinweis auf die Bildung von ZnGeN_2 durch diese Syntheseroute darstellt.^[120,127]

Um die Kondensation der Vorstufe zu ZnGeN_2 nachzuvollziehen, wurde die erhaltene Probe mittels FT-IR-Spektroskopie untersucht. ATR-IR-Spektren der ZnGeN_2 -Vorstufe vor Erhitzen auf 290 °C, der gewaschenen ZnGeN_2 -Partikel sowie von $[\text{Bu}_3\text{MeN}][\text{NTf}_2]$

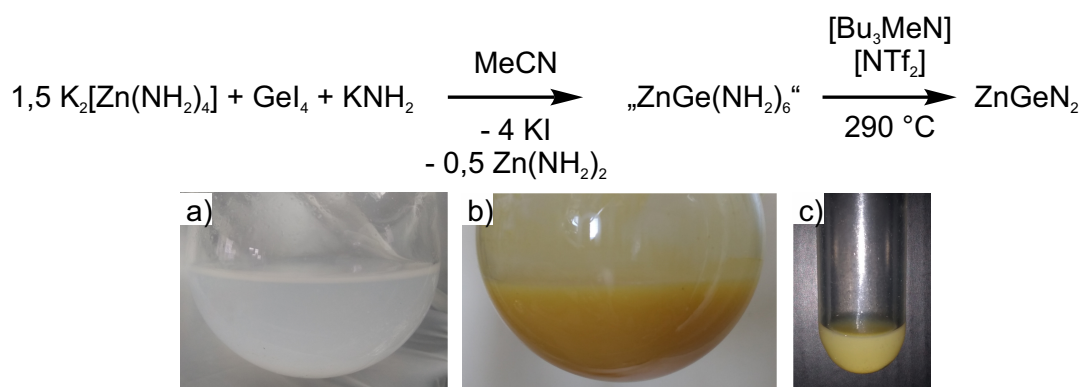


Abbildung 4.9: Finales Syntheschema für ZnGeN_2 -Nanopartikel. a) Durch Reaktion von $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{NH}_2)_4]$ und GeI_4 in Acetonitril erhaltene farblose Suspension. b) ZnGeN_2 -Nanopartikel in Ionischer Flüssigkeit nach erfolgter Reaktion. c) Verdünnte Suspension gewaschener ZnGeN_2 -Nanopartikel in Acetonitril.

als Referenz sind in Abbildung 4.10 dargestellt. Die ZnGeN_2 -Vorstufe zeigt eine sehr breite Absorptionsbande mit Maximum bei 3300 cm^{-1} sowie mehrere starke, verbreiterte Absorptionsbanden bei $2190\text{--}2140 \text{ cm}^{-1}$, $1630\text{--}1180 \text{ cm}^{-1}$, 1020 cm^{-1} und 750 cm^{-1} .

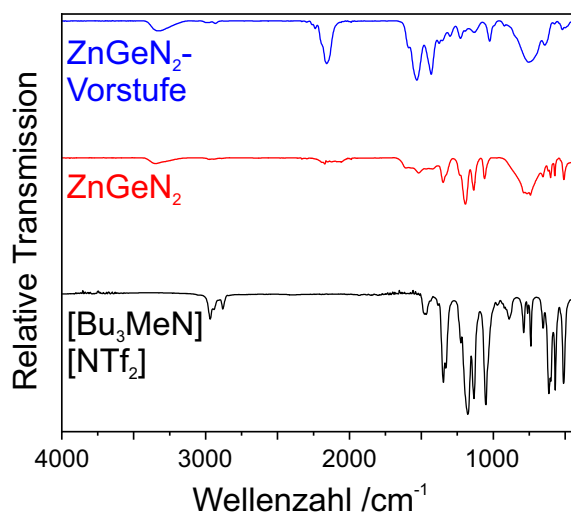


Abbildung 4.10: ATR-IR-Spektren der ZnGeN_2 -Vorstufe, mit Acetonitril gewaschener ZnGeN_2 -Partikel und der verwendeten Ionischen Flüssigkeit $[\text{Bu}_3\text{MeN}][\text{NTf}_2]$.

Die breite Absorptionsbande bei 3300 cm^{-1} kann N-H-Streckschwingungen zugeordnet werden. Die starke Absorptionsbande bei 1540 cm^{-1} ist zudem charakteristisch für NH_2 -Deformationsschwingungen, wie sie beispielsweise auch für $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{NH}_2)_4]$ beobachtet wurden.^[134,136] Die breite Absorptionsbande rund um 750 cm^{-1} liegt im Bereich der für $\text{Ge}(\text{NH})_2$ und Ge_3N_4 -Nanopartikel bereits beobachteten Ge-N-Gitterschwingungen (siehe

Kapitel 3).^[98,99] Zn–N-Gitterschwingungen sind im Bereich $\leq 500\text{ cm}^{-1}$ zu erwarten^[136–138] und liegen damit außerhalb des hier gemessenen Bereiches. Die Absorptionsbande bei $2190\text{--}2140\text{ cm}^{-1}$ liegt im für $\text{C}\equiv\text{N}$ -Streckschwingung charakteristischen Wellenzahlenbereich, ist jedoch gegenüber der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Schwingung von Acetonitril bei 2252 cm^{-1} zu geringeren Wellenzahlen verschoben. Da es sich bei Acetonitril um ein schwach koordinierendes Molekül handelt und die Koordination von Acetonitril an ein Metallzentrum meist zu einer Verschiebung der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Absorptionsbande zu höheren Wellenzahlen führt, ist nicht davon auszugehen, dass die beobachtete Verschiebung durch Koordination von Acetonitril an ein Metallzentrum stammt.^[139] Aufgrund der stark basischen Bedingungen bei Zugabe von $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{NH}_2)_4]$ zu Acetonitril ist denkbar, dass eine basenkatalysierte *Thorpe*-Reaktion erfolgt ist, die zur Dimerisierung von Acetonitril zu 3-Amino-2-butennitril führt.^[140] Diese Reaktion wurde auch bei der Umsetzung von aliphatischen Nitrilen mit Alkalimetallamiden in flüssigem Ammoniak beobachtet.^[141] Die *Thorpe*-Reaktion von Acetonitril unter Basenkatalyse ist schematisch in Abbildung 4.11 dargestellt.

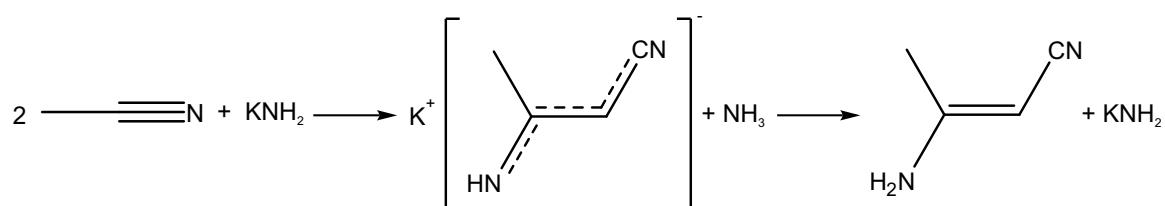


Abbildung 4.11: Reaktionsschema der *Thorpe*-Reaktion von Acetonitril. Unter Basenkatalyse, hier beispielhaft mit KNH_2 , dimerisiert Acetonitril zu 3-Amino-2-butennitril unter Bildung eines anionischen Intermediats.^[142]

Bei Vorliegen von 3-Amino-2-butennitril ist eine $\text{C}\equiv\text{N}$ -Streckschwingung bei 2200 cm^{-1} sowie eine starke Absorption bei 1636 cm^{-1} und 1605 cm^{-1} durch NH_2 -Deformationsschwingungen sowie $\text{C}=\text{C}$ -Streckschwingungen zu erwarten. Die für 3-Amino-2-butennitril erwarteten NH_2 -Streckschwingungen liegen zudem bei 3527 cm^{-1} und 2422 cm^{-1} .^[142] Die Lage dieser Absorptionsbanden stimmt mit den für die ZnGeN_2 -Vorstufe beobachteten jedoch nicht ganz überein. Zusätzlich ist 3-Amino-2-butennitril in Acetonitril löslich und sollte somit im Laufe der Reaktion ausgewaschen werden. Aufgrund der basischen Konditionen bei Verwendung eines $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{NH}_2)_4]$ -Überschusses könnte 3-Amino-2-butennitril jedoch deprotoniert vorliegen. Für das freie 3-Amino-2-butennitril-Anion werden charakteristische Absorptionsbanden für N–H-Streckschwingungen bei 3200 cm^{-1} , eine $\text{C}\equiv\text{N}$ -Streckschwingung bei 2117 cm^{-1} , C–N- und C–C-Streckschwingungen mit teilweisem Doppelbindungscharakter bei 1560 cm^{-1} sowie weitere Deformations- und Streckschwingungen bei $3000\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$, 1521 cm^{-1} , 1506 cm^{-1} , 1470 cm^{-1} , 1370 cm^{-1} , 1280 cm^{-1} und 1178 cm^{-1} erwartet. Der Hauptunterschied in der Molekülstruktur zwischen 3-Amino-2-

butennitril und dessen Anion liegt in der Elektronendelokalisation und den resultierenden Bindungsordnungen. Im Fall von 3-Amino-2-butennitril liegen eine lokalisierte C=C-Doppelbindung und C≡N-Dreifachbindung vor. Durch Deprotonierung des Amins beim Anion entsteht eine resonanzstabilisierte Struktur mit partiellem Doppelbindungscharakter entlang des NCCCN-Rückgrats des Moleküls, der zu einer Angleichung der Bindungslängen und der verbundenen Schwingungsabsorptionen führt.^[142] Im Falle der Koordination des Anions an ein Metallzentrum ist davon auszugehen, dass diese Delokalisation wieder abgeschwächt wird und die resultierenden Schwingungsabsorptionen zwischen denen von 3-Aminobutennitril und dessen Anion liegen. Ein ähnlicher Fall liegt bei der Bildung eines Addukts von 3-Amino-2-butennitril mit einer *Lewis*-Base unter Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen vor und wurde schon bei Addukten mit NH₄F beobachtet, bei der im IR-Spektrum C≡N-Streckschwingungen bei 2180 cm⁻¹ und C=C-Streckschwingungen bei 1588 cm⁻¹ resultieren. Aufgrund der guten Übereinstimmung dieser Absorptionsbanden mit den für die ZnGeN₂-Vorstufe beobachteten Absorptionen liegt die Annahme nahe, dass in der erhaltenen ZnGeN₂-Vorstufe entweder *Lewis*-Säure-Base-Addukte von 3-Amino-2-butennitril mit K₂[Zn(NH₂)₄] oder der gebildeten ZnGeN₂-Vorstufe vorliegt oder ein Komplex mit dem 3-Amino-2-butennitril-Anion als Ligand gebildet wurde. Da Ge(NH)₂ bei Waschen mit Acetonitril in keinem Fall vergleichbare Absorptionsbanden in IR-Spektren zeigte, kann dieses hier als beteiligte *Lewis*-Base ausgeschlossen werden.

FR-IR-Spektren der gewaschenen ZnGeN₂-Partikel zeigen einige Abweichungen von denen der Vorstufe. Die N–H-Streckschwingungen und NH₂-Deformationsschwingungen bei 3300 cm⁻¹ und 1540 cm⁻¹ sind weiterhin erkennbar, in ihrer Intensität jedoch deutlich reduziert im Vergleich zur Vorstufe. Nichtsdestotrotz spricht dies für eine unvollständige Kondensation oder das Vorliegen oberflächlicher NH₂-Gruppen. Die starken Absorptionsbanden, die gebundenem 3-Amino-2-butennitril zugeordnet wurden, sind gegenüber der Vorstufe stark in ihrer Intensität reduziert. Dafür sind im Bereich 1500–500 cm⁻¹ starke Absorptionen sichtbar, die eindeutig den charakteristischen Schwingungen der Ionischen Flüssigkeit [Bu₃MeN][NTf₂] zugeordnet werden können.^[101] Im Vergleich zum IR-Spektrum der Ge₃N₄-Nanopartikel (siehe Abbildung 3.3) sind die Absorptionsbanden der Ionischen Flüssigkeit intensiv, was für einen höheren Gehalt an adsorbierter Ionischer Flüssigkeit auf den ZnGeN₂-Partikeln spricht. Die breite Bande bei 750 cm⁻¹, die Ge–N-Gitterschwingungen zugeordnet wurde, ist im Vergleich zur Vorstufe leicht zu höheren Wellenzahlen 790–740 cm⁻¹ verschoben, in ihrer Breite und Intensität jedoch weitgehend unverändert. Aufgrund des Vergleichs der FT-IR-Spektren lässt sich zumindest eine teilweise Kondensation der ZnGeN₂-Vorstufe vermuten, doch die Bildung von ZnGeN₂ muss durch weitere Untersuchungen abgesichert werden.

Neben FT-IR-Spektroskopie wurden sowohl die ZnGeN₂-Vorstufe als auch die erhaltenen und gewaschenen ZnGeN₂-Partikel mittels Elementaranalyse untersucht (Tabelle 4.6). Als Vergleich sind berechnete Werte für ZnGeN₂ sowie ZnGe(NH)₃ und ZnGe(NH₂)₆ angegeben. Da die genaue Zusammensetzung der ZnGeN₂-Vorstufe nicht bekannt ist, wurden diese als sinnvolle Grenzwerte angesehen. Auffällig ist der hohe Kohlenstoffgehalt der ZnGeN₂-Vorstufe von 21 Gew.-%, der aufgrund der Ergebnisse der FT-IR-Spektroskopie 3-Amino-2-butennitril beziehungsweise dessen Anion zugesprochen wird. Der gegenüber ZnGe(NH₂)₆ und ZnGe(NH)₃ niedrigere Stickstoffgehalt der ZnGeN₂-Vorstufe spricht eher für das Vorliegen eines 3-Amino-2-butennitril-Anions, das in Konkurrenz zur Koordination der Amidgruppen steht und dadurch den Stickstoffgehalt reduziert. Die erhaltenen ZnGeN₂-Partikel hingegen zeigen mit einem Stickstoffgehalt von 16 Gew.-% nur eine geringe Abweichung vom berechneten Wert. Ein Kohlenstoffanteil von 12 Gew.-% und ein Schwefelgehalt von 4 Gew.-% stammt von adsorbierter Ionischer Flüssigkeit, was durch FT-IR-Spektroskopie belegt werden kann. Für [Bu₃MeN][NTf₂] ergibt sich ein S:C-Massenverhältnis von etwa 1:3, weshalb davon auszugehen ist, dass der gesamte Kohlenstoffgehalt von der Ionischen Flüssigkeit stammt. Zieht man die Massenanteile der Ionischen Flüssigkeit basierend auf dem bestimmten Schwefelanteil sowie die Massenanteile von 3-Amino-2-butennitril basierend auf dem verbleibenden Kohlenstoffanteil von Werten der ZnGeN₂-Partikel und nimmt den verbleibenden Rest als Zink und Germanium im Verhältnis 1:1 an, erhält man ein N:Zn/Ge-Verhältnis von 2,3:1. Dieser Wert würde zu unvollständig kondensiertem ZnGeN₂ oder stöchiometrischem ZnGeN₂ mit verbleibenden oberflächlichen Aminfunktionen passen. Aufgrund der vielen Annahmen für diese Berechnung und im Rahmen des experimentellen Fehlers ist das erhaltene Verhältnis jedoch nur als grober Richtwert zu sehen.

Tabelle 4.6: Über Elementaranalyse erhaltene N-, C-, H- und S-Massenanteile der ZnGeN₂-Vorstufe und der ZnGeN₂-Partikel sowie berechnete Erwartungswerte. Zusätzlich sind berechnete Werte für die ZnGeN₂-Partikel abzüglich der Massenanteile von [Bu₃MeN][NTf₂] und 3-Amino-2-butennitril angegeben.

EA		N /Gew.-%	C /Gew.-%	H /Gew.-%	S /Gew.-%	Rest /Gew.-%
ZnGeN ₂ -Vorstufe	Probe	21	21	3	0	55
ZnGe(NH ₂) ₆	Ber.	36	0	5	0	59
ZnGe(NH) ₃	Ber.	31	0	2	0	67
ZnGeN ₂ -Partikel	Probe	16	12	2	4	66
-IL&3-Aminobutennitril		19	0	0	0	81
ZnGeN ₂	Ber.	17	0	0	0	83

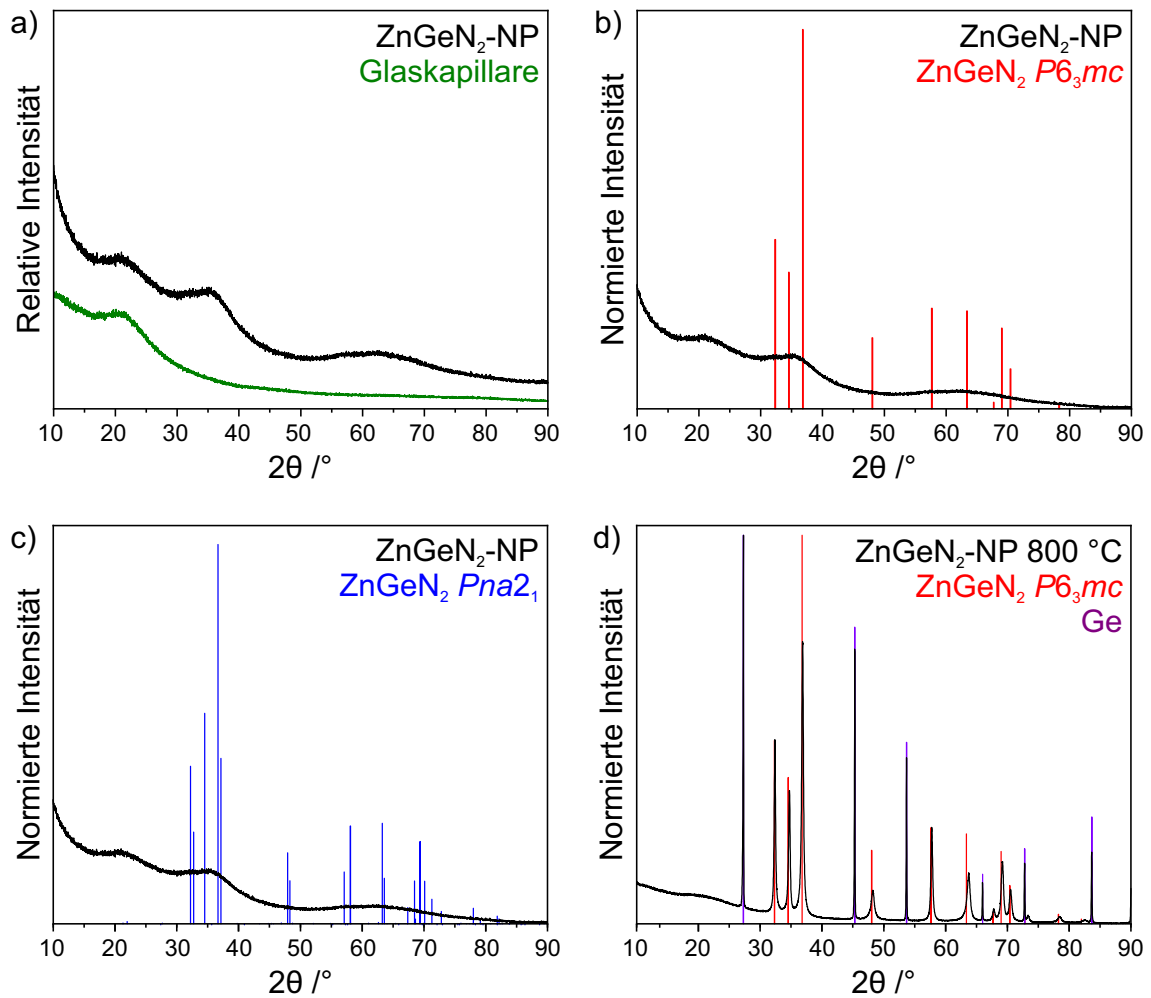


Abbildung 4.12: a-c) Röntgenpulverdiffraktogramme gewaschener ZnGeN₂-Nanopartikel. d) Röntgenpulverdiffraktogramm einer bei 800 °C getemperten ZnGeN₂-Probe (Referenzen: ZnGeN₂ in Raumgruppe $P6_3mc$ ^[127], ZnGeN₂ in Raumgruppe $Pna2_1$ ^[120], Ge in Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ ^[102]).

Um die Bildung von ZnGeN₂ zu belegen, wurden Röntgenpulverdiffraktogramme der gewaschenen ZnGeN₂-Partikel angefertigt. Röntgenpulverdiffraktogramme der ZnGeN₂-Partikel (Abbildung 4.12a-c) zeigen drei breite Reflexe bei 21, 36 und 62° 2θ . Die starke Reflexverbreiterung könnte einerseits durch eine allgemein geringe Kristallinität oder durch eine geringe Partikelgröße bedingt sein. Wie im Fall der Ge₃N₄-Nanopartikel stammt der breite Reflex bei 21° 2θ von der verwendeten Glaskapillare, wie ein Vergleich mit einer leeren Kapillare zeigt (Abbildung 4.12a). Aus Literaturdaten berechnete Reflexprofile von ZnGeN₂ in der orthorhombischen Modifikation (Raumgruppe $Pna2_1$)^[120] (Abbildung 4.12b) und in der hexagonalen Modifikation (Raumgruppe $P6_3mc$)^[127] (Abbildung 4.12c) zeigen eine grobe Übereinstimmung mit den breiten Reflexen bei 36 und 62° 2θ der ZnGeN₂-Probe.

Aufgrund der Reflexbreiten der ZnGeN₂-Nanopartikel und der starken kristallographischen Ähnlichkeit der beiden Referenzen ist eine genaue Zuordnung der vorliegenden kristallographischen Modifikation nicht möglich. Aus diesem Grund wurde ZnGeN₂-Pulver unter Stickstoffatmosphäre bei 800 °C für 1 h getempert und langsam auf Raumtemperatur abgekühlt, um die Probe zu kristallisieren. Ein Pulverdiffraktogramm des erhaltenen Feststoffes ist in Abbildung 4.12d dargestellt. Die scharfen Reflexe der Probe lassen sich ZnGeN₂ in der hexagonalen Modifikation (Raumgruppe $P6_3mc$) sowie Germanium in Diamantstruktur (Raumgruppe $Fd\bar{3}m$) zuordnen. Das Vorliegen von elementarem Germanium deutet auf die Zersetzung von ZnGeN₂-Nanopartikeln in die Elemente hin, die trotz der Verwendung einer Stickstoffatmosphäre zur Gleichgewichtsverschiebung bei diesen Temperaturen eintritt. Eine ähnliche thermische Stabilität wurde auch für mittels Ammonothermalsynthese erhaltenes ZnGeN₂ beobachtet.^[120] Die Bildung der hexagonalen Modifikation von ZnGeN₂ nach Tempern auf 800 °C legt nahe, dass die ZnGeN₂-Partikel bereits vorher in dieser Modifikation vorlagen und aufgrund des Temperns lediglich besser kristallisiert sind. Der Grund für die Bildung der hexagonalen Modifikation kann sowohl eine intrinsische Fehlordnung der Kationen aufgrund der geringen Reaktionstemperatur als auch das Vorliegen von Sauerstoffverunreinigungen sein, das die Kristallstruktur in Richtung von ZnO im Wurtzit-Strukturtyp verschiebt.^[143] Im Sinne der resultierenden Summenformel $Zn_{1+x}Ge_{1-x}(N_{1-x}O_x)_2$ wäre in diesem Fall ein starker Anstieg des Zn:Ge-Verhältnisses zu erwarten, das durch EDX-Spektroskopie untersucht werden kann (siehe Tabelle 4.7).

Zur Bestimmung der Partikelgröße und -beschaffenheit wurden ZnGeN₂-Proben im STEM analysiert. Eine Übersichtsaufnahme der Partikel (Abbildung 4.13a) zeigt das Vorliegen leicht agglomerierter Nanopartikel mit einer Größe ≤ 10 nm. Eine logarithmische Auftragung der Partikelgrößenverteilung aus der Auszählung von über 100 ZnGeN₂-Nanopartikeln ergibt eine Partikelgröße von $3,7 \pm 0,6$ nm (Abbildung 4.13b). Die Partikelgrößenverteilung folgt einer logarithmischen Normalverteilung, wie es für eine Flüssigphasensynthese von Nanopartikeln zu erwarten ist.^[109–111]

Die Zusammensetzung der ZnGeN₂-Nanopartikel wurde auch mittels EDX-Spektroskopie untersucht. In Abbildung 4.14 sind ein HAADF-Bild eines ZnGeN₂-Partikelhaufens sowie Elementverteilungskarten von Zink, Germanium und Stickstoff anhand der jeweiligen K_α -Röntgenlinien dargestellt. Die Intensität der Zink-, Germanium- und Stickstofflinien in den Elementverteilungskarten korrelieren sowohl miteinander als auch mit der Intensitätsverteilung des HAADF-Bildes. Dies zeigt, dass kein Gemenge von Partikeln verschiedener chemischer Zusammensetzung vorliegt und das Zn:Ge:N-Verhältnis im beobachteten Bereich keinen starken Schwankungen unterliegt.

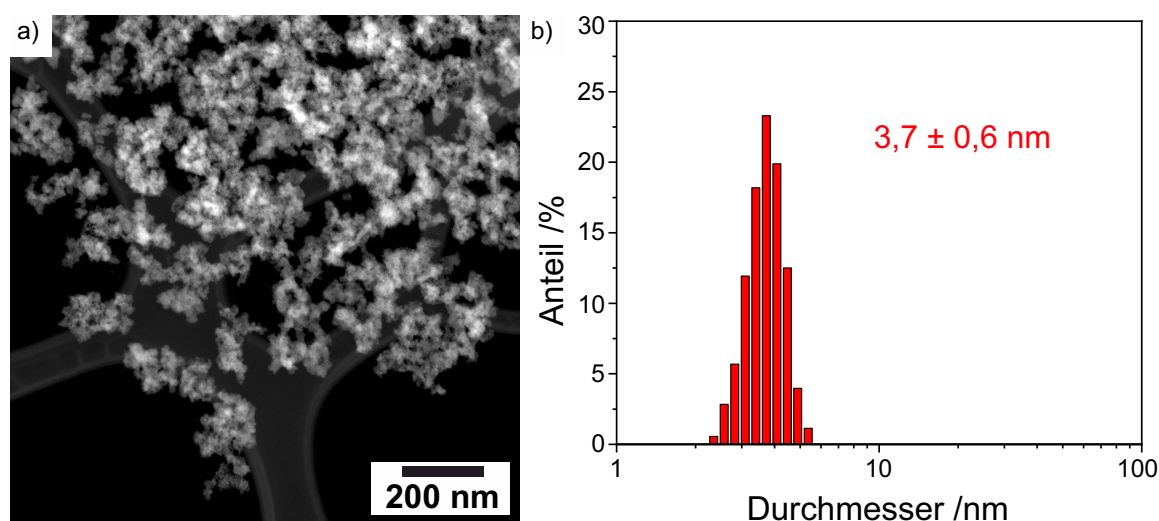


Abbildung 4.13: a) HAADF-STEM-Übersichtsbild sowie b) Partikelgrößenverteilung der ZnGeN_2 -Nanopartikel.

EDXS-Analysen der ZnGeN_2 -Nanopartikel wurden zusätzlich mittels der *Cliff-Lorimer*-Methode quantifiziert.^[78] Die Ergebnisse einer repräsentativen Quantifizierung (Tabelle 4.7) zeigen, dass die untersuchten Partikel zu etwa gleichen Teilen aus Zink und Germanium mit Stoffmengenanteilen von 21 respektive $20 \pm 2 \%$ und Stickstoff mit einem Stoffmengenanteil von $39 \pm 2 \%$ zusammengesetzt sind. Das resultierende Zn:Ge:N-Verhältnis beträgt 1:1:1,9 und entspricht im Rahmen des experimentellen Fehlers dem für stöchiometrisches ZnGeN_2 erwarteten Verhältnis. Außerdem finden sich wenige Atomprozent Iod sowie ein signifikanter Anteil Schwefel und Fluor in den Partikeln. Der quantifizierte Kaliumanteil betrug $\leq 1 \%$, sodass das Vorliegen von KI in der Probe ausgeschlossen werden kann. Der erhöhte Schwefel- und Fluorgehalt stammt von der eingesetzten Ionischen Flüssigkeit $[\text{Bu}_3\text{MeN}][\text{NTf}_2]$, deren Vorliegen in den gewaschenen ZnGeN_2 -Nanopartikeln bereits mittels FT-IR-Spektroskopie (siehe Abbildung 4.10) und Elementaranalyse (siehe Tabelle 4.6) belegt wurde. Eine Bestimmung des Sauerstoffgehalts der Partikel mittels EDXS ist nicht aussagekräftig für das Vorliegen von Oxidverunreinigungen der Partikel, da sowohl das $[\text{NTf}_2]$ -Anion als auch der verwendete Kohlenstofffilm einen Sauerstoff-

Tabelle 4.7: EDXS-Quantifizierung des Zn-, Ge-, N-, I-, S- und F-Gehalts von ZnGeN_2 -Nanopartikeln im Vergleich zu berechneten Werten für ZnGeN_2 . Die Quantifizierung erfolgte für alle Elemente außer Iod anhand der K_α -Linie.

EDXS	Zn /At.-%	Ge /At.-%	N /At.-%	I /At.-%	S /At.-%	F /At.-%
ZnGeN_2 -NP	21	20	39	1	8	11
ZnGeN_2 Ber.	25	25	50	0	0	0

gehalt aufweisen. Sauerstoffverunreinigungen der Partikel würden zur Bildung eines Oxidnitrids der Summenformel $\text{Zn}_{1+x}\text{Ge}_{1-x}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)_2$ führen und sollten im Hinblick der möglichen Ausbildung der Wurtzitstruktur von ZnGeN₂ aufgrund eines Oxidanteils diskutiert werden.^[143] Da sich hierbei das Zn:Ge-Verhältnis signifikant ändert, kann dieses als Maßstab für den Gehalt an Oxidverunreinigungen der Probe dienen. Das bestimmte Zn:Ge-Verhältnis der Partikel beträgt 1,05:1, was im Rahmen des experimentellen und analytischen Fehlers dem für ZnGeN₂ erwarteten Verhältnis von 1:1 entspricht. Somit ist von minimaler Oxidverunreinigung der Partikel auszugehen.

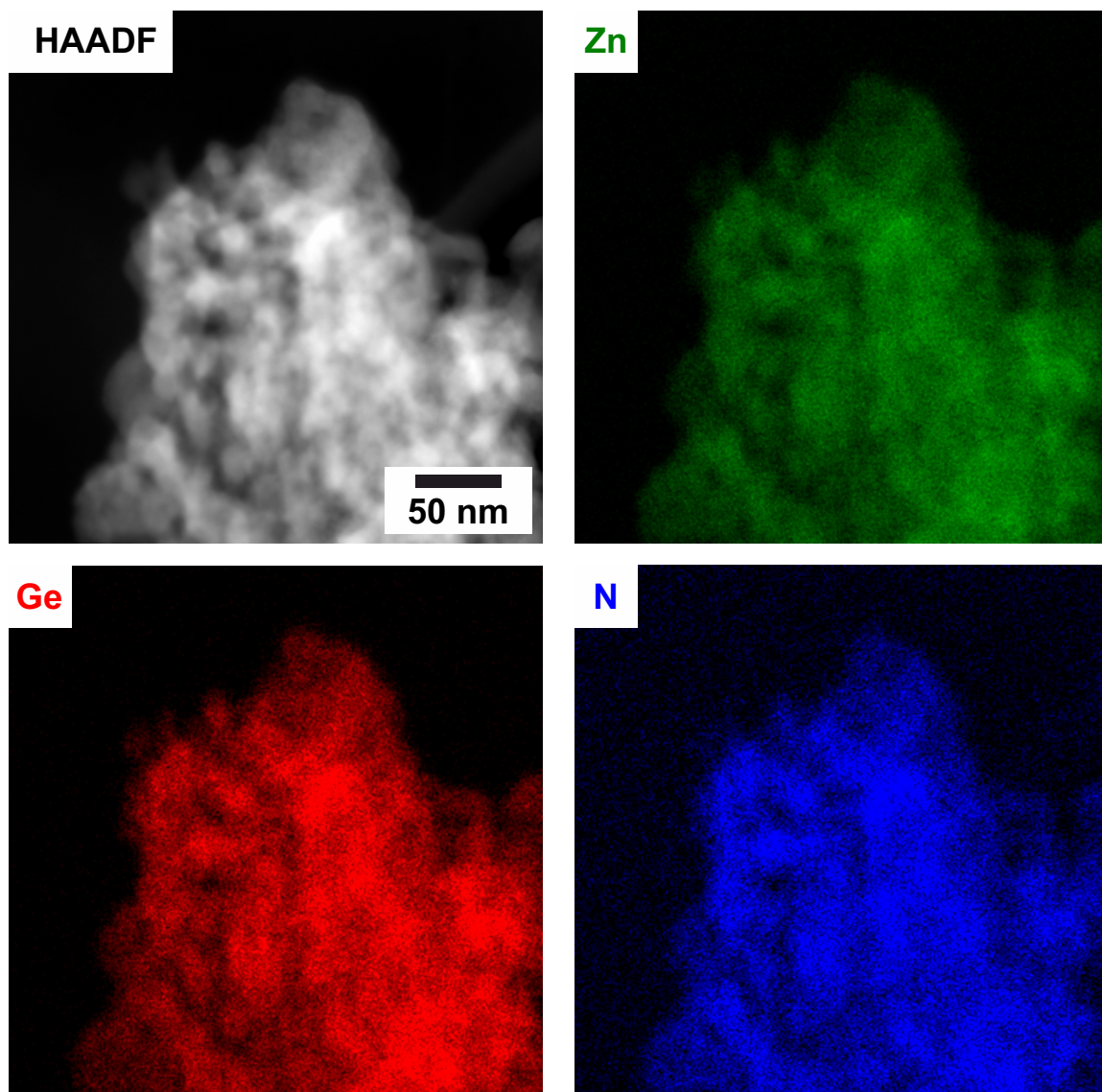


Abbildung 4.14: STEM-HAADF-Bild und EDXS-Elementverteilungskarten nanoskaliger ZnGeN₂-Partikel anhand von Zn- K_α -, Ge- K_α - und N- K_α -Linien.

Ergänzend zur XRD-Analyse wurden zur Untersuchung der Kristallinität der ZnGeN_2 -Nanopartikel HRTEM-Bilder aufgenommen. Ein HRTEM-Übersichtsbild eines Nanopartikelhaufens (Abbildung 4.15a) zeigt das Vorliegen kristalliner Partikel anhand sichtbarer Netzebenen. Eine Ausmessung der Netzebenenabstände ergibt einen Wert von $2,8 \text{ \AA}$, beispielhaft für ein Partikel in Abbildung 4.15b gezeigt. Die Fouriertransformation dieses Partikels (Abbildung 4.15c) zeigt gute Übereinstimmung mit hexagonalem ZnGeN_2 (Raumgruppe $P6_3mc$)^[127] in der $[101]$ -Zonenachse, wie durch einen Vergleich mit aus Literaturdaten berechneten Reflexpositionen erkennbar ist. Der in Abbildung 4.15b bestimmte Netzebenenabstand von $2,8 \text{ \AA}$ lässt sich dem Gitterabstand $d_{100} = 2,765 \text{ \AA}$ von hexagonalem ZnGeN_2 zuordnen.^[127] Die mittels HRTEM bestimmte hexagonale Modifikation der ZnGeN_2 -Nanopartikel stimmt somit mit der per Pulverdiffraktometrie für eine bei 800°C getemperten Probe bestimmten Kristallstruktur (siehe Abbildung 4.12) überein.

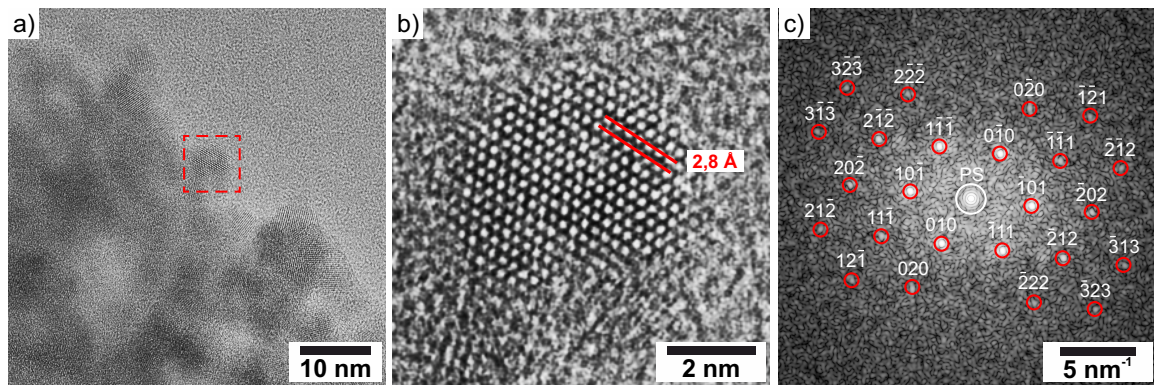


Abbildung 4.15: a) HRTEM-Übersichtsbild kristalliner ZnGeN_2 -Nanopartikel. b) Vergrößerung des in (a) markierten Partikels mit Netzebenenabstand $2,8 \text{ \AA}$. c) Fourier-Transformierte des Partikels in (b) mit markierten Reflexpositionen von hexagonalem ZnGeN_2 ^[127] in der $[101]$ -Zonenachse. PS bezeichnet den ungebeugten Primärstrahl.

Im Anschluss an die Charakterisierung der ZnGeN_2 -Nanopartikel wurden deren optische Eigenschaften untersucht. UV-Vis-Spektren der ZnGeN_2 -Nanopartikel (Abbildung 4.16a) zeigen eine starke Absorptionskante im Bereich $375\text{--}550 \text{ nm}$. Ein $Tauc$ -Plot $(F(R)h\nu)^2$ der spektroskopischen Daten (Abbildung 4.16b) zeigt einen linearen Bereich, über den eine direkte Bandlücke von $3,2 \text{ eV}$ bestimmt wurde. Für hexagonales ZnGeN_2 als Volumenmaterial wird in der Literatur eine direkte Bandlücke von $2,7 \text{ eV}$ angegeben.^[127] Wie bereits in Kapitel 3 diskutiert, kommt es bei Nanopartikeln in einem Größenbereich $\leq 10 \text{ nm}$ durch Quanteneffekte zu einer größenabhängigen Aufweitung der Bandlücke. Im Fall der ZnGeN_2 -Nanopartikel entspricht dies einer Vergrößerung der Bandlücke um $0,5 \text{ eV}$ gegenüber der für das Volumenmaterial bestimmten Bandlücke, was geringfügig höher als die

für Ge₃N₄-Nanopartikel bestimmte Bandlückenvergrößerung von 0,4 eV ist. Dies korreliert mit der geringeren Partikelgröße von $3,7 \pm 0,6$ nm der ZnGeN₂-Nanopartikel gegenüber $4,7 \pm 1,2$ nm der Ge₃N₄-Nanopartikel, die zu einer stärkeren Bandlückenaufweitung durch größenabhängige Quanteneffekte führt.

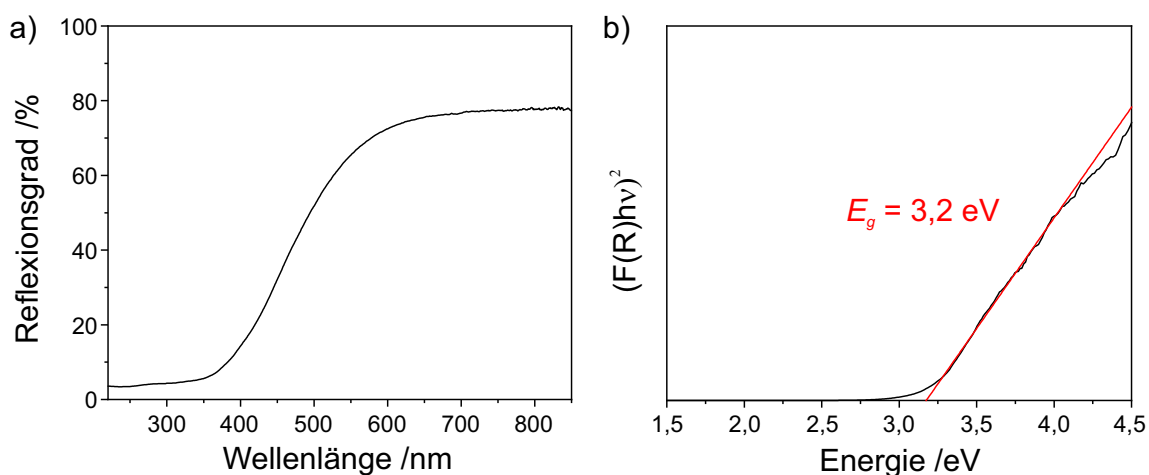


Abbildung 4.16: a) UV-Vis-Spektrum der ZnGeN₂-Nanopartikel sowie (b) Tauc-Plot der Messung. Durch eine an den linearen Bereich des Tauc-Plots angepasste Gerade wurde eine direkte Bandlücke $E_g = 3,2$ eV bestimmt.

Zusätzlich zur Bestimmung der optischen Absorption wurden die Photolumineszenzeigenschaften der ZnGeN₂-Nanopartikel untersucht (Abbildung 4.17). Das Emissionsmaximum liegt bei 565 nm, was einer gelbgrünen Emission entspricht. In der Literatur findet sich ein weiterer Bereich experimentell bestimmter Emissionsmaxima für ZnGeN₂. So wurden bereits Nahkantenemissionen im Bereich 340–375 nm^[44,144] sowie Defektemissionen im Bereich 440–760 nm^[123,144–146] gemessen. Unter Bandanregung wurden Emissionsmaxima auch bei etwa 575 nm^[146] und bei 605 nm^[145] beobachtet und einer Defektemission zugeschrieben. Aufgrund der starken Rotverschiebung der Emission gegenüber der Bandlücke sowie der für kleine Nanopartikel anzunehmenden hohen Defektdichte ist auch hier von einer solchen Defektemission auszugehen. Das Anregungsspektrum zeigt zwei Maxima, ein globales bei 510 nm und ein lokales bei 370 nm. Aufgrund der energetischen Lagen wurde das globale Anregungsmaximum bei 510 nm einer direkten Anregung in die Defektzustände zugeordnet und das lokale Anregungsmaximum bei 370 nm der Bandanregung, die etwa um den Faktor 5 weniger intensiv ist. Bei Bandanregung scheinen daher strahlungslose Relaxationsprozesse häufiger stattzufinden als es bei direkter Anregung in die Defektzustände der Fall ist. Eine ähnliche Beobachtung wurde auch im Fall der Ge₃N₄-Nanopartikel gemacht (siehe Kapitel 3). Dieser Effekt ist ebenfalls für Quantenpunkte bekannt, die nicht durch eine Schale stabilisiert sind, und wird hauptsächlich auf Exzitonen-Rekombination an

Oberflächendefekten zurückgeführt.^[147–149] So wurde im Fall von CdSe-Quantenpunkten durch Aufbringen einer ZnS-Schale die Emissionswellenlänge um 50–150 nm blauverschoben und die Emissionsintensität um mehr als eine Größenordnung erhöht.^[113] Für die direkte Anregung in die Defektzustände bei 510 nm und Emission bei 565 nm wurde eine Quantenausbeute von $6 \pm 2\%$ und für die Bandanregung bei 370 nm mit Emission bei 565 nm eine Quantenausbeute von 1 % bestimmt, womit letztere außerhalb des verlässlichen Messbereichs liegt. Die Quantenausbeute der Defektanregung ist geringer als die für Ge_3N_4 -Nanopartikel bestimmte Quantenausbeute. Dies kann durch Gitterdefekte bedingt sein, die vermehrt zu strahlungsloser Relaxation führen^[147], oder durch Vorliegen funktioneller Gruppen mit hochenergetischen Schwingungen wie beispielsweise Amidgruppen, die ebenfalls zu strahlungsloser Relaxation des elektronisch angeregten Zustands führen können. Im Fall der ZnGeN_2 -Nanopartikel könnte sowohl eine hohe Defektdichte als auch das Vorliegen von Amidgruppen, die in IR-Spektren (siehe Abbildung 4.10) noch eine schwach vorhandene Schwingungsbande zeigen, ein Grund für die geringere Quantenausbeute sein. Demzufolge sollte in Zukunft die Synthese optimiert werden, um eine vollständige Kondensation und eine geringere Defektdichte der ZnGeN_2 -Nanopartikel zu erreichen. Um die Lumineszenzintensität und Quantenausbeute der ZnGeN_2 -Partikel zu erhöhen ist die Synthese von Kern-Schale-Partikeln mit ZnGeN_2 -Nanopartikeln als Kern und einem kristallographisch kompatiblen Schalenmaterial mit größerer Bandlücke als ZnGeN_2 vielversprechend. Im Fall von Quantenpunkten ist durch dieses Konzept eine Steigerung der Quantenausbeute des Kerns um etwa eine Größenordnung möglich.^[113,148,149]

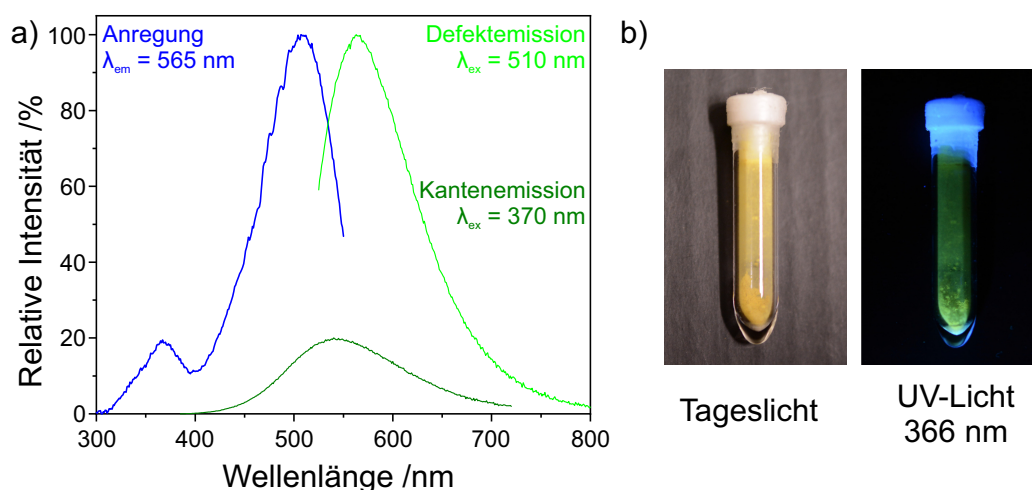


Abbildung 4.17: a) Anregungs- und Emissionsspektren der ZnGeN_2 -Nanopartikel bei Bandanregung ($\lambda_{ex} = 370$ nm) sowie Defektanregung ($\lambda_{ex} = 510$ nm). Das Emissionsmaximum liegt bei $\lambda_{em} = 565$ nm. b) ZnGeN_2 -Nanopartikel unter Tageslicht und deren gelbgrüne Fluoreszenz unter UV-Anregung.

4.3 Zusammenfassung

Die Darstellung ternärer Metallnitrid-Nanopartikel ist eine besondere Herausforderung, da zusätzlich zu den bereits beschriebenen allgemeinen Problemen der Synthese von Metallnitrid-Nanopartikel die Bildung binärer Metallnitride oft bevorzugt stattfindet und durch eine entsprechende Reaktionsführung verhindert werden muss.

Ausgehend von der in Kapitel 3 entwickelten Syntheseroute für Ge₃N₄-Nanopartikel wurde eine Synthesemethode für ZnGeN₂-Nanopartikel konzipiert. Syntheseansätze, bei denen GeI₄ mit Zn(NH₂)₂ oder K₂[Zn(NH₂)₄] im Verhältnis 1:1 umgesetzt und der erhaltene Feststoff bei 290 °C in der Ionischen Flüssigkeit [Bu₃MeN][NTf₂] zersetzt wurde, führten zur Bildung von Ge₃N₄ oder ZnGeN₂ mit signifikant verringertem Zinkanteil. Dies wurde auf die starke Lewis-Acidität von GeI₄ und die Bildung von Zinkiodidspezies durch Gleichgewichtsreaktionen mit gebildetem KI zurückgeführt. Durch Verwendung eines Überschusses an K₂[Zn(NH₂)₄] konnte die starke Lewis-Acidität von GeI₄ abgepuffert und die Bildung separater Metallamide verhindert werden. Zusätzliche Waschschrte der erhaltenen Zn-GeN₂-Vorstufe mit Acetonitril reduzieren den KI-Gehalt und verhindern ein Auswaschen von Zn²⁺. Durch schnelles Erhitzen der gewaschenen und in Ionischer Flüssigkeit resuspendierten ZnGeN₂-Vorstufe auf 290 °C und anschließende Separation und Aufreinigung konnten nanokristalline ZnGeN₂-Partikel erhalten werden. Durch Arbeiten unter strikten Inertbedingungen und Vermeidung von protischen, sauerstoffhaltigen Lösungsmitteln konnte eine Hydrolyse während der Synthese, Aufarbeitung und Analyse der Partikel vermieden werden. Auf diese Weise konnten erstmalig ZnGeN₂-Nanopartikel in einer Flüssigphasensynthese hergestellt und die bisher begrenzte Methodik zur Darstellung ternärer Metallnitrid-Nanopartikel erweitert werden.

EA- und EDXS-Analysen weisen auf die Bildung von stöchiometrischem ZnGeN₂ hin. XRD- sowie HRTEM-Aufnahmen der Partikel und deren Fouriertransformation belegen das Vorliegen nanokristalliner Partikel in der hexagonalen ZnGeN₂-Modifikation.^[127] Die erhaltenen ZnGeN₂-Nanopartikel weisen eine geringe Partikelgröße von 3,7 ± 0,6 nm auf. Die Partikeloberfläche ist von verbleibender Ionischer Flüssigkeit abgesättigt, wie mittels IR-Spektroskopie, Elementaranalyse und EDX-Spektroskopie bestätigt werden konnte. Die erhaltenen ZnGeN₂-Nanopartikel zeigen eine intensive Absorption im Bereich 375–550 nm in UV-Vis-Spektren. Eine mittels *Tauc*-Plot bestimmte direkte optische Bandlücke der Nanopartikel beträgt 3,2 eV, was einer partikelgrößenbedingten Verbreiterung der Bandlücke von 0,5 eV gegenüber dem Volumenmaterial mit einer Bandlücke von 2,7 eV entspricht.^[127] Unter Anregung mit UV- oder blauem Licht zeigen die ZnGeN₂-Nanopartikel eine gelbgrüne Defektfluoreszenz. Für die direkte Anregung der Defektfluoreszenz konnte eine

Quantenausbeute von $6 \pm 2\%$ bestimmt werden. Diese ist geringer als die für Ge_3N_4 -Nanopartikel bestimmte Quantenausbeute von $14 \pm 3\%$, liegt aber in der Größenordnung wie sie für nicht stabilisierte Quantenpunkte berichtet wurden.^[150] Für die Verbesserung der Lumineszenzeigenschaften der ZnGeN_2 -Nanopartikel ist die Synthese von Kern-Schale-Partikeln vielversprechend, da diese auch im Fall von Quantenpunkten zur Erhöhung der Lumineszenzintensität und Quantenausbeute von etwa einer Größenordnung geführt haben.^[113,151]

5 | AlN-Nanopartikel

5.1 Stand der Literatur

In der Reihe der III-V-Halbleiter handelt es sich bei AlN insofern um einen Außenseiter, als es mit einer Bandlücke von $\geq 6,0 \text{ eV}$ ^[152–154] eher einen Isolator als einen Halbleiter darstellt. Gerade wegen seiner großen Bandlücke könnte es jedoch für diverse Anwendungen interessant sein, beispielsweise als UV-LED.^[45] Trotz seiner Eigenschaft als elektrischer Isolator besitzt AlN eine hohe Wärmeleitfähigkeit, vergleichbar mit der von Kupfer.^[155] Zusammen mit einem geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten machen diese Eigenschaften AlN vielversprechend für die Nutzung in mikroelektronischen Geräten wie Feldeffekttransistoren und LEDs. Zusätzlich kann AlN, abhängig von der kristallographischen Modifikation, piezoelektrische und pyroelektrische Effekte sowie nichtlineare optische Effekte aufweisen.^[156]

AlN ist in zwei verschiedenen kristallographischen Modifikationen bekannt, der unter Normalbedingung thermodynamisch stabileren Wurtzit-Struktur (Raumgruppe $P6_3mc$) sowie einer Hochdruckmodifikation im Kochsalz-Strukturtyp (Raumgruppe $Fm\bar{3}m$).^[157,158] AlN ist damit isotyp zu den anderen III-V-Halbleitern GaN und InN.^[159]

Die erstmalige Synthese von AlN erfolgte schon 1862 durch Nitridierung einer glühenden Aluminiumschmelze mit Stickstoffgas.^[160] Aufgrund der Oberflächenpassivierung des Aluminiums durch AlN, analog der Bildung einer passivierenden Al_2O_3 -Schicht auf Aluminium bei Luftkontakt, sind jedoch sehr hohe Temperaturen $> 1000^\circ\text{C}$ notwendig, um eine vollständige Umsetzung zu AlN zu erreichen.^[161] Die erfolgreiche Synthese von AlN unter diesen Bedingungen belegt gleichzeitig auch die höhere thermische Stabilität von AlN im Vergleich zu Ge_3N_4 und ZnGeN_2 , die unter diesen Bedingungen bereits wieder in die Elemente zerfallen.^[86,120] Durch direkte Umsetzung von Aluminium(III)-halogeniden AlX_3 oder auf ähnlichem Wege erhaltenen Ammoniakaten wie $\text{AlX}_3 \cdot \text{NH}_3$ oder $\text{AlMe}_3 \cdot \text{NH}_3$ im Ammoniakstrom wurden niedrigere Reaktionstemperaturen von $\geq 700^\circ\text{C}$ erreicht.^[161–163] Versuche zur Darstellung von $\text{Al}(\text{NH}_2)_3$ aus AlX_3 als Vorstufe für die AlN-Synthese zeigten, dass dieses nur bei Temperaturen $\leq -30^\circ\text{C}$ stabil ist und bei Erwärmen auf Raumtem-

peratur unter Ammoniakabgabe kondensiert.^[164,165] Das bei Raumtemperatur erhaltene Kondensationsprodukt hat die Zusammensetzung $\text{Al}(\text{NH}_2)\text{NH}$ und ist vermutlich polymerer Natur. Durch Verwendung von $\text{Al}(\text{NH}_2)\text{NH}$ als Vorstufe konnte kristallines AlN bereits bei 600 °C erhalten werden.^[165] Weitere etablierte Synthesemethoden sind die Ammonothermalsynthese für die Darstellung von AlN-Einkristallen^[166] sowie die Gasphasenepitaxie und die Chemische Gasphasenabscheidung für AlN-Dünnschichten.^[167,168]

Auch für AlN-Nanostrukturen sind bereits einige Synthesemethoden bekannt. So konnte durch Injektion von Aluminiumpulver in ein N_2/NH_3 -Plasma ein Gemisch von AlN und Aluminium-Nanopartikeln mit bis zu 90 Gew.-% AlN-Anteil dargestellt werden.^[169] Durch Einsatz eines Filters wurden größere Aluminiumpartikel abgetrennt und AlN-Nanopartikel im Größenbereich 20–40 nm erhalten. Durch Reaktion von Aluminium-Nanopartikeln mit Ammoniak bei 1000 °C konnten AlN-Nanohohlkugeln mit Partikeldurchmessern von 20–200 nm erhalten werden, wobei wahrscheinlich ein *Kirkendall*-Prozess für die Bildung der Hohlkugeln verantwortlich ist.^[170,171] Kristalline AlN-Nanopartikel mit einer Partikelgröße von etwa 32 nm konnten außerdem durch Ammonothermalsynthese von Aluminium mit NH_4Cl als Mineralisator bei 450 °C dargestellt werden.^[172] Aufgrund der eingesetzten hohen Temperaturen ist bei diesen Syntheserouten jedoch mit breiten Partikelgrößenverteilungen zu rechnen.

Die bisher synthetisierten Ge_3N_4 - und ZnGeN_2 -Nanopartikel zeigen nur eine geringe Photolumineszenz-Quantenausbeute aufgrund hoher Defektdichten. Frühe Quantenpunkte zeigten ähnlich niedrige Quantenausbeuten aufgrund von Oberflächendefekten, die zu strahlungsloser Relaxation durch Bindung der Elektron-Loch-Paare führen.^[147] Die Quantenausbeute der Quantenpunkte konnte verbessert werden, indem die Oberfläche durch kovalent gebundene organische Moleküle bedeckt wurde.^[114,173] Eine noch höhere Steigerung der Quantenausbeute resultierte aus Kern-Schale-Partikeln, bei denen ein Quantenpunkt den Kern und ein Halbleiter mit höherer Bandlücke als der des Quantenpunktes die Schale darstellt.^[113,114] AlN stellt einen guten Kandidaten als Schalenmaterial für Ge_3N_4 - und ZnGeN_2 -Nanopartikel dar, da es erstens eine größere Bandlücke als diese besitzt und zweitens chemisch und kristallographisch mit beiden kompatibel sein sollte.

Aus diesen Gründen sollte die Synthese von AlN-Nanopartikeln unter ähnlichen Bedingungen durchgeführt werden, wie sie für GaN-Nanopartikel^[41] und Ge_3N_4 -Nanopartikel (siehe Kapitel 3) bereits entwickelt und erfolgreich umgesetzt wurden. Vorarbeiten zu diesem Thema wurden von *Dr. Hannah Gaiser* durchgeführt. Durch eine der GaN-Nanopartikelsynthese analogen Reaktionsführung wurden ausgehend von AlCl_3 AlN-Nanopartikel erhalten, die unter UV-Anregung blaue Fluoreszenz zeigen.

5.2 Synthese und Charakterisierung

In einem ersten Ansatz wurde die AlN-Synthese von *Gaiser et al.* reproduziert. Die Synthese erfolgte analog zur Synthesevorschrift für GaN-Nanopartikeln, geringfügig modifiziert aufgrund der Erkenntnisse aus der Ge_3N_4 -Nanopartikelsynthese (siehe Kapitel 3).^[41] Das entsprechende Syntheschema ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Hierfür wurde AlCl_3 bei $-33\text{ }^\circ\text{C}$ ammonolysiert und entstandenes NH_4Cl durch stöchiometrische Zugabe von KNH_2 unter Bildung von KCl neutralisiert. Nach Entfernen des Ammoniaks durch Erwärmen auf Raumtemperatur wurde ein farbloses Pulver erhalten, das in $[\text{Bu}_3\text{MeN}][\text{NTf}_2]$ resuspendiert und mittels eines Heizmantels für 60 min auf $290\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt wurde. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die Partikel durch Verdünnen der Suspension mit Acetonitril und anschließender Zentrifugation abgetrennt. Durch Waschen mit Methanol und Acetonitril wurden gebildetes KCl sowie verbleibende Ionische Flüssigkeit vom Produkt entfernt.

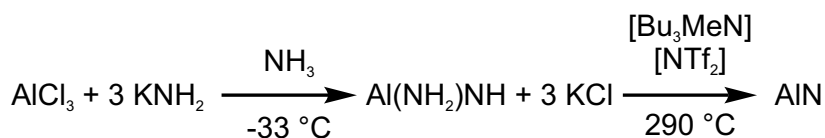


Abbildung 5.1: Syntheschema für AlN-Nanopartikeln durch Ammonolyse von AlCl_3 und anschließende thermische Zersetzung in Ionischer Flüssigkeit.

Um die Kondensation von $\text{Al}(\text{NH}_2)\text{NH}$ zu AlN zu belegen, wurden ATR-IR-Spektren der erhaltenen AlN-Partikel aufgenommen (Abbildung 5.2). ATR-IR-Spektren der AlN-Partikel zeigen eine starke Absorptionsbande bei 525 cm^{-1} mit einer Schulter bei 855 cm^{-1} . Eine breite Absorptionsbande im Bereich $3700\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ sowie Banden bei 2945 cm^{-1} , 2845 cm^{-1} und 1075 cm^{-1} lassen sich den O–H-, C–H- und C–O-Schwingungen von Methanol zuordnen, wie durch Vergleich mit einer Methanolreferenz gezeigt wird. Aufgrund der starken Lewis-Acidität von Al^{3+} und der starken Basizität von N^{3-} ist von einer Hydrolyse der Partikel durch das zum Waschen eingesetzte Methanol auszugehen. Laut Literaturangaben sind Al–N-Gitterschwingungen im Bereich $915\text{--}660\text{ cm}^{-1}$ und Al–O-Gitterschwingungen im Bereich $900\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ zu erwarten.^[162,165,174–177] Aufgrund des Überlapps der erwarteten Schwingungsabsorptionen für Al–N und Al–O ist eine eindeutige Zuweisung nicht möglich. Die Lage der beobachteten Absorptionsbande der AlN-Partikel bei niedrigen Wellenzahlen deutet jedoch auf eine Hydrolyse der Partikel hin.

Aufgrund der vermuteten Hydrolyse durch Verwendung von Methanol beim Auswaschen von KCl wurde eine Syntheseroute analog der Ge_3N_4 -Nanopartikelsynthese (siehe Kapitel 3) eingesetzt. Durch Verwendung von AlI_3 anstelle von AlCl_3 kann die Bildung von KCl

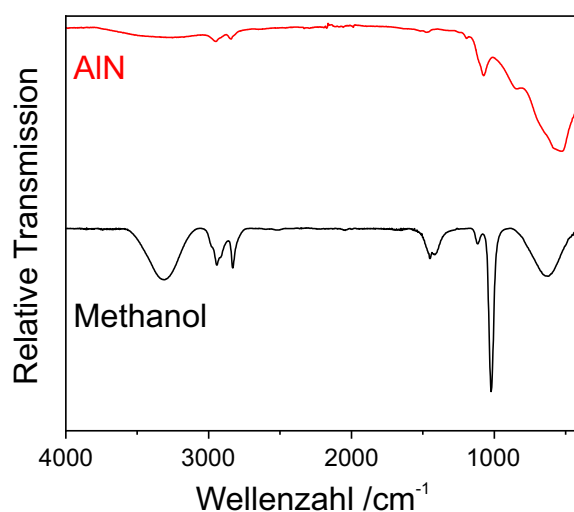


Abbildung 5.2: ATR-IR-Spektren der nach Abbildung 5.1 hergestellten AlN-Partikel sowie Methanol als Referenz.

und damit die Notwendigkeit der Verwendung von Methanol vermieden werden, da stattdessen gebildetes KI auch in Acetonitril löslich ist. Die entsprechende Syntheseroute ist in Abbildung 5.3 dargestellt. Hierfür wurde AlI_3 bei $-33\text{ }^\circ\text{C}$ in flüssigem Ammoniak gelöst und mit einem zehnpromzentigen Überschuss an KNH_2 umgesetzt, wobei sich eine farblose Suspension bildete. Die Suspension wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und der erhaltene farblose Feststoff in $[\text{Bu}_3\text{MeN}][\text{NTf}_2]$ resuspendiert. Die Suspension wurde für 60 min auf $290\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt, wobei ab etwa $220\text{ }^\circ\text{C}$ Gasentwicklung zu beobachten war. Die auf Raumtemperatur abgekühlte Suspension wurde mit Acetonitril verdünnt und der Feststoff durch wiederholtes Abzentrifugieren und Resuspendieren in Acetonitril von Ionischer Flüssigkeit und KI befreit. Nach Trocknen unter reduziertem Druck wurde ein farbloses Pulver erhalten.

Kommerziell erhältliches AlI_3 ist meist von gelbbrauner Farbe, was entweder durch oberflächliche Hydrolyse oder durch Vorliegen von Iod oder Polyiodiden verursacht sein kann. Aufgrund der Brisanz von NI_3 , das bei der Reaktion von Iod mit Ammoniak entsteht, sollte die Verwendung potentiell iodhaltiger Edukte für die Ammonolyse vermieden oder mit entsprechenden Schutzmaßnahmen (Überdruckventil, Sprengschutz) durchgeführt werden. Eigene AlI_3 -Synthesen durch Refluxieren der Elemente in Acetonitril oder Toluol^[178] ergaben ein gelbes Pulver, das auch durch Vakuumsublimation nicht weiter aufgereinigt werden konnte. Eine Elementaranalyse der AlI_3 -Präparate zeigte einen Kohlenstoffanteil von 0 %, weshalb eine Verfärbung aufgrund organischer Rückstände ausgeschlossen werden kann. Die Verfärbung stammt möglicherweise von gebildeten Polyiodiden. Reines, farbloses AlI_3 konnte schließlich durch direkte Umsetzung von Aluminium mit Iod bei etwa $300\text{ }^\circ\text{C}$ und

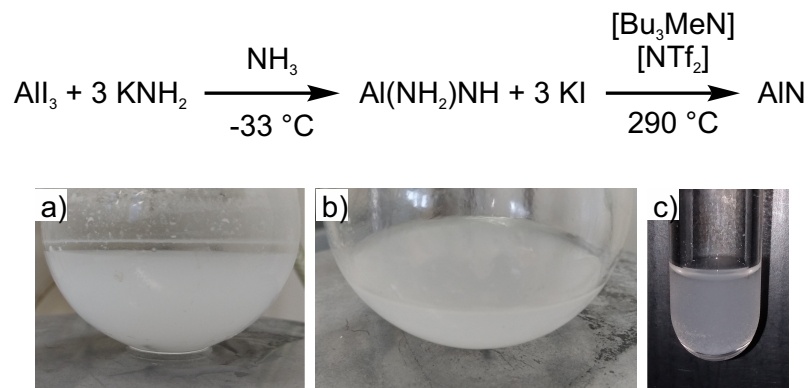


Abbildung 5.3: Syntheschema für AlN-Nanopartikel aus AlI_3 . a) Suspension von $\text{Al}(\text{NH}_2)\text{NH}$ in flüssigem Ammoniak. b) AlN-Suspension in Ionischer Flüssigkeit nach erfolgter Reaktion. c) Suspension gewaschener AlN-Nanopartikel in Acetonitril.

anschließende Vakuumsublimation und Abtrennung des Aluminiumüberschusses erhalten werden. Die erfolgreiche Synthese von AlI_3 wurde durch ein Pulverdiffraktogramm (Abbildung 5.4) und Vergleich mit einem aus Literaturdaten berechneten Reflexprofil von AlI_3 (Raumgruppe $P2_1/c$)^[179] bestätigt.

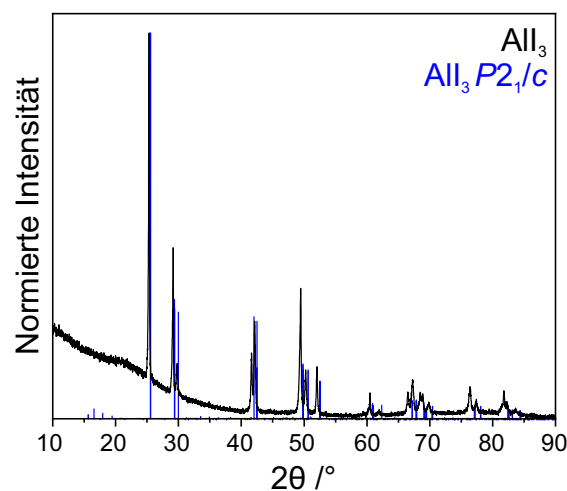


Abbildung 5.4: Röntgenpulverdiffraktogramm des aus den Elementen synthetisierten und resublimierten AlI_3 (Referenz: AlI_3 in Raumgruppe $P2_1/c$)^[179]).

Um die Kondensation von $\text{Al}(\text{NH}_2)\text{NH}$ zu AlN zu belegen und eine Hydrolyse der Partikel auszuschließen, wurden IR-Spektren der $\text{Al}(\text{NH}_2)\text{NH}$ -Vorstufe aus AlI_3 sowie der daraus synthetisierten AlN-Partikel aufgenommen. ATR-IR-Spektren beider Proben zeigen nur sehr schwache N–H-Absorptionen, was auch durch die Wellenlängenabhängigkeit der Eindringtiefe und damit der Absorptionsintensität bei ATR-Messungen bedingt ist.

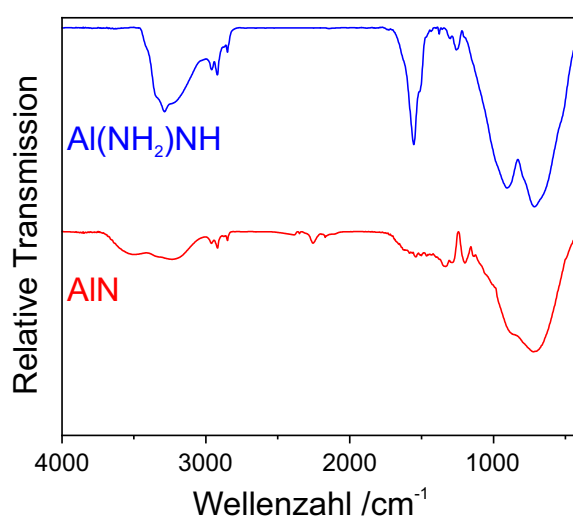


Abbildung 5.5: FT-IR-Transmissionspektren mit KBr-Presslingen der $\text{Al}(\text{NH}_2)\text{NH}$ - und AlN -Proben.

Aus diesem Grund wurden FT-IR-Transmissionspektren mit KBr-Presslingen der Partikel aufgenommen, die stärkere Absorptionen bei höheren Wellenzahlen zeigen (Abbildung 5.5). $\text{Al}(\text{NH}_2)\text{NH}$ zeigt im Bereich $3445\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ eine breite Absorptionsbande, die N-H-Streckschwingungen zugeordnet werden kann. Bei 1555 cm^{-1} liegt eine zugehörige intensive Absorptionsbande mit Schulter bei 1510 cm^{-1} , was der Lage von N-H-Deformationsschwingungen entspricht. Zwei breite Absorptionsbanden liegen bei 905 cm^{-1} und 715 cm^{-1} und damit im für Al-N-Gitterschwingungen zu erwartenden Bereich.^[165,174] Die Lagen der beobachteten Absorptionsbanden stimmen mit Literaturangaben zu $\text{Al}(\text{NH}_2)\text{NH}$ überein.^[165] IR-Spektren der AlN-Partikel zeigen ebenfalls N-H-Schwingungsbanden, jedoch in ihrer Intensität gegenüber $\text{Al}(\text{NH}_2)\text{NH}$ deutlich reduziert. Die Al-N-Banden sind im Vergleich zu $\text{Al}(\text{NH}_2)\text{NH}$ geringfügig verschoben, die Maxima liegen bei 870 cm^{-1} und 705 cm^{-1} . Die AlN-Partikel zeigen jedoch eine zusätzliche breite Absorptionsbande bei $3700\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ mit vergleichbarer Intensität zur N-H-Schwingungsbande bei $3400\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$. Hierbei handelt es sich um O-H-Schwingungen, die das Vorliegen von Sauerstoffverunreinigungen belegen. Die Bildung von Al-O-Bindungen in den Partikeln könnte auch die leichte Verschiebung der Al-N-Gitterschwingungen zu kleineren Wellenzahlen im Vergleich zur $\text{Al}(\text{NH}_2)\text{NH}$ -Vorstufe erklären. Zusätzlich sind schwache Absorptionsbanden zu sehen, die sich der Ionischen Flüssigkeit $[\text{Bu}_3\text{MeN}][\text{NTf}_2]$ zuordnen lassen.^[101] Da auch bei Wiederholungen der Synthese O-H-Schwingungen vergleichbarer Intensität in IR-Spektren zu beobachten waren, ist nicht von Hydrolyse durch einmaligen Luftkontakt der Proben auszugehen, wie es beispielsweise bei einer undichten Apparatur der Fall wäre.

Tabelle 5.1: Über Elementaranalyse erhaltene N-, C-, H- und S-Massenanteile von $\text{Al}(\text{NH}_2)\text{NH}$ - und AlN -Proben sowie berechnete Werte als Vergleich.

EA		N /Gew.-%	C /Gew.-%	H /Gew.-%	S /Gew.-%	Rest /Gew.-%
$\text{Al}(\text{NH}_2)\text{NH}$	Probe	41	2	5	0	52
AlN	Probe	11	5	1	1	82
$\text{Al}(\text{NH}_2)\text{NH}$	Ber .	48	0	5	0	47
AlN	Ber.	34	0	0	0	66

Die erhaltenen $\text{Al}(\text{NH}_2)\text{NH}$ - und AlN -Partikel wurden zusätzlich mittels Elementaranalyse untersucht (Tabelle 5.1). Beide Proben enthalten einen signifikanten Massenanteil an Stickstoff, was die Ammonolyse von AlI_3 im ersten Schritt belegt. $\text{Al}(\text{NH}_2)\text{NH}$ weist einen Stickstoffanteil von 41 Gew.-% sowie einen Wasserstoffanteil von 5 Gew.-% auf. Der Stickstoffgehalt der Vorstufe beträgt somit etwa 85 % des berechneten Wertes für $\text{Al}(\text{NH}_2)\text{NH}$. Die Abweichung könnte durch eine unvollständige Ammonolyse oder verbleibende Elemente außer Stickstoff, Wasserstoff und Aluminium bedingt sein. Aufgrund des geringen Molekulargewichts von $\text{Al}(\text{NH}_2)\text{NH}$ und AlN hat beispielsweise aus der Reaktion verbliebenes Kalium oder Iodid einen signifikanten Einfluss auf die Gesamtmasse der Probe. Die AlN -Partikel zeigen einen Stickstoffanteil von 11 Gew.-%, was etwa einem Drittel des für AlN erwarteten Werts entspricht. Die Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Schwefelanteile sind hingegen gering, was einen geringen Gehalt adsorbierter Ionischer Flüssigkeit belegt. Die Differenz zwischen experimentell bestimmtem Stickstoffgehalt und dem Erwartungswert für AlN ist gegenüber der $\text{Al}(\text{NH}_2)\text{NH}$ -Vorstufe stark erhöht, weshalb der Unterschied wahrscheinlich aufgrund des Erhitzens in Ionischer Flüssigkeit vorliegt. Aufgrund der thermischen Stabilität von AlN ist nicht davon auszugehen, dass die Probe bei 290 °C bereits in die Elemente zersetzt wurde. Wahrscheinlicher ist die Bildung einer sauerstoffhaltigen Spezies: Al^{3+} ist sehr oxophil, N^{3-} stellt eine starke Base dar und die erhöhte Temperatur verbessert die Ionenmobilität in der Ionischen Flüssigkeit. Da die Ergebnisse der Elementaranalyse und der FT-IR-Spektren von AlN -Partikeln reproduzierbar waren und bei Einsatz der gleichen Lösungsmittel im Fall der Ge_3N_4 - und ZnGeN_2 -Nanopartikel keine Hydrolyse beobachtet werden konnte, ist auch nicht davon auszugehen, dass Luftkontakt der Probe oder ein zu hoher Restwassergehalt von Acetonitril oder $[\text{Bu}_3\text{MeN}][\text{NTf}_2]$ die Hydrolyse verursacht hat. Die einzige sauerstoffhaltige Spezies während der Reaktion stellt somit die Ionische Flüssigkeit $[\text{Bu}_3\text{MeN}][\text{NTf}_2]$ dar, bei der Sauerstoff in den Sulfonylgruppen enthalten ist. Das $[\text{NTf}_2]$ -Anion ist chemisch weitgehend inert, kann bei hohen Temperaturen jedoch durchaus zerfallen oder von Lewis-Säuren angegriffen werden.^[96,180]

Zur Untersuchung der Kristallinität wurden Pulverdiffraktogramme der hergestellten AlN-Partikel aufgenommen (Abbildung 5.6). Die Pulverdiffraktogramme zeigen einen breiten Reflex bei $21^\circ 2\theta$, der wie im Fall der Ge_3N_4 - und ZnGeN_2 -Nanopartikel der verwendeten Glaskapillare zugeordnet werden kann. Die AlN-Partikel sind demnach röntgenamorph, was durch eine geringe Partikelgröße in Verbindung mit der geringen Streuintensität der beiden leichten Elemente Aluminium und Stickstoff erklärt werden kann.

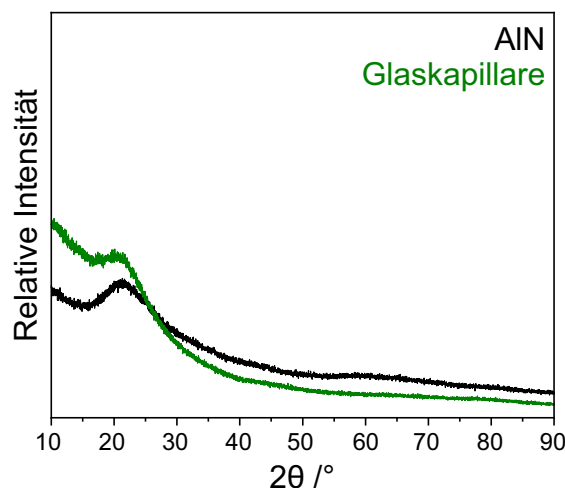


Abbildung 5.6: Röntgenpulverdiffraktogramm gewaschener AlN-Nanopartikel im Vergleich zu einer leeren Glaskapillare.

Zur Bestimmung von Partikelgröße und -form wurden AlN-Partikel im STEM analysiert. Eine HAADF-STEM-Übersichtsaufnahme der Partikel (Abbildung 5.7a) zeigt leicht agglomerierte Nanopartikel mit einer Größe ≤ 10 nm. Eine logarithmische Auftragung der Partikelgrößenverteilung aus der Auszählung von über 100 AlN-Nanopartikeln (Abbildung 5.7b) ergibt eine Partikelgröße von $6,3 \pm 2,0$ nm. Die AlN-Nanopartikel sind damit etwas größer und die Partikelgrößenverteilung etwas breiter als im Fall der Ge_3N_4 - und ZnGeN_2 -Nanopartikel.

Die Zusammensetzung der AlN-Nanopartikel wurde mittels EDX-Spektroskopie untersucht. In Abbildung 5.8 sind ein HAADF-STEM-Bild eines AlN-Partikelhaufens sowie Elementverteilungskarten von Aluminium und Stickstoff anhand der jeweiligen K_α -Röntgenlinien dargestellt. Die Intensität der Aluminium- und Stickstofflinien in den Elementverteilungskarten korrelieren sowohl miteinander als auch mit der Intensitätsverteilung des HAADF-Bildes. Dies zeigt, dass kein Gemenge von Partikeln verschiedener chemischer Zusammensetzung vorliegt und das Al:N-Verhältnis im beobachteten Bereich keinen starken Schwankungen unterliegt.

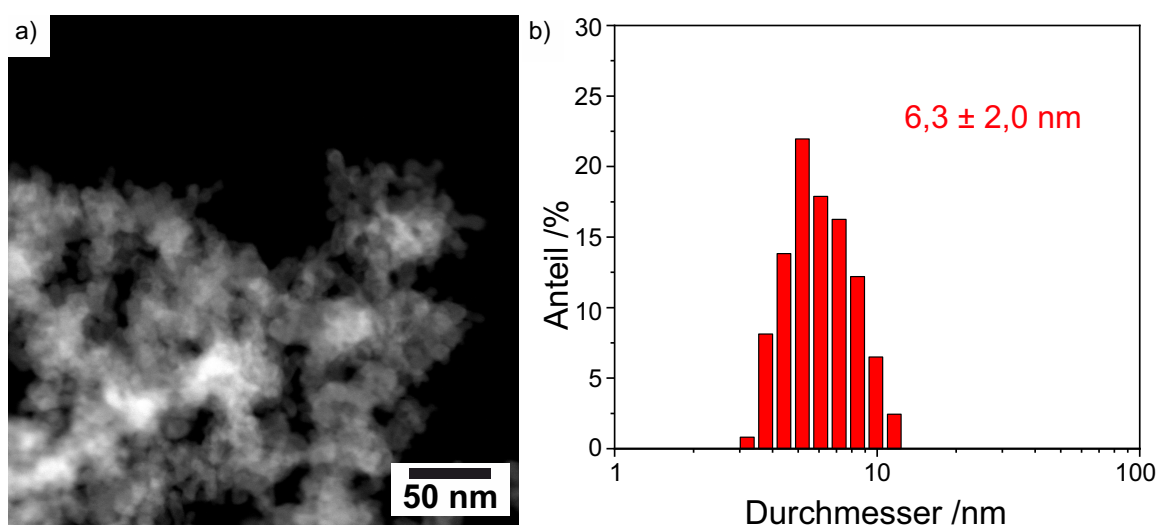


Abbildung 5.7: a) HAADF-STEM-Übersichtsbild sowie b) Partikelgrößenverteilung der AlN-Nanopartikel.

Die Quantifizierungsergebnisse von EDXS-Messungen der AlN-Nanopartikel sind in Tabelle 5.2 dargestellt. Die Partikel zeigen einen Stickstoffgehalt von 19 At.-% bei einem Aluminiumgehalt von 73 At.-%, was einem Al:N-Verhältnis von 3,8:1 entspricht. Dies entspricht etwa dem mittels Elementaranalyse Al:N-Verhältnis. Desweiteren zeigt die EDX-Analyse einen Iodgehalt von 5 At.-% bei gleichzeitig nicht detektierbarem Kaliumgehalt. Iod liegt demnach nicht in Form von KI vor, sondern ist wahrscheinlich noch in den Partikeln gebunden. Aufgrund des hohen Molekulargewichts von Iod im Vergleich zu Aluminium und Stickstoff bedeutet dies, dass ein signifikanter Anteil der in der Elementaranalyse Aluminium zugeschriebenen Restmasse eigentlich Iod zugeschrieben werden muss. Auch mit einer entsprechenden Korrektur liegt in der Probe jedoch zu wenig Stickstoff für stöchiometrisches AlN vor. Das Vorliegen von Iodid in den erhaltenen AlN-Nanopartikeln

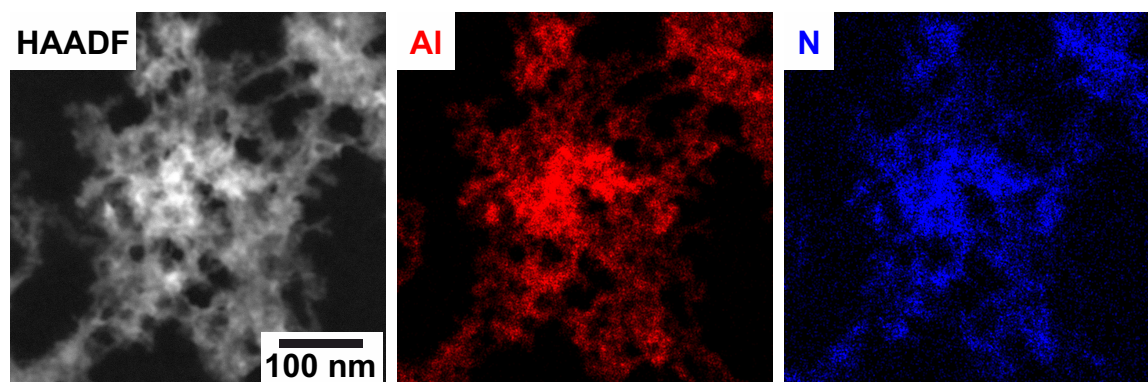


Abbildung 5.8: STEM-HAADF-Bild und EDXS-Elementverteilungskarten nanoskaliger AlN-Partikel anhand von Al- K_{α} - und N- K_{α} -Linien.

weist auf eine unvollständige Ammonolyse von AlI_3 hin. AlI_3 ist eine starke *Lewis*-Säure, weshalb verbleibende Al–I-Bindungen ebenfalls für die angenommene Reaktion mit dem $[\text{NTf}_2]$ -Anion verantwortlich sein könnten.

Tabelle 5.2: EDXS-Quantifizierung des Al-, N-, I-, S- und F-Gehalts der AlN-Nanopartikeln im Vergleich zu berechneten Werten für stöchiometrisches AlN. Die Quantifizierung erfolgte für alle Elemente außer Iod anhand der K_α -Linie.

EDXS	Al /At.-%	N /At.-%	I /At.-%	S /At.-%	F /At.-%
AlN-Nanopartikel	73	19	5	1	2
AlN Ber.	50	50	0	0	0

Ergänzend zur XRD-Analyse wurden zur Untersuchung der Kristallinität der AlN-Nanopartikel HRTEM-Bilder aufgenommen. Ein HRTEM-Übersichtsbild eines Nanopartikelhaufens (Abbildung 5.9a) zeigt das Vorliegen vorwiegend amorpher Partikel. Eine Ausmessung der Netzebenenabstände eines schwach kristallinen Partikels (Abbildung 5.9b) ergibt einen Wert von $2,5 \text{ \AA}$. Die Fouriertransformation dieses Partikels (Abbildung 5.9c) zeigt gute Übereinstimmung mit AlN im Wurtzit-Strukturtyp (Raumgruppe $P6_3mc$)^[181] in der $[100]$ -Zonenachse. Der aus Abbildung 5.9b bestimmte Netzebenenabstand von $2,5 \text{ \AA}$ lässt sich dem Gitterabstand $d_{002} = 2,489 \text{ \AA}$ des hexagonalen AlN zuordnen.^[181] Die Ergebnisse der HRTEM-Analyse zeigen, dass die Synthese von AlN-Nanopartikeln zumindest teilweise erfolgreich war. Durch eine Syntheseoptimierung könnte es demnach möglich sein, die Reaktion von Al^{3+} mit dem $[\text{NTf}_2]$ -Anion der Ionischen Flüssigkeit und die folgende Bildung sauerstoffhaltiger Spezies zu minimieren und kristalline AlN-Nanopartikel zu erhalten.

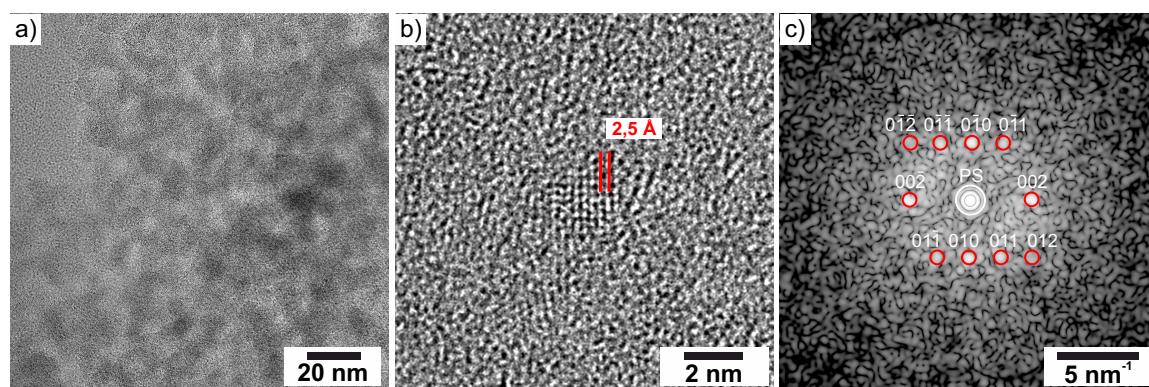


Abbildung 5.9: a) HRTEM-Übersichtsbild von AlN-Nanopartikeln. b) Kristallines Partikel mit Netzebenenabstand $2,5 \text{ \AA}$. c) Fourier-Transformierte des Partikels in (b) mit markierten Reflexpositionen von AlN im Wurtzit-Strukturtyp (Raumgruppe $P6_3mc$)^[181] in der $[100]$ -Zonenachse.

Im Anschluss an die Charakterisierung der AlN-Nanopartikel wurden deren optische Eigenschaften untersucht. Da die Bandlücke von AlN mit $E_g \geq 6,0 \text{ eV}$ ^[152–154] außerhalb des sichtbaren Bereichs des Lichts liegt, ist eigentlich keine signifikante Lichtabsorption oder Lumineszenz zu erwarten. Ein UV-Vis-Spektrum der AlN-Nanopartikel (Abbildung 4.16a) zeigt eine Absorption von etwa 8 % im Bereich 220–350 nm. Im Vergleich zur für Ge_3N_4 - und ZnGeN_2 -Nanopartikel beobachteten Absorption von etwa 70 % ist diese sehr schwach. Ein *Tauc*-Plot der Messung (Abbildung 5.10b) weist im messbaren Bereich keine lineare Steigung auf, weshalb keine Bandlücke bestimmt werden konnte. Dies ist dadurch zu erklären, dass die Bandabsorption bei etwa 200 nm zu erwarten ist, was außerhalb des Messbereichs des verwendeten Spektrometers liegt. Die im Bereich 220–350 nm beobachtete Absorption stellt somit eine Absorption durch Defektniveaus unterhalb der Bandlücke dar, jedoch nicht die Hauptabsorption. Ein ähnlicher Absorptionsanstieg unterhalb der Bandlücke war auch bereits bei den Ge_3N_4 -Nanopartikeln (siehe Abbildung 3.8) und ZnGeN_2 -Nanopartikeln (siehe Abbildung 4.16) zu beobachten. Der korrelierte *Tauc*-Plot der AlN-Nanopartikel zeigt aufgrund der Defektabsorptionen einen nichtlinearen Anstieg, aufgrund der fehlenden Bandabsorption jedoch keinen linearen Bereich. Anhand des beobachteten Absorptionsanstiegs lässt sich abschätzen, dass die Bandlücke der AlN-Partikeln oberhalb von 5,0 eV liegt.

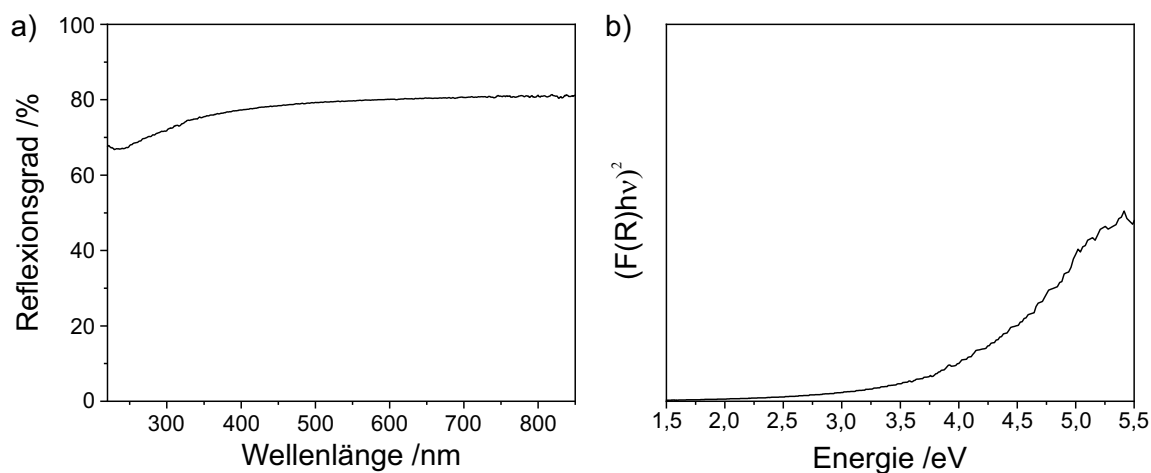


Abbildung 5.10: a) UV-Vis-Spektrum der AlN-Nanopartikel sowie (b) *Tauc*-Plot der Messung. Der *Tauc*-Plot zeigt keinen linearen Bereich, weshalb keine genaue Bandlücke bestimmt werden konnte.

Zusätzlich zur Bestimmung der optischen Absorption wurden die Photolumineszenzeigenschaften der AlN-Nanopartikel untersucht. Die aufgenommenen Anregungs- und Emissionsspektren sind in Abbildung 5.11a dargestellt. Das Emissionsmaximum liegt bei 465 nm, was einer blauen Emission entspricht. Im Emissionsspektrum ist jedoch auch eine

breite Schulter des Emissionsmaximums zu höheren Wellenlängen zu erkennen, wodurch die tatsächliche Lumineszenz auch grün oder kaltweiß wirken könnte. In Abbildung 5.11b sind Bilder der AlN-Nanopartikel unter Tageslicht sowie unter Anregung mit UV-Licht der Wellenlänge $\lambda = 366$ nm dargestellt. Unter UV-Anregung zeigt die Probe eine schwache, weißblaue Fluoreszenz. Die beobachtete Lumineszenzfarbe entspricht der Erwartung aufgrund des Emissionsspektrums der Probe. Die geringe Fluoreszenzintensität erklärt sich durch die niedrige Absorption der Probe (siehe Abbildung 5.10a). Die Anregungs- und Emissionsmaxima liegen deutlich unterhalb der erwarteten Bandlücke von AlN, weshalb von einer Defektfluoreszenz auszugehen ist. Ähnliche Emissionsbanden im Bereich 405–533 nm wurden für AlN in der Literatur bereits mehrfach beschrieben.^[170,172,182,183] Als mögliche Ursachen für diese Emission werden in der Literatur Stickstoff-Fehlstellen, Sauerstoffverunreinigungen und Aluminiumionen auf Zwischengitterplätzen diskutiert.^[182–186] Für die hergestellten AlN-Partikel sind Stickstoff-Fehlstellen aufgrund des bestimmten Stickstoffmangels im Vergleich zu AlN und Sauerstoffverunreinigungen als mögliche Gründe für die Defektfluoreszenz plausibel.

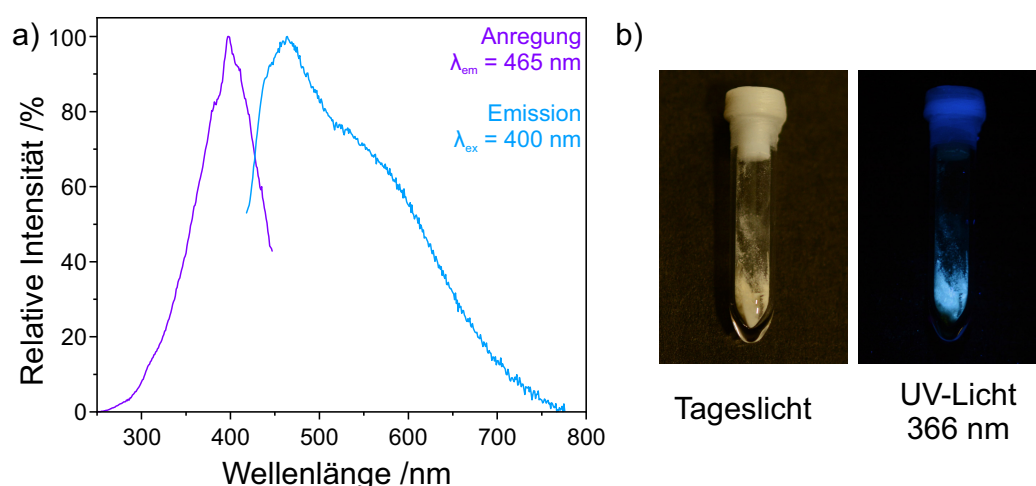


Abbildung 5.11: a) Anregungs- und Emissionsspektren der AlN-Nanopartikel mit Anregungsmaximum bei $\lambda_{ex} = 400$ nm und das Emissionsmaximum bei $\lambda_{em} = 465$ nm. b) AlN-Nanopartikel unter Tageslicht und deren blaue Fluoreszenz unter UV-Anregung.

Aufgrund des geringen Stickstoffgehalts der AlN-Partikel und der Vermutung, dass dieser durch Reaktion mit dem $[\text{NTf}_2]$ -Anion bedingt ist, wurden zwei Vergleichsexperimente mit Zersetzung von $\text{Al}(\text{NH}_2)\text{NH}$ bei verringerter Temperatur durchgeführt. Eine verringerte Reaktionstemperatur sollte sowohl die thermische Zersetzung der Ionischen Flüssigkeit selbst als auch die Reaktion zwischen $\text{Al}(\text{NH}_2)\text{NH}$ beziehungsweise AlN und dem $[\text{NTf}_2]$ -Anion reduzieren. Die Vergleichsexperimente wurden analog den vorherigen Synthesen

aus AlI_3 nach Abbildung 5.3 durchgeführt, allerdings mit Reaktionstemperaturen von $250\text{ }^\circ\text{C}$ und $200\text{ }^\circ\text{C}$. Bei Erhitzen auf $250\text{ }^\circ\text{C}$ war eine Gasentwicklung zu beobachten, im Fall der Synthese bei $200\text{ }^\circ\text{C}$ jedoch nicht. Beide Synthesen ergaben nach Waschen mit Acetonitril farblose Pulver, wie auch im Fall der Synthese bei $290\text{ }^\circ\text{C}$.

Die beiden erhaltenen Pulver wurden mittels FT-IR-Spektroskopie untersucht, um den Kondensationsgrad zu bestimmen und eine Hydrolyse auszuschließen. ATR-IR-Spektren der beiden Proben im Vergleich zur vorherigen Synthese bei $290\text{ }^\circ\text{C}$ sind in Abbildung 5.12a dargestellt. Die bei 200 und $250\text{ }^\circ\text{C}$ hergestellten AlN-Partikel zeigen schwache, aber deutliche N–H-Absorptionsbanden, was auf eine unvollständige Kondensation von $\text{Al}(\text{NH}_2)\text{NH}$ hinweist. Die Lage der Al–N-Absorptionsbande ist bei den drei Proben unverändert. Ein FT-IR-Transmissionsspektrum mit einem KBr-Pressling der bei $250\text{ }^\circ\text{C}$ hergestellten AlN-Probe (Abbildung 5.12b) zeigt starke verbleibende N–H-Absorptionsbanden. Zudem sind schwache Absorptionsbanden von $[\text{Bu}_3\text{MeN}][\text{NTf}_2]$ zu beobachten. Im Bereich $3650\text{--}3450\text{ cm}^{-1}$ ist zudem eine O–H-Absorptionsbande erkennbar, deren Intensität im Vergleich zur O–H-Bande der bei $290\text{ }^\circ\text{C}$ dargestellten AlN-Partikel (siehe Abbildung 5.5) verringert ist. Die Verringerung der Reaktionstemperatur hat somit die Zersetzung des $[\text{NTf}_2]$ -Anions gehemmt, aber auch zu unvollständiger Kondensation geführt.

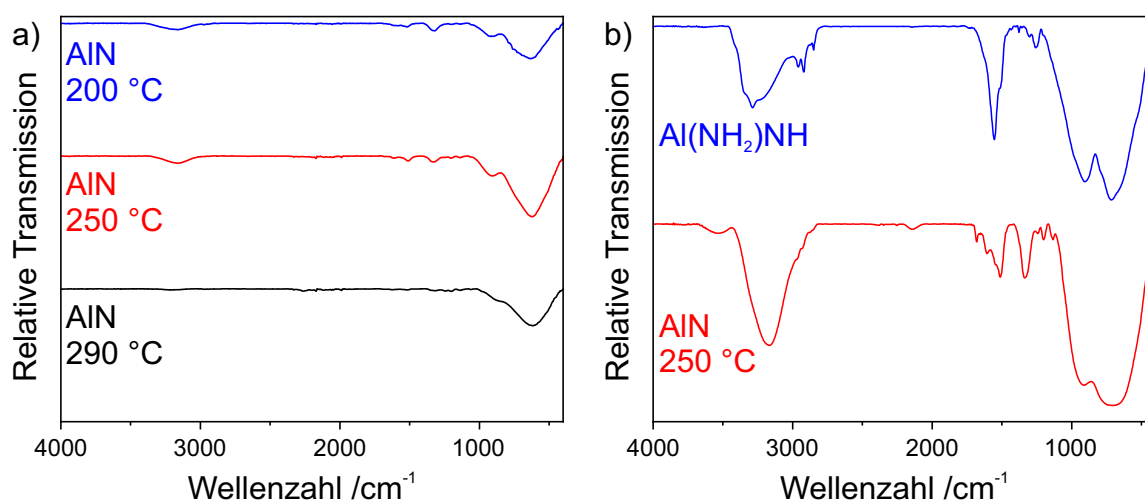


Abbildung 5.12: a) ATR-IR-Spektren von AlN-Partikeln durch Zersetzung in $[\text{Bu}_3\text{MeN}][\text{NTf}_2]$ bei 290 , 250 und $200\text{ }^\circ\text{C}$. b) FT-IR-Transmissionsspektrum mit KBr-Presslingen der bei $250\text{ }^\circ\text{C}$ hergestellten AlN-Partikel im Vergleich zur $\text{Al}(\text{NH}_2)\text{NH}$ -Vorstufe.

Um die Kondensation und den Stickstoffgehalt der AlN-Partikel weitergehend zu untersuchen, wurden die bei verschiedenen Temperaturen hergestellten Proben mittels Elementaranalyse untersucht (Tabelle 5.3). Durch Vergleich der bei 200 und $250\text{ }^\circ\text{C}$ hergestellten AlN-Proben mit $\text{Al}(\text{NH}_2)\text{NH}$ lässt sich feststellen, dass eine Kondensation zumindest teil-

weise stattgefunden hat. Mit einem Massenanteil von 20 Gew.-% ist der Stickstoffgehalt der bei niedrigeren Temperaturen präparierten AlN-Partikel fast doppelt so hoch wie im Fall der bei 290 °C hergestellten Partikel. Im Vergleich zum Erwartungswert von 34 Gew.-% für AlN ist der Stickstoffgehalt jedoch auch bei diesen deutlich zu gering. Der Massenanteil von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff ist weiterhin gering. Die Ergebnisse der Elementaranalyse und der IR-Spektren zeigen, dass eine Verringerung der Synthesetemperatur den Stickstoffgehalt der AlN-Partikel erhöht und die Intensität von O–H-Banden reduziert hat, was die Annahme einer Reaktion mit dem [NTf₂]-Anion stützt. Der Stickstoffgehalt der Produkte liegt jedoch immernoch deutlich unterhalb des Erwartungswertes und IR-Spektren belegen zusätzlich eine unvollständige Kondensation der NH-Gruppen.

Tabelle 5.3: Über Elementaranalyse erhaltene N-, C-, H- und S-Massenanteile von bei 200, 250 und 290 °C synthetisierten AlN-Proben sowie Al(NH₂)NH und berechneter Erwartungswert für AlN.

EA	Probe	N /Gew.-%	C /Gew.-%	H /Gew.-%	S /Gew.-%	Rest /Gew.-%
Al(NH ₂)NH	RT	41	2	5	0	52
AlN	200 °C	20	3	3	0	74
	250 °C	20	6	3	2	69
	290 °C	11	5	1	1	82
	Ber.	34	0	0	0	66

Aufgrund der beobachteten Reaktion der AlN-Partikel mit dem [NTf₂]-Anion bei verringerter Reaktionstemperatur wurden alternative Ionische Flüssigkeiten für die Synthese in Betracht gezogen. Diese sollten keinen Sauerstoff enthalten und chemisch sowie thermisch ausreichend stabil für die beschriebene Reaktionsführung sein. Ionische Flüssigkeiten mit fluorierten Anionen wie [BF₄][−] und [PF₆][−] führen leicht zur Bildung von Metallfluoriden und wurden nicht in Betracht gezogen.^[187,188] Ionische Flüssigkeiten mit Halogenidometallaten als Anion wie beispielsweise 1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrachloridoaluminat ([BMIm][AlCl₄]) weisen zwar eine hohe thermische Stabilität auf, würden aufgrund der hohen Lewis-Acidität des Halogenidometallats jedoch mit den eingesetzten Amiden oder freigesetztem Ammoniak reagieren. Iodidbasierte Ionische Flüssigkeiten wie beispielsweise [BMIm]I wurden aufgrund der geringen Redoxstabilität des Iodidanions in Kombination mit der Gefahr der Bildung von NI₃ durch Reaktion von Iod mit Ammoniak vermieden. Für Syntheseveruche wurden letztlich 1-Butyl-3-Methylimidazoliumchlorid ([BMIm]Cl) und Trihexyltetradecylphosphoniumchlorid ([Hex₃TedP]Cl) ausgewählt, die beide eine ausreichende chemische und thermische Stabilität aufweisen sollten. AlN-

Synthesen mit diesen Ionischen Flüssigkeiten wurden analog zur zuvor beschriebenen Synthese in $[\text{Bu}_3\text{MeN}][\text{NTf}_2]$ nach Abbildung 5.3 durchgeführt.

Im Fall von $[\text{BMIm}]\text{Cl}$ zeigte sich ab 220°C eine Gasentwicklung innerhalb des gesamten Flüssigkeitsvolumens sowie eine zunehmende Orangefärbung der vorher beigen Flüssigkeit, was auf die Zersetzung der Ionischen Flüssigkeit hinweist. Aufgrund der sichtbaren Zersetzung der Ionischen Flüssigkeit bei Temperaturen, die bei Synthesen in $[\text{Bu}_3\text{MeN}][\text{NTf}_2]$ zu unvollständiger Kondensation geführt haben (siehe Abbildung 5.12), wurde diese Synthese nicht weiter verfolgt. Bei Verwendung von $[\text{Hex}_3\text{TedP}]\text{Cl}$ wurde keine farbliche Veränderung während der Reaktion beobachtet und die Gasentwicklung trat in vergleichbarer Stärke zur Synthese in $[\text{Bu}_3\text{MeN}][\text{NTf}_2]$ auf. Eine Analyse der erhaltenen Partikel im TEM und mittels EDXS zeigte die Bildung von KCl-Würfeln mit Kantenlängen von etwa $1\ \mu\text{m}$. KCl wurde hierbei wahrscheinlich in einer Metathesereaktion von $[\text{Hex}_3\text{TedP}]\text{Cl}$ und KI gebildet. Neben KCl lagen amorphe Partikel mit einem Durchmesser von etwa $50\ \text{nm}$ vor. EDXS-Analysen der Partikel zeigen einen Stickstoffgehalt von etwa 1 At.-% sowie ein Al:P-Verhältnis von etwa 1:1. Diese Beobachtungen sprechen für einen hohen Anteil adsorbierter Ionischer Flüssigkeit sowie Hydrolyse der Partikel. Die Hydrolyse ist wahrscheinlich auf einen Restwassergehalt der Ionischen Flüssigkeit zurückzuführen. $[\text{Hex}_3\text{TedP}]\text{Cl}$ ist im Gegensatz zu $[\text{Bu}_3\text{MeN}][\text{NTf}_2]$ nicht vollständig hydrophob und besitzt eine gewisse Mischbarkeit mit Wasser.^[189] $[\text{Hex}_3\text{TedP}]\text{Cl}$ wurde bei 150°C und reduziertem Druck für fünf Tage getrocknet, wobei während des Trocknens nur ein Druck von $2 \cdot 10^{-2}\ \text{mbar}$ erreicht wurde. Dies könnte auf verbliebenes Wasser aufgrund der Bildung eines Azeotrops zurückzuführen sein.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Verwendung von $[\text{Bu}_3\text{MeN}][\text{NTf}_2]$ gegenüber $[\text{BMIm}]\text{Cl}$ und $[\text{Hex}_3\text{TedP}]\text{Cl}$ zu bevorzugen ist. Eine Verringerung der Synthesetemperatur erhöht den Stickstoffgehalt der Partikel, führt jedoch auch zu unvollständiger Kondensation. Das Vorliegen eines erhöhten Iodgehalts in den erhaltenen AlN-Partikeln gibt einen Hinweis auf das Vorliegen von Al-I-Bindungen, die aufgrund ihrer hohen Lewis-Azidität ebenfalls für die Reaktivität mit dem $[\text{NTf}_2]$ -Anion verantwortlich sein könnten. Um dies auszuschließen, sollte bei zukünftigen Synthesen der Iodgehalt der $\text{Al}(\text{NH}_2)\text{NH}$ -Vorstufe untersucht und reduziert werden. Möglicherweise ist mit AlN aufgrund der starken Lewis-Acidität und Oxo-philie von Al^{3+} die Grenze der konzipierten Syntheseroute für Metallnitrid-Nanopartikel in Ionischer Flüssigkeit erreicht. Für die Verwendung in Kern-Schale-Partikeln könnte jedoch auch eine sauerstoffhaltige AlN-Schale ausreichend sein, solange das Vorliegen von NH- und OH-Gruppen ausgeschlossen werden kann. Hierfür ist eine Synthese bei 290°C sinnvoller als die Vergleichssynthesen bei niedrigeren Temperaturen oder in alternativen Ionischen Flüssigkeiten.

5.3 Zusammenfassung

Die Synthese von AlN-Nanopartikeln stellt aufgrund der *Lewis*-Acidität und Oxophilie von Al^{3+} hohe Ansprüche an die eingesetzte Syntheseroute. In Anlehnung an die Synthese von GaN-Nanopartikeln^[41] sollten AlN-Nanopartikel durch schnelles Erhitzen einer Metallamid-Vorstufe in Ionischer Flüssigkeit hergestellt werden, um diese Synthese später auf eine Schalensynthese für Kern-Schale-Partikel der lumineszenten Ge_3N_4 - und ZnGeN_2 -Nanopartikel anzuwenden.

Eine Metallamid-Vorstufe war in Form von $\text{Al}(\text{NH}_2)\text{NH}$ literaturbekannt und konnte erfolgreich synthetisiert werden. Eine erste Synthese von AlN-Partikeln aus AlCl_3 zeigte eine Hydrolyse der Partikel aufgrund des zum Auswaschen von KCl eingesetzten Methanols. Die Synthese wurde analog der Syntheseroute für Ge_3N_4 -Nanopartikel auf den Einsatz von AlI_3 als Edukt umgestellt, um auf Methanol als Lösungsmittel verzichten zu können. Das so erhaltene Produkt zeigt jedoch ebenfalls einen geringen Stickstoffgehalt, sodass von der Bildung von Oxiden ausgegangen werden muss. Da die einzige sauerstoffhaltige Spezies in der eingesetzten Syntheseführung das Anion der Ionischen Flüssigkeit $[\text{Bu}_3\text{MeN}][\text{NTf}_2]$ ist, liegt nahe, dass dieses vom oxophilen Al^{3+} bei erhöhten Temperaturen angegriffen wird.

Die erhaltenen Partikel sind röntgenamorph, mittels HRTEM-Aufnahmen ließ sich jedoch das Vorliegen weniger schwach kristalliner AlN-Partikel im Wurtzitstrukturtyp belegen. Durch eine Auszählung der Partikelgrößen aus HAADF-STEM-Bildern wurde eine Partikelgrößenverteilung von $6,3 \pm 2,0$ nm bestimmt, die etwas größer und breiter als die für Ge_3N_4 - und ZnGeN_2 -Nanopartikel bestimmten Verteilungen ist. Die Partikel zeigen eine geringe Absorption in UV-Vis-Spektren, aus denen keine Bandlücke bestimmt werden kann, da die Bandabsorption von AlN außerhalb des Spektrometer-Messbereichs liegt. Unter UV-Anregung unterhalb der Bandlücke zeigen die Partikel eine blaue Defektfluoreszenz mit einem Emissionsmaximum bei 465 nm.

Um die Reaktion von Al^{3+} mit dem $[\text{NTf}_2]$ -Anion und die resultierenden Sauerstoffverunreinigungen zu verringern, wurde die Reaktionstemperatur abgesenkt. Dies führte zu einem höheren Stickstoffanteil der Partikel, jedoch auch zu unvollständiger Kondensation der NH-Gruppen. Alternative Ionische Flüssigkeiten in Form von $[\text{BMIm}]\text{Cl}$ und $[\text{Hex}_3\text{TedP}]\text{Cl}$ wurden an Stelle von $[\text{Bu}_3\text{MeN}][\text{NTf}_2]$ eingesetzt, da diese keinen Sauerstoff enthalten. $[\text{BMIm}]\text{Cl}$ zeigte deutliche Anzeichen einer Zersetzung bei Temperaturen, die zur Kondensation zu AlN unzureichenden sind, und wurde deshalb nicht weiter eingesetzt. In $[\text{Hex}_3\text{TedP}]\text{Cl}$ hergestellte Partikel zeigten eine vollständige Hydrolyse, was auf die geringere Hydrophobie von $[\text{Hex}_3\text{TedP}]\text{Cl}$ im Vergleich zu $[\text{Bu}_3\text{MeN}][\text{NTf}_2]$ zurückgeführt

werden kann. Möglicherweise ist mit AlN aufgrund der hohen Oxophilie von Al^{3+} die Grenze der soweit entwickelten Methode der Herstellung von Metallnitriden in Ionischer Flüssigkeit erreicht. Solange das Vorliegen von NH- und OH-Gruppen durch ausreichendes Erhitzen ausgeschlossen werden kann, könnte eine Kern-Schale-Partikelsynthese mit AlN-Schale in $[\text{Bu}_3\text{MeN}][\text{NTf}_2]$ jedoch auch mit signifikantem Sauerstoffanteil der Schale möglich sein.

6 | Zusammenfassung

Die Synthese von Metallnitrid-Nanopartikeln stellt aufgrund der hohen Temperaturen, die zur Deprotonierung von Metallamiden und -imiden notwendig sind, und deren Hydrolyseempfindlichkeit eine präparative Herausforderung dar. Ziel dieser Arbeit war es, mit einer neuartigen Synthesemethode durch Zersetzung von Metallamiden in Ionischer Flüssigkeit Metallnitrid-Nanopartikel zu synthetisieren, die mit bisherigen Methoden nicht oder nur schwer zugänglich waren.

Ge_3N_4 -Nanopartikel konnten anhand eines angepassten Synthesekonzepts in Ionischer Flüssigkeit erhalten werden. Hierfür wurde $\text{Ge}(\text{NH})_2$ durch Ammonolyse von GeI_4 und Neutralisation von gebildetem NH_4I durch KNH_2 hergestellt und durch Erhitzen in der Ionischen Flüssigkeit $[\text{Bu}_3\text{MeN}][\text{NTf}_2]$ bei 290°C zu Ge_3N_4 kondensiert. Die so erhaltenen Ge_3N_4 -Nanopartikel sind nanokristallin und weisen eine geringe Partikelgröße von $4,7 \pm 1,2$ nm auf. Mittels UV-Vis wurde eine direkte optische Bandlücke der Nanopartikel von 4,1 eV bestimmt, die durch größenbedingte Bandlückenaufweitung gegenüber dem Volumenmaterial um 0,4 eV vergrößert ist. Unter Anregung mit UV- oder blauem Licht zeigen die Ge_3N_4 -Nanopartikel eine grüne Defektfluoreszenz mit einem Emissionsmaximum bei 537 nm, für die eine Quantenausbeute von $14 \pm 3\%$ bestimmt wurde.

Ausgehend von der Ge_3N_4 -Nanopartikelsynthese wurde eine Syntheseroute für ZnGeN_2 -Nanopartikel entwickelt. Durch Umsetzung von ZnI_2 mit KNH_2 in flüssigem Ammoniak wurde $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{NH}_2)_4]$ erhalten und anschließend im Überschuss mit GeI_4 in Acetonitril umgesetzt, um eine amidhaltige ZnGeN_2 -Vorstufe darzustellen. Die ZnGeN_2 -Vorstufe wurde gewaschen und in $[\text{Bu}_3\text{MeN}][\text{NTf}_2]$ auf 290°C erhitzt, um ZnGeN_2 -Nanopartikel zu erhalten. EA- und EDXS-Analysen weisen auf die Bildung von stöchiometrischem ZnGeN_2 hin. XRD- und HRTEM-Analysen belegen die Bildung von nanokristallinem ZnGeN_2 im Wurtzit-Strukturtyp. IR-Spektren sowie EA- und EDXS-Analysen zeigen zudem einen erhöhten Restgehalt an Ionischer Flüssigkeit, der die Partikeloberfläche bedeckt. Die ZnGeN_2 -Partikel weisen eine geringe Partikelgröße von $3,7 \pm 0,6$ nm auf. Die experimentell bestimmte optische Bandlücke der ZnGeN_2 -Nanopartikel beträgt 3,2 eV und liegt somit 0,5 eV über der Bandlücke des Volumenmaterials. Unter Anregung mit UV- oder blauem

Licht zeigen die Partikel eine gelbgrüne Defektfluoreszenz mit Emissionsmaximum bei 565 nm, für die eine Quantenausbeute von $6 \pm 2\%$ bestimmt wurde.

AlN-Nanopartikelsynthesen wurden in Anlehnung an die Synthese der Ge_3N_4 -Nanopartikel durchgeführt. Ausgehend von AlI_3 wurde durch Ammonolyse $\text{Al}(\text{NH}_2)\text{NH}$ dargestellt und anschließend in $[\text{Bu}_3\text{MeN}][\text{NTf}_2]$ durch Erhitzen auf 290°C kondensiert. Die so dargestellten Partikel sind röntgenamorph, eine HRTEM-Analyse zeigt jedoch das Vorliegen weniger schwach kristalliner AlN-Nanopartikel im Wurtzit-Strukturtyp. Mit einer Partikelgröße von $6,3 \pm 2,0$ nm sind die erhaltenen Partikel etwas größer als die zuvor synthetisierten Ge_3N_4 - und ZnGeN_2 -Nanopartikel. Die Partikel zeigen unter UV-Anregung eine blaue Defektfluoreszenz mit einem Emissionsmaximum bei 465 nm. EA- und EDXS-Analysen der Partikel zeigen einen gegenüber stöchiometrischem AlN signifikant reduzierten Stickstoffgehalt, weshalb vom Vorliegen erheblicher Sauerstoffverunreinigungen ausgegangen werden muss. Da aufgrund der Reaktionsführung eine Hydrolyse der Partikel ausgeschlossen werden kann und es sich beim $[\text{NTf}_2]$ -Anion der Ionischen Flüssigkeit um die einzige sauerstoffhaltige Spezies der Synthese handelt, wurde der verringerte Stickstoffgehalt auf eine Reaktion des $[\text{NTf}_2]$ -Anions mit Al^{3+} zurückgeführt. Eine Reduktion der Reaktionstemperatur zur Minimierung der Reaktion mit $[\text{NTf}_2]^-$ erhöhte den Stickstoffanteil der Partikel, führte jedoch gleichzeitig zu unvollständiger Kondensation von $\text{Al}(\text{NH}_2)\text{NH}$. Syntheseveruche unter Verwendung von $[\text{BMIm}]\text{Cl}$ und $[\text{Hex}_3\text{TedP}]\text{Cl}$ anstelle von $[\text{Bu}_3\text{MeN}][\text{NTf}_2]$ führten aufgrund geringerer thermischer Stabilität beziehungsweise eines erhöhten Restwassergehalts der Ionischen Flüssigkeit ebenfalls nicht zur Bildung von stöchiometrischem AlN.

Die Synthesen der Ge_3N_4 -, ZnGeN_2 - und AlN-Nanopartikel weisen sowohl allgemeine Probleme der Synthese von Metallnitrid-Nanopartikeln als auch besondere Herausforderungen aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften und der Reaktionsführung auf. In allen Fällen musste auf den Einsatz der jeweiligen Metallchloride verzichtet werden, da bei Verwendung von KNH_2 zur Neutralisation von gebildetem NH_4Cl KCl als Nebenprodukt entsteht. KCl ist in aprotischen polaren Lösungsmitteln wie Acetonitril schwerlöslich, weshalb protische Lösungsmittel wie Methanol zum Auswaschen von KCl notwendig sind. Der Einsatz von Methanol führt jedoch zur Hydrolyse der Metallnitrid-Nanopartikel. Durch Verwendung der Metalliodide wird stattdessen KI gebildet, das in aprotischen polaren Lösungsmitteln wie Acetonitril löslich ist. Obwohl Ge_3N_4 thermodynamisch gegenüber dem Zerfall in die Elemente metastabil ist, konnten durch Reduktion der Reaktionstemperatur auf 290°C Ge_3N_4 -Nanopartikel mit nur geringem Stickstoffmangel dargestellt werden. Die milden Synthesebedingungen der eingesetzten Syntheseroute erweisen sich hier als Vorteil gegenüber der klassischen Festkörpersynthese bei hohen Temperaturen. Erste Syn-

theserouten für ZnGeN_2 -Nanopartikel führten zur Bildung von Ge_3N_4 oder ZnGeN_2 mit stark reduziertem Zinkgehalt, was auf die Bildung einer löslichen Zinkspezies aufgrund der *Lewis*-Acidität von GeI_4 und einer Gleichgewichtsverschiebung unter KI-Beteiligung zurückgeführt wurde. Durch Verwendung eines Überschusses an $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{NH}_2)_4]$ und das Waschen der ZnGeN_2 -Vorstufe mit Acetonitril konnten schließlich ZnGeN_2 -Nanopartikel erfolgreich dargestellt werden. Bei der Synthese von AlN -Nanopartikeln führt die hohe *Lewis*-Acidität von Al^{3+} bei 290°C zur Reaktion mit dem $[\text{NTf}_2]$ -Anion der Ionischen Flüssigkeit, wodurch die erhaltenen Partikel einen niedrigen Stickstoffgehalt aufweisen. Niedrigere Synthesetemperaturen führten zu einem höheren Stickstoffgehalt, aber unvollständiger Kondensation von $\text{Al}(\text{NH}_2)\text{NH}$. Der Einsatz sauerstofffreier Ionischer Flüssigkeiten führte aufgrund geringerer thermischer Stabilität oder Hydrophilie ebenfalls nicht zur Bildung von stöchiometrischem AlN .

Im Rahmen dieser Arbeit war es möglich, die Synthesemethode zur Darstellung von Metallnitrid-Nanopartikeln in Ionischer Flüssigkeit auf weitere binäre Metallnitride anzuwenden und um ternäre Metallnitride zu erweitern. Somit konnten erstmals Ge_3N_4 - und ZnGeN_2 -Nanopartikel in einer Flüssigphasensynthese dargestellt werden. Die erhaltenen Metallnitrid-Nanopartikel weisen eine geringe Partikelgröße mit schmaler Größenverteilung auf, was aufgrund der Partikelgrößenabhängigkeit der optischen Eigenschaften von Halbleiter-Nanopartikeln wichtig ist. Alle erhaltenen Metallnitrid-Nanopartikel zeigen Defektfluoreszenzen im sichtbaren Bereich des Lichts, wobei die Emissionenergie entsprechend der Bandlücke von ZnGeN_2 über Ge_3N_4 zu AlN steigt. Die Fluoreszenz-Quantenausbeuten von Ge_3N_4 und ZnGeN_2 sind mit denen nicht stabilisierter Quantenpunkte vergleichbar. Insbesondere die erfolgreiche Synthese von ZnGeN_2 -Nanopartikeln belegt das große Potential dieser Synthesemethode zur Darstellung präparativ anspruchsvoller Metallnitrid-Nanopartikel mit schmaler Partikelgrößenverteilung.

7 | Ausblick

Die für Ge_3N_4 - und ZnGeN_2 -Nanopartikel bestimmten Fluoreszenz-Quantenausbeuten liegen in derselben Größenordnung wie nicht stabilisierte Quantenpunkte, beispielsweise CdSe .^[150] Im Fall der Quantenpunkte konnte eine signifikante Steigerung der Quantenausbeute durch Aufbringen einer Schale eines Halbleiters mit größerer Bandlücke erreicht werden, für CdSe beispielsweise ZnS .^[113,151] Ein ähnliches Vorgehen mit den Ge_3N_4 - oder ZnGeN_2 -Nanopartikeln als Kern könnte ebenfalls zu einer Steigerung der Quantenausbeute führen. AlN bietet sich als Schalenmaterial an, da es eine größere Bandlücke als Ge_3N_4 aufweist, wodurch ein Übertrag von Elektron-Loch-Paaren vom Kern in die Schale verhindert wird. Ebenso wie die erhaltenen ZnGeN_2 -Nanopartikel kristallisiert es im Wurtzit-Strukturtyp, wodurch nur eine geringe Gitterfehlانpassung resultieren sollte. Die Herausforderung einer solchen Synthese besteht in der Entwicklung einer Syntheseroute, die zur Bildung von Kern-Schale-Partikeln anstelle separater Nanopartikel von Kern- und Schalenmaterial führt. Gleichzeitig muss die vollständige Kondensation beider Phasen sichergestellt werden, um strahlungslose Relaxation durch verbleibende NH -Gruppen zu vermeiden.

In dieser Arbeit wurden Syntheseveruche zur Darstellung von AlN -Nanopartikeln unternommen, die nur teilweise erfolgreich waren, da die erhaltenen Partikel einen signifikanten Stickstoffmangel im Vergleich zum Erwartungswert für stöchiometrisches AlN aufweisen. Das Problem wurde auf die *Lewis*-Acidität von Al^{3+} sowie dessen hohe Oxophilie zurückgeführt, die zu einer Reaktion mit dem $[\text{NTf}_2]$ -Anion der eingesetzten Ionischen Flüssigkeit unter Bildung oxidischer Spezies führt. Da eine Reduktion der Reaktionstemperatur sowie der Einsatz alternativer Ionischer Flüssigkeiten ebenfalls nicht zur Bildung reiner AlN -Partikel führten, muss die hierfür eingesetzte Reaktionsführung angepasst werden. Für vollständig abgesättigtes $\text{Al}(\text{NH}_2)\text{NH}$ beziehungsweise AlN ist eigentlich keine hohe *Lewis*-Acidität zu erwarten. EDX-Analysen der nach Synthese erhaltenen Partikel zeigen jedoch einen erhöhten Iodgehalt, der auf eine unvollständige Ammonolyse des eingesetzten AlI_3 hinweist. Demnach könnte partiell ammonolysiertes AlI_3 die *Lewis*-acide Spezies darstellen, die das $[\text{NTf}_2]$ -Anion angreift. Möglicherweise kann durch

Verringerung des Iodgehalts der AlN-Vorstufe die Reaktion mit dem $[\text{NTf}_2]$ -Anion verhindert werden. Ein KNH_2 -Überschuss kann hierfür nicht eingesetzt werden, da dies zur Bildung von $\text{K}_2[\text{Al}(\text{NH}_2)_4]$ führt, das bei thermischer Zersetzung nicht vollständig zu AlN kondensiert.^[190,191] Mögliche Synthesewege könnten die Ammonolyse von AlI_3 bei erhöhter Temperatur in einem Autoklav, schrittweise Kondensation von $\text{Al}(\text{NH}_2)\text{NH}$ durch ein mehrstufiges Temperaturprogramm mit Zwischenstufen bei intermediären Reaktionstemperaturen oder auch eine thermische Zersetzung von $\text{Al}(\text{NH}_2)\text{NH}$ in mit Ammoniak durchströmter Ionischer Flüssigkeit darstellen.

Nachdem die Synthesemethode zur Darstellung von Metallnitrid-Nanopartikeln durch thermische Zersetzung in Ionischer Flüssigkeit in dieser Arbeit weiterentwickelt wurde, bietet es sich an, die gewonnenen Erkenntnisse auf die Synthese weiterer Metallnitride anzuwenden. In Anlehnung an die Ge_3N_4 -Synthese wäre beispielsweise die Synthese von Sn_3N_4 -Nanopartikeln interessant, da Sn_3N_4 eine Bandlücke von 1,6 eV und damit Absorption im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums aufweist. Die besondere Herausforderung dieser Synthese liegt in der im Vergleich zu Ge_3N_4 noch geringeren thermischen Stabilität gegenüber der Zersetzung in die Elemente, die eine genaue Temperaturkontrolle der Reaktion voraussetzt.^[192,193]

Die erfolgreiche Synthese von ZnGeN_2 -Nanopartikeln zeigt das große Potential der entwickelten Synthesemethode zur Darstellung ternärer Metallnitrid-Nanopartikel, die sich oft schwierig gestaltet. Maßgeblich für den Erfolg der Synthese der ZnGeN_2 -Nanopartikel war die Kontrolle der Reaktionsführung, um die Bildung separater binärer Partikel zu vermeiden. Die genaue chemische Zusammensetzung der erhaltenen ZnGeN_2 -Vorstufe ist bisher nicht bekannt und sollte genauer analysiert werden, um den Reaktionsmechanismus besser zu verstehen. Eine Möglichkeit hierfür könnte die Darstellung der ZnGeN_2 -Vorstufe in kristalliner Form, beispielsweise durch eine langsame Festkörperreaktion von $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{NH}_2)_4]$ und GeI_4 in Ionischer Flüssigkeit, und anschließende Untersuchung mittels Einkristallstrukturanalyse darstellen.

Die Reihe der II-IV- N_2 -Halbleiter enthält viele Vertreter, die aufgrund ihrer Bandlücke im sichtbaren Bereich des Lichts oder im nahen UV-Bereich interessant sind, beispielsweise ZnSiN_2 , ZnTiN_2 und MgGeN_2 .^[120,121,194] Aufgrund der chemischen Ähnlichkeit zu ZnGeN_2 sollte das entwickelte Synthesekonzept für ZnGeN_2 -Nanopartikel direkt auf die Synthese weiterer II-IV- N_2 -Nanopartikel übertragbar sein. Auch die Synthese von InN-Nanopartikeln sowie darauf aufbauend die Darstellung von $(\text{In,Ga})\text{N}$ -Nanopartikeln könnte aufgrund ihrer Lumineszenzeigenschaften sehr interessant sein.

8 | Experimentelle Methoden

8.1 Arbeiten unter Schutzgasatmosphäre

Für luftempfindliche Substanzen ist ein Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit unabdingbar. Hierzu wurden Handschuhkästen sowie Vakuum- und Schutzgasapparaturen verwendet, um Feststoffe und Lösungsmittel unter Luftausschluss zu handhaben. Soweit möglich wurden auch alle Analysen durch Verwendung entsprechender Apparaturen und Probenhalter unter Inertbedingungen durchgeführt.

Handschuhkästen

Ein Handschuhkasten (Engl. *Glovebox*) ist eine geschlossene Box, die über eine externe Gasversorgung mit einer beliebigen Atmosphäre befüllt werden kann. Durch Verwendung eines wasser- und sauerstofffreien Inertgases mit leichtem Überdruck gegenüber der Umgebung können oxidations- und hydrolyseempfindliche Chemikalien sowie absolutierte Lösungsmittel darin offen gehandhabt werden. Ein Gasreinigungssystem, bestehend aus einem Staubfilter, einem Molekularsieb, einem Aktivkohlefilter und einem Kupferkatalysator, befreit die Atmosphäre von Sauerstoff, Wasser sowie etwaigen Lösemitteldämpfen, sodass ein Wasser- und Sauerstoffgehalt von $\leq 0,1$ ppm gewährleistet werden kann. In die Frontscheibe eingelassene gasdichte Handschuhe ermöglichen die Arbeit im Inneren. Zum Einbringen von Chemikalien und Arbeitsmaterialien sind Handschuhkästen mit Schleusen ausgestattet, die vor Öffnen zur Box hin evakuiert und mit dem verwendeten Inertgas geflutet werden.

In dieser Arbeit wurden hauptsächlich Handschuhkästen von MBRAUN (München, Deutschland) verwendet. Die Handschuhkästen wurden unter Argonatmosphäre mit einer Reinheit von 99,999 % betrieben, der Sauerstoff- und Wassergehalt der Atmosphäre betrug $\leq 0,1$ ppm. Ein mit einer Zentrifuge ausgestatteter Handschuhkasten, dargestellt in Abbildung 8.1, ermöglichte die Aufarbeitung von Nanopartikelsuspensionen unter Schutzgas.



Abbildung 8.1: Aufbau eines doppelten Handschuhkastens mit integrierter Zentrifuge.

Vakuum- und Schutzgasapparatur

Die Synthesen der Metallnitrid-Nanopartikel sowie hydrolyseempfindlicher Edukte und Zwischenprodukte wurden an einer Vakuum- und Schutzgasanlage durchgeführt, die auch als *Schlenk*-Apparatur bezeichnet wird. Sie umfasst zwei parallele Glasleitungen, eine mit angeschlossener Drehschieberpumpe und die andere verbunden mit einer Inertgasleitung. Die Drehschieberpumpe ist durch eine vorgeschaltete Kühlfalle, die mit flüssigem Stickstoff auf $-210\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt wird, vor Kontakt mit Lösemitteldämpfen und flüchtigen Chemikalien geschützt. Das als Inertgas verwendete Argon wird über einen Trockenturm und einen Titanschwammofen von Wasser und Sauerstoff befreit und mit einem Überdruck von 100 mbar gegenüber dem Umgebungsdruck eingeleitet. Die für diese Arbeit hauptsächlich verwendete *Schlenk*-Apparatur ist in Abbildung 8.2 dargestellt. Über einen Hahn können angeschlossene Gefäße wahlweise evakuiert oder mit Argon geflutet werden. Verwendete Glasgeräte wurden vor Kontakt mit hydrolyseempfindlichen Chemikalien evakuiert und auf $300\text{--}400\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt, um adsorbiertes Wasser zu entfernen.

Für die vorliegende Arbeit wurde Argon (AIR LIQUIDE, Paris, Frankreich) mit einer Reinheit von 99,999 % als Inertgas verwendet. Das Gas wurde über einen Trockenturm, bestehend aus Blaugel (Silicagel mit CoCl_2 als Indikator), KOH, Molekularsieb (4 \AA) und P_4O_{10} , und einen auf $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzten Titanschwammofen von Wasser und Sauerstoff befreit. Die verwendete Drehschieberpumpe erreichte einen Druck von $\leq 1 \cdot 10^{-3}$ mbar. Für die Synthe-

sen der Metallamide und -nitride wurde Ammoniak (AIR LIQUIDE, Paris, Frankreich) mit einer Reinheit von 99,98 % über eine zusätzliche an die *Schlenk*-Apparatur angeschlossene Druckgasflasche dem Reaktionsgefäß zugeführt.

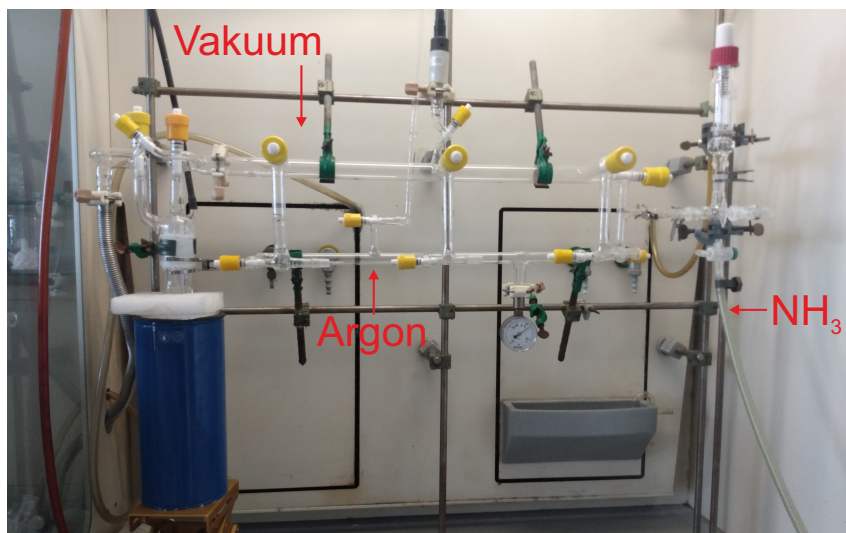


Abbildung 8.2: Aufbau einer Schlenk-Apparatur mit zusätzlichem Einlass für Ammoniak.

8.2 Reagenzien und Lösungsmittel

Aufreinigung von Lösungsmitteln

Für Synthesen und zur Aufreinigung der hydrolyseempfindlichen Nanopartikel wurden absolutierte Lösungsmittel verwendet. Diese wurden folgendermaßen getrocknet:

Acetonitril wurde zunächst über wasserfreiem CaCl_2 vorgetrocknet, anschließend unter Argon erst über P_4O_{10} und dann über CaH_2 destilliert und durch dreimaliges Einfrieren, Evakuieren und Auftauen entgast.

Methanol wurde über mit Iod aktiviertem Magnesium zwei Tage lang refluxiert und anschließend unter Argonatmosphäre abdestilliert.

Toluol und Tetrahydrofuran wurden über Natrium und Benzophenon refluxiert, bis eine tiefblaue Farbe aufgrund des Benzophenonradikals erreicht wurde, und unter Argonatmosphäre abdestilliert.

Tabelle 8.1: Liste der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Chemikalien .

Substanz	Summenformel	Reinheit	Lieferant
Acetonitril	$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$	Extra Pure	Acros Organics
Aluminium	Al	$\geq 99 \%$	Merck
Aluminium(III)chlorid	AlCl_3	99 %	abcr
Aluminium(III)iodid	AlI_3		Eigene Synthese
Ammoniak	NH_3	99,98 %	Air Liquide
Calcium(II)hydrid	CaH_2	$\geq 95 \%$	Merck
Dichlormethan	CH_2Cl_2	$\geq 99,9 \%$	Merck
Diethylzink	$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	1 M in Hexan	Sigma-Aldrich
Eisen(III)oxid	Fe_2O_3	$\geq 99,995 \%$	Sigma-Aldrich
Germanium(IV)chlorid	GeCl_4	99,999 %	Alfa Aesar
Germanium(IV)iodid	GeI_4		Eigene Synthese
Germanium(IV)oxid	GeO_2	99,999 %	abcr
Iod	I	$\geq 99,99 \%$	Sigma-Aldrich
Iodwasserstoff	HI	57 Gew.% in H_2O	Fluka
Kalium	K	98 %	Merck
Kaliumamid	KNH_2		Eigene Synthese
Lithiumbistriflimid	$\text{Li}[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$	reinst	3M
Magnesium	Mg	98 %	Sigma-Aldrich
Methanol	CH_3OH	$\geq 99,9 \%$	Riedel-de-Haën
Natrium	Na	99 %	Sigma-Aldrich
Phosphor(V)oxid	P_4O_{10}	$\geq 98 \%$	Sigma-Aldrich
Tetrahydrofuran	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	$\geq 95 \%$	Theo Seulberger
Toluol	C_7H_8	99 %	Theo Seulberger
Tributylmethyl- ammoniumchlorid	$[\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_4\text{H}_9)_3]\text{Cl}$	75 Gew.% in H_2O	Thermo Scientific
Trihexyltetradecyl- phosphoniumchlorid	$[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3(\text{C}_{14}\text{H}_{29})]\text{Cl}$	$> 95 \%$	IoLiTec
Zink	Zn		Merck
Zink(II)iodid	ZnI_2		Eigene Synthese

Synthese und Aufreinigung der Ionischen Flüssigkeiten

Die Synthese der Ionischen Flüssigkeit $[\text{Bu}_3\text{MeN}][\text{NTf}_2]$ erfolgte durch Metathese von $[\text{Bu}_3\text{MeN}]\text{Cl}$ und $\text{Li}[\text{NTf}_2]$ in wässriger Lösung. Nach erfolgter Reaktion wurde die Ionische Flüssigkeit mit Dichlormethan extrahiert. Entstandenes Lithiumchlorid wurde durch wiederholtes Waschen mit Wasser entfernt. Die nach Entfernen von Dichlormethan unter reduziertem Druck erhaltene Ionische Flüssigkeit wurde anschließend wasserfrei getrocknet. $[\text{BMIm}]\text{Cl}$ und $[\text{Hex}_3\text{TedP}]\text{Cl}$ wurden kommerziell erworben und bei erhöhter Temperatur unter reduziertem Druck getrocknet.

$[\text{Bu}_3\text{MeN}][\text{NTf}_2]$: $\text{Li}[\text{NTf}_2]$ (100,6 g, 0,35 mol) wurde in 400 mL destilliertem Wasser gelöst. Ein Überschuss an wässriger $[\text{Bu}_3\text{MeN}]\text{Cl}$ -Lösung (120 mL, 0,38 mol) wurde zugegeben und kurz gerührt. Zur Phasenseparation wurden 200 mL Dichlormethan und 400 mL Wasser zugegeben. Nach Extraktion der entstandenen Ionischen Flüssigkeit wurde die organische Phase sieben mal mit etwa 30 mL Wasser gewaschen. Anschließend wurde Dichlormethan unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt schließlich bei 130 °C für drei Tage bei $1 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet.

$[\text{BMIm}]\text{Cl}$: $[\text{BMIm}]\text{Cl}$ wurde kommerziell erworben und vor Verwendung bei 130 °C für drei Tage bei $1 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet.

$[\text{Hex}_3\text{TedP}]\text{Cl}$: $[\text{Hex}_3\text{TedP}]\text{Cl}$ wurde kommerziell erworben und bei 150 °C und reduziertem Druck für fünf Tage getrocknet, wobei nur ein Druck von $2 \cdot 10^{-2}$ mbar anstatt des Endvakuum von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar erreicht wurde. Dies ist auf enthaltene schwerflüchtige Verunreinigungen oder verbleibendes Wasser durch Bildung eines Azeotrops mit $[\text{Hex}_3\text{TedP}]\text{Cl}$ zurückzuführen.^[189]

Eduktsynthesen

KNH_2 : Die Synthese von KNH_2 erfolgte anhand einer modifizierten Synthese nach *Juza et al.*^[195] Kalium (2 g, 51 mmol) wurde bei –33 °C in etwa 50 mL Ammoniak gelöst. Zu der Lösung wurde eine Spatelspitze Fe_2O_3 gegeben, das als Katalysator fungiert. Nach erfolgter Umsetzung des Kaliums, sichtbar anhand der Entfärbung der blauen Elektridlösung, wurde Ammoniak durch langsames Erwärmen auf Raumtemperatur entfernt. Der Katalysator wurde durch Auswaschen des erhaltenen Feststoffes über einer Glasfritte mit flüssigem Ammoniak abgetrennt, um KNH_2 in Form eines farblosen feinen Pulvers zu erhalten.

AlI₃: AlI₃ wurde anhand einer modifizierten Literatursynthese durch direkte Umsetzung der Elemente dargestellt und durch anschließende Vakuumsublimation aufgereinigt.^[178] Aluminiumspäne (0,45 g, 16,7 mmol) wurden in einer Glasampulle unter Argonatmosphäre vorsichtig erhitzt und schrittweise mit Iod (5,21 g, 41,0 mmol) versetzt, sodass die Reaktion durch ihre eigene Reaktionswärme am Laufen gehalten wurde. Nach erfolgter Reaktion wurde das Produkt noch für 60 min geschmolzen gehalten, um eine vollständige Umsetzung des Iods sicherzustellen. An der Glasoberfläche haftendes Iod wurde unter reduziertem Druck entfernt, bevor die Glasampulle bei reduziertem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar abgeschmolzen wurde. Anschließend wurde AlI₃ durch Vakuumsublimation vom Aluminiumüberschuss abgetrennt, indem die Ampulle einseitig auf 210 °C für 16 h erhitzt wurde. Auf diese Weise wurde AlI₃ in Form farbloser Kristalle erhalten.

GeI₄: GeI₄ wurde anhand einer modifizierten Literatursynthese aus GeO₂ und wässriger HI-Lösung dargestellt.^[178] GeO₂ (5,0 g, 47,8 mmol) wurde mit 28 mL 57 %iger wässriger HI-Lösung (entspricht 27,1 g, 212,1 mmol HI) versetzt. Durch langsames Erwärmen und Refluxieren für 10 min löste sich GeO₂ und orangerotes GeI₄ wurde gebildet. Der Feststoff wurde abfiltriert, getrocknet und unter Argonatmosphäre in Toluol umkristallisiert. Auf diese Weise wurde GeI₄ in Form orangeroter Kristalle erhalten.

ZnI₂: ZnI₂ wurde anhand einer modifizierten Literatursynthese durch direkte Umsetzung von Zink und Iod in Tetrahydrofuran dargestellt.^[178] Zinkstaub (2,0 g, 30,6 mmol) wurde mit Iod (10,0 g, 78,8 mmol) in 20 mL Tetrahydrofuran bis zur Entfärbung refluxiert. Das gelöste Produkt wurde mit einer Glasfritte von verbleibenden Zink und/oder ZnO abgetrennt. Nach Abdestillieren von Tetrahydrofuran und Trocknen des Feststoffes unter reduziertem Druck wurde ZnI₂ in Form eines farblosen Pulvers erhalten.

8.3 Eigene Synthesevorschriften

Wenn nicht anders angegeben fanden alle in Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Synthesen und Aufarbeitungsschritte unter Argonatmosphäre statt.

Ge₃N₄-Nanopartikel: Zu GeI₄ (290 mg, 0,5 mmol) wurden bei –33 °C etwa 15 ml Ammoniak einkondensiert, woraufhin sich eine farblose Suspension bildete. Diese Suspension wurde für weitere 15 min gerührt, bevor KNH₂ (121,3 mg, 2,2 mmol) zugegeben wurde. Durch Erwärmen auf Raumtemperatur wurde Ammoniak langsam verdampft. Zum erhaltenen farblosen Feststoff wurden 15 mL [Bu₃MeN][NTf₂] gegeben und der Feststoff unter

Rühren redispergiert. Mittels eines Heizmantels wurde die Suspension auf 290 °C erhitzt und die Temperatur für 60 min gehalten. Nach Abkühlen wurde die Suspension mit 15 mL Acetonitril verdünnt und die Partikel wurden bei 22 000 rpm abzentrifugiert. Zum Entfernen des entstandenen KI wurde der Feststoff zwei weitere Male in je 15 mL Acetonitril redispergiert und abzentrifugiert. Die Partikel wurden in Acetonitril redispergiert oder unter reduziertem Druck getrocknet.

AlN-Nanopartikel Zu AlI_3 (204 mg, 0,5 mmol) wurden bei –33 °C etwa 15 ml Ammoniak einkondensiert, woraufhin sich eine farblose Lösung bildete. Zu dieser Lösung wurde KNH_2 (91 mg, 1,65 mmol) gegeben, woraufhin sich eine farblose Suspension bildete, die für weitere 30 min gerührt wurde. Durch langsames Erwärmen auf Raumtemperatur wurde Ammoniak entfernt. Der erhaltene farblose Feststoff wurde unter Rühren in 15 mL $[\text{Bu}_3\text{MeN}][\text{NTf}_2]$ redispergiert. Mittels eines Heizmantels wurde die Suspension auf 290 °C erhitzt und die Temperatur für 60 min gehalten. Nach Abkühlen wurde die Suspension mit 15 mL Acetonitril verdünnt und die Partikel wurden bei 22 000 rpm abzentrifugiert. Zum Entfernen des entstandenen KI wurde der Feststoff zwei weitere Male in je 15 mL Acetonitril redispergiert und abzentrifugiert. Die Partikel wurden in Acetonitril redispergiert oder unter reduziertem Druck getrocknet.

ZnGeN₂-Nanopartikel Zu ZnI_2 (239 mg, 0,75 mmol) wurden bei –33 °C etwa 30 ml Ammoniak einkondensiert, woraufhin sich eine farblose Lösung bildete. Bei Zugabe von KNH_2 (165 mg, 3,0 mmol) bildet sich eine farblose Suspension. Durch langsames Erwärmen auf Raumtemperatur wurde Ammoniak entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde in 30 mL Acetonitril resuspendiert und mit GeI_4 (290 mg, 0,5 mmol) umgesetzt. Nach Rühren für 60 min wurde weiteres KNH_2 (55 mg, 0,5 mmol) zugegeben und für weitere 60 min gerührt. Die erhaltene Suspension wurde zentrifugiert und der Feststoff zwei weitere Male in je 15 mL Acetonitril resuspendiert und abzentrifugiert. Nach Entfernen restlichen Acetonitrils unter reduziertem Druck wurde das erhaltene feine Pulver in 15 mL $[\text{Bu}_3\text{MeN}][\text{NTf}_2]$ unter Rühren redispergiert. Mittels eines Heizmantels wurde die Suspension auf 290 °C erhitzt und die Temperatur für 60 min gehalten. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Suspension mit 15 mL Acetonitril verdünnt und die Partikel wurden bei 22 000 rpm abzentrifugiert. Zum Entfernen des entstandenen KI wurde der Feststoff zwei weitere Male in je 15 mL Acetonitril redispergiert und abzentrifugiert. Die Partikel wurden in Acetonitril redispergiert oder unter reduziertem Druck getrocknet.

Aufreinigung der Nanopartikel

Zur Aufreinigung der in Ionischer Flüssigkeit synthetisierten Nanopartikel wurden die Suspensionen im Anschluss an die Synthese mit 15 mL Acetonitril verdünnt, um die Viskosität der Ionischen Flüssigkeit zu senken, und anschließend durch Zentrifugation bei 22 000 rpm (42 748 g) für 15 min von der Reaktionsmischung abgetrennt. Der Überstand wurde vorsichtig abdekantiert und die Partikel wurden in 15 mL Acetonitril resuspendiert. Um die Proben von Nebenprodukten sowie restlicher ionischer Flüssigkeit zu befreien, wurden die Nanopartikel insgesamt drei mal abzentrifugiert und in Acetonitril resuspendiert. Abschließend wurden die erhaltenen Partikel für die analytische Charakterisierung entweder in Acetonitril resuspendiert oder unter vermindertem Druck getrocknet. Für die vorliegende Arbeit wurde eine Zentrifuge des Typs 3K30 der Firma SIGMA (Osterode am Harz, Deutschland) verwendet.

Literatur

- [1] C. Feldmann, T. Jüstel, C. R. Ronda, P. J. Schmidt, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 511–516.
- [2] H. J. Round, *Electr. World* **1907**, *49*, 308.
- [3] R. N. Hall, G. E. Fenner, J. D. Kingsley, T. J. Soltys, R. O. Carlson, *Phys. Rev. Lett.* **1962**, *9*, 366–368.
- [4] N. Holonyak., S. F. Bevacqua, *Appl. Phys. Lett.* **1962**, *1*, 82–83.
- [5] NobelPrize.org, The Nobel Prize in Physics 2014, **2014**.
- [6] S. Nakamura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7770–7788.
- [7] S. Pimputkar, J. S. Speck, S. P. DenBaars, S. Nakamura, *Nat. Photonics* **2009**, *3*, 180–182.
- [8] G. Zissis, P. Bertoldi, T. Serrenho, Update on the status of LED-lighting world market since 2018, Techn. Ber., European Commission, Joint Research Centre, **2021**.
- [9] K. H. Wedepohl, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1995**, *59*, 1217–1232.
- [10] M. Frenzel, C. Mikolajczak, M. A. Reuter, J. Gutzmer, *Resour. Policy* **2017**, *52*, 327–335.
- [11] C. Candelise, M. Winskel, R. Gross, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **2012**, *20*, 816–831.
- [12] A. Stamp, P. A. Wäger, S. Hellweg, *Resour. Conserv. Recycl.* **2014**, *93*, 156–167.
- [13] M. Woodhouse, M. Lokanc, R. Eggert, M. Redlinger, The Availability of Indium: The Present, Medium Term, and Long Term, Techn. Ber., National Renewable Energy Laboratory, **2015**, S. 1–79.
- [14] H. G. Grimm, A. Sommerfeld, *Z. Phys.* **1926**, *36*, 36–59.
- [15] Y. Hinuma, T. Hatakeyama, Y. Kumagai, L. A. Burton, H. Sato, Y. Muraba, S. Iimura, H. Hiramatsu, I. Tanaka, H. Hosono, F. Oba, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 11962.
- [16] A. D. Martinez, A. N. Fioretti, E. S. Toberer, A. C. Tamboli, *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 11418–11435.
- [17] L. E. Toth in *Refract. Mater. A Ser. Monogr. Vol. 7*, (Hrsg.: J. L. Margrave), Academic Press, New York, **1971**.

- [18] K. Maeda, N. Saito, D. Lu, Y. Inoue, K. Domen, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 4749–4755.
- [19] K. Xu, P. Chen, X. Li, Y. Tong, H. Ding, X. Wu, W. Chu, Z. Peng, C. Wu, Y. Xie, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4119–4125.
- [20] H. Yan, C. Tian, L. Wang, A. Wu, M. Meng, L. Zhao, H. Fu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6325–6329.
- [21] H. Wang, J. Li, K. Li, Y. Lin, J. Chen, L. Gao, V. Nicolosi, X. Xiao, J.-M. Lee, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 1354–1390.
- [22] F. Meng, H. Zhong, D. Bao, J. Yan, X. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10226–10231.
- [23] S. Marchesini, C. M. McGilvery, J. Bailey, C. Petit, *ACS Nano* **2017**, *11*, 10003–10011.
- [24] Z. Zhong, F. Qian, D. Wang, C. M. Lieber, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 343–346.
- [25] Y. Wang, T. Guo, Z. Tian, K. Bibi, Y.-Z. Zhang, H. N. Alshareef, *Adv. Mater.* **2022**, *34*, 2108560.
- [26] C. Janiak, T. Klapötke, H.-J. Meyer, R. Alsasser, *Moderne Anorganische Chemie*, 3. Aufl., (Hrsg.: E. Riedel), De Gruyter, Berlin, **2007**.
- [27] C. G. Van de Walle, J. Neugebauer, *J. Appl. Phys.* **2004**, *95*, 3851–3879.
- [28] V. B. Sandomirskii, *Sov. J. Exp. Theor. Phys.* **1963**, *16*, 1630.
- [29] F. Montanarella, M. V. Kovalenko, *ACS Nano* **2022**, *16*, 5085–5102.
- [30] NobelPrize.org, The Nobel Prize in Chemistry 2023, **2023**.
- [31] R. A. Karaballi, Y. E. Monfared, M. Dasog, *Chem. – A Eur. J.* **2020**, *26*, 8499–8505.
- [32] A. Demirel, T. Öztaş, C. Kurşungöz, İ. Yılmaz, B. Ortaç, *J. Nanoparticle Res.* **2016**, *18*, 128.
- [33] C. Giordano, M. Antonietti, *Nano Today* **2011**, *6*, 366–380.
- [34] W. Lei, M. G. Willinger, M. Antonietti, C. Giordano, *Chem. – A Eur. J.* **2015**, *21*, 18976–18982.
- [35] A. Egeberg, O. Wenzel, R. Popescu, D. Gerthsen, C. Feldmann, *ChemistryOpen* **2021**, *10*, 334–339.
- [36] C. Collado, G. Goglio, G. Demazeau, A. S. Barrière, L. Hirsch, M. Leroux, *Mater. Res. Bull.* **2002**, *37*, 841–848.

-
- [37] B. Giroire, S. Marre, A. Garcia, T. Cardinal, C. Aymonier, *React. Chem. Eng.* **2016**, *1*, 151–155.
- [38] A. C. Frank, R. A. Fischer, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 961–964.
- [39] B. Mazumder, A. L. Hector, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 4673–4686.
- [40] M. Parvizian, J. De Roo, *Nanoscale* **2021**, *13*, 18865–18882.
- [41] H. F. Gaiser, R. Popescu, D. Gerthsen, C. Feldmann, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 2312–2315.
- [42] M. Antonietti, D. Kuang, B. Smarsly, Y. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4988–4992.
- [43] T. D. Boyko, A. Hunt, A. Zerr, A. Moewes, *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *111*, 97402.
- [44] K. Du, C. Bekele, C. C. Hayman, J. C. Angus, P. Pirouz, K. Kash, *J. Cryst. Growth* **2008**, *310*, 1057–1061.
- [45] Y. Taniyasu, M. Kasu, T. Makimoto, *Nature* **2006**, *441*, 325–328.
- [46] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, 5. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2013**.
- [47] T. Hecht, *Physikalische Grundlagen der IR-Spektroskopie*, Springer, Berlin, **2019**.
- [48] H. Günzler, H.-U. Gremlich, *IR-Spektroskopie: Eine Einführung*, 4. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.
- [49] M. Milosevic, *Internal Reflection and ATR Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Hoboken, **2012**.
- [50] B. J. Clark, *UV spectroscopy: Techniques, Instrumentation, Data Handling*, 1. Auflage, Chapman & Hall, London, **1993**.
- [51] H.-H. Perkampus, *UV-VIS-Spektroskopie und ihre Anwendungen*, Springer, Berlin, **1986**.
- [52] T. Trindade, P. O'Brien, N. L. Pickett, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3843–3858.
- [53] P. Kubelka, F. Munk, *Z. Tech. Phys* **1931**, *12*, 593–601.
- [54] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, *Phys. Status Solidi* **1966**, *15*, 627–637.
- [55] C. S. S. R. Kumar, *UV-VIS and Photoluminescence Spectroscopy for Nanomaterials Characterization*, 1. Auflage, Springer, Berlin, **2013**.
- [56] I. Pelant, *Luminescence Spectroscopy of Semiconductors*, Oxford University Press, Oxford, **2012**.

- [57] G. Blasse, B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer, Berlin, **1994**.
- [58] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3. Aufl., (Hrsg.: J. R. Lakowicz), Springer, New York, **2006**.
- [59] J. C. de Mello, H. F. Wittmann, R. H. Friend, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 230–232.
- [60] D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analytics*, 7. Aufl., Cengage Learning, Boston (MA), **2017**.
- [61] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 8. Auflage, Springer, Berlin, **2015**.
- [62] W. Borchardt-Ott, H. Sowa, *Kristallographie: Eine Einführung für Naturwissenschaftler*, 8. Auflage, Springer, Berlin, **2013**.
- [63] M. Grundmann, *The Physics of Semiconductors*, 3. Aufl., Springer, **2016**.
- [64] C. Kittel, *Einführung in Die Festkörperphysik*, Oldenbourg, München, **2006**.
- [65] R. E. Dinnebier, *Rietveld Refinement: Practical Pattern Analysis Using Topas 5.0*, De Gruyter, Berlin, **2018**.
- [66] J. E. P. David L. Bish, *Modern Powder Diffraction*, De Gruyter, Berlin, **1989**.
- [67] V. Pecharsky, P. Zavalij, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, Springer, Berlin, **2009**.
- [68] P. Scherrer, *Nachr. Ges. Wiss. Goettingen Math.-Phys. Kl.* **1918**, 2, 98–100.
- [69] J. Ackermann, *Handbuch für die Rasterelektronenmikroskope SUPRA (VP) und ULTRA*, Zeiss, Oberkochen, **2004**.
- [70] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. M. Ritchie, J. H. J. Scott, D. C. Joy, *Microscopy and X-Ray Microanalysis*, 4. Aufl., Springer, New York, **2018**.
- [71] D. Meschede, *Gerthsen Physik*, 25. Aufl., Springer Spektrum, **2010**.
- [72] L. de Broglie, *Found. Phys.* **1970**, 1, 5–15.
- [73] D. B. Williams, C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*, 2. Aufl., Springer, **2009**.
- [74] R. F. Egerton, *Reports Prog. Phys.* **2009**, 72, 16502.
- [75] T. Coenen, N. M. Haegel, *Appl. Phys. Rev.* **2017**, 4, 31103.
- [76] J. Schindelin, I. Arganda-Carreras, E. Frise, V. Kaynig, M. Longair, T. Pietzsch, S. Preibisch, C. Rueden, S. Saalfeld, B. Schmid, J.-Y. Tinevez, D. J. White, V. Hartenstein, K. Eliceiri, P. Tomancak, A. Cardona, *Nat. Methods* **2012**, 9, 676–682.

-
- [77] P. F. Schmidt, *Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse*, expert, Weinheim, **1994**.
- [78] G. Cliff, G. W. Lorimer, *J. Microsc.* **1975**, *103*, 203–207.
- [79] E. Feldbach, A. Zerr, L. Museur, M. Kitauro, G. Manthilake, F. Tessier, V. Krasnenko, A. Kanaev, *Electron. Mater. Lett.* **2021**, *17*, 315–323.
- [80] B. H. D. Jayatunga, W. R. Lambrecht, *Phys. Rev. B* **2020**, *102*, 195203.
- [81] T. Maeda, T. Yasuda, M. Nishizawa, N. Miyata, Y. Morita, S. Takagi, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 3181–3183.
- [82] S. N. Ruddlesden, P. Popper, *Acta Crystallogr.* **1958**, *11*, 465–468.
- [83] K. Leinenweber, M. O’Keeffe, M. Somayazulu, H. Hubert, P. F. McMillan, G. H. Wolf, *Chem. – A Eur. J.* **1999**, *5*, 3076–3078.
- [84] G. Serghiou, G. Miehe, O. Tschauer, A. Zerr, R. Boehler, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 4659–4662.
- [85] A. Zerr, G. Miehe, G. Serghiou, M. Schwarz, E. Kroke, R. Riedel, H. Fueß, P. Kroll, R. Boehler, *Nature* **1999**, *400*, 340–342.
- [86] R. Schwarz, P. W. Schenk, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1930**, *63*, 296–300.
- [87] W. C. Johnson, G. H. Ridgely, *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, *56*, 2395–2397.
- [88] W. C. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1930**, *52*, 5160–5165.
- [89] A. P. Alivisatos, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13226–13239.
- [90] H. Nagai, T. Niimi, *J. Electrochem. Soc.* **1968**, *115*, 671.
- [91] A. R. Zanatta, I. Chambouleyron, P. V. Santos, *J. Appl. Phys.* **1996**, *79*, 433–438.
- [92] K. Kutsuki, G. Okamoto, T. Hosoi, T. Shimura, H. Watanabe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2008**, *47*, 2415.
- [93] Y. H. Gao, Y. Bando, T. Sato, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 4565–4567.
- [94] Z. Huang, R. Su, H. Yuan, J. Zhang, F. Chen, Q. Shen, L. Zhang, *Ceram. Int.* **2018**, *44*, 10858–10862.
- [95] H. He, T. Sekine, T. Kobayashi, K. Kimoto, *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 4403–4406.
- [96] D. Blanco, P. Oulego, D. Ramos, B. Fernández, J. M. Cuetos, *Thermochim. Acta* **2017**, *656*, 70–84.
- [97] E. E. Crisman, O. J. Gregory, P. J. Stiles, *J. Electrochem. Soc.* **1984**, *131*, 1896–1900.
- [98] M. Billy, M. Brossard, *C. R. Seances Acad. Sci. Ser. C* **1973**, *276*, 859–862.

- [99] J. Vilcarromero, F. C. Marques, *J. Appl. Phys.* **1994**, 76, 615–617.
- [100] J. B. Peri, *J. Phys. Chem.* **1966**, 70, 2937–2945.
- [101] K. Hanke, M. Kaufmann, G. Schwaab, M. Havenith, C. T. Wolke, O. Gorlova, M. A. Johnson, B. P. Kar, W. Sander, E. Sanchez-Garcia, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 8518–8529.
- [102] A. Dopilka, A. Childs, S. Bobev, C. K. Chan, *Chem. Mater.* **2020**, 32, 9444–9457.
- [103] A. E. Gleason, C. A. Bolme, H. J. Lee, B. Nagler, E. Galtier, R. G. Kraus, R. Sandberg, W. Yang, F. Langenhorst, W. L. Mao, *Nat. Commun.* **2017**, 8, 1481.
- [104] P. M. Diehm, P. Ágoston, K. Albe, *ChemPhysChem* **2012**, 13, 2443–2454.
- [105] W. Ostwald, *Z. Phys. Chemie* **1897**, 22U, 289–330.
- [106] N. M. Hwang, J. H. Hahn, D. Y. Yoon, *J. Cryst. Growth* **1996**, 160, 87–97.
- [107] D. S. Zhao, M. Zhao, Q. Jiang, *Diam. Relat. Mater.* **2002**, 11, 234–236.
- [108] D. Bartenbach, O. Wenzel, R. Popescu, L.-P. Faden, A. Reiß, M. Kaiser, A. Zimina, J.-D. Grunwaldt, D. Gerthsen, C. Feldmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 17373–17377.
- [109] M. v. Smoluchowski, *Z. Phys. Chem.* **1918**, 92U, 129–168.
- [110] J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier, *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, 11, 55–75.
- [111] C. G. Granqvist, R. A. Buhrman, *J. Appl. Phys.* **1976**, 47, 2200–2219.
- [112] R. Rossetti, S. Nakahara, L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **1983**, 79, 1086–1088.
- [113] A. R. Kortan, R. Hull, R. L. Opila, M. G. Bawendi, M. L. Steigerwald, P. J. Carroll, L. E. Brus, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1327–1332.
- [114] J. Owen, L. Brus, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 10939–10943.
- [115] M. Yang, S. J. Wang, G. W. Peng, R. Q. Wu, Y. P. Feng, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 91, 132906.
- [116] P. E. Van Camp, V. E. Van Doren, J. T. Devreese, *Phys. Rev. B* **1991**, 44, 9056–9059.
- [117] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, L. R. Ram-Mohan, *J. Appl. Phys.* **2001**, 89, 5815–5875.
- [118] M. Maunaye, J. Lang, *Mater. Res. Bull.* **1970**, 5, 793–796.
- [119] T. Endo, Y. Sato, H. Takizawa, M. Shimada, *J. Mater. Sci. Lett.* **1992**, 11, 424–426.
- [120] J. Häusler, S. Schimmel, P. Wellmann, W. Schnick, *Chem. - Eur. J.* **2017**, 23, 12275–12282.

-
- [121] J. Häusler, R. Niklaus, J. Minár, W. Schnick, *Chem. - Eur. J.* **2018**, *24*, 1686–1693.
- [122] S. Kikkawa, H. Morisaka, *Solid State Commun.* **1999**, *112*, 513–515.
- [123] R. Viennois, T. Taliercio, V. Potin, A. Errebbahi, B. Gil, S. Charar, A. Haidoux, J.-C. Tédénac, *Mater. Sci. Eng. B* **2001**, *82*, 45–49.
- [124] J. E. van Nostrand, J. D. Albrecht, R. Cortez, K. D. Leedy, B. Johnson, M. J. O’keefe, *J. Electron. Mater.* **2005**, *34*, 1349–1356.
- [125] K. Zhang, J. Lu, D. Zhao, L. Wang, H. Qin, W. Liu, T. Mei, *Chem. Lett.* **2018**, *47*, 1318–1320.
- [126] J. Engering, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 109–115.
- [127] W. L. Larson, H. P. Maruska, D. A. Stevenson, *J. Electrochem. Soc.* **1974**, *121*, 1673.
- [128] N. Feldberg, J. D. Aldous, W. M. Linhart, L. J. Phillips, K. Durose, P. A. Stampe, R. J. Kennedy, D. O. Scanlon, G. Vardar, R. L. Field III, T. Y. Jen, R. S. Goldman, T. D. Veal, S. M. Durbin, *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *103*, 42109.
- [129] M. Shang, J. Wang, J. Fan, H. Lian, Y. Zhang, J. Lin, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 9306–9317.
- [130] R. Juza, K. Fasold, W. Kuhn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1937**, *234*, 86–96.
- [131] L. Walz, D. Thiery, E. M. Peters, H. Wendel, E. Schoenherr, M. Wojnowski, *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater., Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **1993**, *208*, 207–211.
- [132] L. Vegard, *Z. Phys.* **1921**, *5*, 17–26.
- [133] R. Juza, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1937**, *231*, 121–135.
- [134] T. M. M. Richter, S. Zhang, R. Niewa, *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **2013**, *228*, 351–358.
- [135] T. Yamaguchi, O. Lindqvist, *Acta Chem. Scand.* **1981**, *35a*, 811–814.
- [136] G. Lucazeau, L. Guemas, A. Novak, *Inorganica Chim. Acta* **1976**, *20*, 11–18.
- [137] D. N. Ishikawa, C. S., *Vib. Spectrosc.* **1994**, *8*, 87–95.
- [138] T. M. M. Richter, N. S. A. Alt, E. Schlücker, R. Niewa, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, *641*, 1016–1023.
- [139] B. N. Storhoff, H. C. Lewis Jr., *Coord. Chem. Rev.* **1977**, *23*, 1–29.
- [140] H. Baron, F. G. P. Remfry, J. F. Thorpe, *J. Chem. Soc. Trans.* **1904**, *85*, 1726–1761.
- [141] F. W. Bergstrom, R. Agostinho, *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, *67*, 2152–2154.

- [142] S. I. Novkova, M. K. Georgieva, Y. I. Binev, C. Petkov, I. G. Binev, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2003**, 636, 167–183.
- [143] J. Breternitz, S. Schorr, *Faraday Discuss.* **2022**, 239, 219–234.
- [144] T. Misaki, A. Wakahara, H. Okada, A. Yoshida, *J. Cryst. Growth* **2004**, 260, 125–129.
- [145] M. R. Karim, B. H. D. Jayatunga, Z. Feng, K. Kash, H. Zhao, *Cryst. Growth Des.* **2019**, 19, 4661–4666.
- [146] B. H. D. Jayatunga, M. R. Karim, R. A. Lalk, O. Ohanaka, W. R. L. Lambrecht, H. Zhao, K. Kash, *Cryst. Growth Des.* **2020**, 20, 189–196.
- [147] N. Chestnoy, T. D. Harris, R. Hull, L. E. Brus, *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 3393–3399.
- [148] X. Peng, M. C. Schlamp, A. V. Kadavanich, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 7019–7029.
- [149] C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawendi, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2000**, 30, 545–610.
- [150] C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8706–8715.
- [151] M. A. Hines, P. Guyot-Sionnest, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 468–471.
- [152] J. Li, K. B. Nam, M. L. Nakarmi, J. Y. Lin, H. X. Jiang, P. Carrier, S.-H. Wei, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 83, 5163–5165.
- [153] M. Feneberg, R. A. R. Leute, B. Neuschl, K. Thonke, M. Bickermann, *Phys. Rev. B* **2010**, 82, 75208.
- [154] P. B. Perry, R. F. Rutz, *Appl. Phys. Lett.* **1978**, 33, 319–321.
- [155] H. Kitagawa, Y. Shibusaki, S. Ogata, *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* **1995**, 3, 521.
- [156] N. Li, C. P. Ho, S. Zhu, Y. H. Fu, Y. Zhu, L. Y. T. Lee, *Nanophotonics* **2021**, 10, 2347–2387.
- [157] H. Schulz, K. H. Thiemann, *Solid State Commun.* **1977**, 23, 815–819.
- [158] H. Vollstädt, E. Ito, M. Akaishi, S.-i. Akimoto, O. Fukunaga, *Proc. Japan Acad. Ser. B* **1990**, 66, 7–9.
- [159] T. M. M. Richter, R. Niewa, *Inorganics* **2014**, 2, 29–78.
- [160] F. Briegleb, A. Geuther, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1862**, 123, 228–241.
- [161] G. A. Slack, T. F. McNelly, *J. Cryst. Growth* **1976**, 34, 263–279.
- [162] D. W. Lewis, *J. Electrochem. Soc.* **1970**, 117, 978.
- [163] H. M. Manasevit, *J. Cryst. Growth* **1972**, 13–14, 306–314.

-
- [164] E. Wiberg, A. May, *Z. Naturforsch. B* **1955**, *10*, 229–238.
- [165] L. Maya, *Adv. Ceram. Mater.* **1986**, *1*, 150–153.
- [166] D. Peters, *J. Cryst. Growth* **1990**, *104*, 411–418.
- [167] M. T. Wauk, D. K. Winslow, *Appl. Phys. Lett.* **1968**, *13*, 286–288.
- [168] A. Matsumoto, S. Meikle, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1992**, *31*, L423–L425.
- [169] M. Iwata, K. Adachi, S. Furukawa, T. Amakawa, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2004**, *37*, 1041.
- [170] Y. Ma, K. Huo, Q. Wu, Y. Lu, Y. Hu, Z. Hu, Y. Chen, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2834–2838.
- [171] H. J. Fan, U. Gösele, M. Zacharias, *Small* **2007**, *3*, 1660–1671.
- [172] Y. C. Lan, X. L. Chen, Y. G. Cao, Y. P. Xu, L. D. Xun, T. Xu, J. K. Liang, *J. Cryst. Growth* **1999**, *207*, 247–250.
- [173] M. L. Steigerwald, A. P. Alivisatos, J. M. Gibson, T. D. Harris, R. Kortan, A. J. Muller, A. M. Thayer, T. M. Duncan, D. C. Douglass, L. E. Brus, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3046–3050.
- [174] A. T. Collins, E. C. Lightowers, P. J. Dean, *Phys. Rev.* **1967**, *158*, 833–838.
- [175] C. Balasubramanian, S. Bellucci, G. Cinque, A. Marcelli, M. Cestelli Guidi, M. Piccinini, A. Popov, A. Soldatov, P. Onorato, *J. Phys. Condens. Matter* **2006**, *18*, S2095.
- [176] C. H. Shek, J. K. L. Lai, T. S. Gu, G. M. Lin, *Nanostructured Mater.* **1997**, *8*, 605–610.
- [177] C. P. Johnston, M. Chrysochoou, *J. Hazard. Mater.* **2015**, *281*, 56–63.
- [178] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Enke, **1975**.
- [179] S. I. Troyanov, T. Krahel, E. Kemnitz, *Z. Kristallogr. – Cryst. Mater.* **2004**, *219*, 88–92.
- [180] P. Eiden, Q. Liu, S. Zein El Abedin, F. Endres, I. Krossing, *Chem. – A Eur. J.* **2009**, *15*, 3426–3434.
- [181] J. Wang, M. Zhao, S. F. Jin, D. D. Li, J. W. Yang, W. J. Hu, W. J. Wang, *Powder Diffr.* **2014**, *29*, 352–355.
- [182] Y. G. Cao, X. L. Chen, Y. C. Lan, J. Y. Li, Y. P. Xu, T. Xu, Q. L. Liu, J. K. Liang, *J. Cryst. Growth* **2000**, *213*, 198–202.

- [183] H. Chen, G. Chen, X. Zhou, W. Zhu, X. Chen, X. Zeng, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2011**, 44, 505304.
- [184] G. A. Cox, D. O. Cummins, K. Kawabe, R. H. Tredgold, *J. Phys. Chem. Solids* **1967**, 28, 543–548.
- [185] R. A. Youngman, J. H. Harris, *J. Am. Ceram. Soc.* **1990**, 73, 3238–3246.
- [186] T. Mattila, R. M. Nieminen, *Phys. Rev. B* **1996**, 54, 16676–16682.
- [187] D. S. Jacob, L. Bitton, J. Grinblat, I. Felner, Y. Koltypin, A. Gedanken, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 3162–3168.
- [188] K. Schütte, J. Barthel, M. Endres, M. Siebels, B. M. Smarsly, J. Yue, C. Janiak, *ChemistryOpen* **2017**, 6, 137–148.
- [189] K. J. Fraser, D. R. MacFarlane, *Aust. J. Chem.* **2009**, 62, 309–321.
- [190] G. W. Watt, J. L. Hall, G. R. Choppin, *J. Phys. Chem.* **1953**, 57, 567–570.
- [191] T. Ono, K. Shimoda, M. Tsubota, S. Hino, K.-i. Kojima, T. Ichikawa, Y. Kojima, *J. Alloys Compd.* **2010**, 506, 297–301.
- [192] L. Maya, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 1958–1960.
- [193] N. Scotti, W. Kockelmann, J. Senker, S. Traßel, H. Jacobs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1435–1439.
- [194] A. L. Greenaway, S. Ke, T. Culman, K. R. Talley, J. S. Mangum, K. N. Heinselman, R. S. Kingsbury, R. W. Smaha, M. K. Gish, E. M. Miller, K. A. Persson, J. M. Gregoire, S. R. Bauers, J. B. Neaton, A. C. Tamboli, A. Zakutayev, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 13673–13687.
- [195] R. Juza, K. Fasold, C. Haeberle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1937**, 234, 75–85.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Aufbau und Funktionsweise eines <i>Michelson</i> -Interferometers. Aufgrund des Wegunterschieds Δx zwischen den Strahlen entsteht ein Interferogramm. Durch <i>Fourier</i> -Transformation kann daraus ein IR-Spektrum berechnet werden (modifizierte Abbildung nach [48]).	6
2.2	Schematische Darstellung der mehrfachen Totalreflexion zwischen Probe mit Brechungsindex n_2 und Reflexionselement einer ATR-Messzelle mit Brechungsindex $n_1 \gg n_2$. Evaneszente Wellen mit der Eindringtiefe d_p können von der Probe absorbiert werden, sodass ein Absorptionsspektrum gemessen werden kann (modifizierte Abbildung nach [48]).	7
2.3	Direkte ($\Delta k = 0$) und indirekte ($\Delta k \neq 0$) elektronische Übergänge vom Valenz- ins Leitungsband eines Halbleiters durch Absorption eines Photons (modifizierte Abbildung nach [52]).	9
2.4	Darstellung elementarer Lumineszenzprozesse in Form eines <i>Jabłoński</i> -Diagramms. S_n bezeichnet hierbei Singulettzustände, T_n Triplettzustände. Gerade Pfeile zeigen Photonenübergänge, geschwungene Pfeile stehen für strahlungslose Relaxationsprozesse (modifizierte Abbildung nach [58]). .	11
2.5	Darstellung der grundlegenden Lumineszenzprozesse im Halbleiter. Nach Anregung eines Elektrons vom Valenz- ins Leitungsband kann dieses entweder direkt unter Photonenemission in ein Akzeptorniveau relaxieren oder zuerst strahlungslos in ein niedrigeres Donorniveau und von dort unter Emission in ein Akzeptorniveau oder das Valenzband relaxieren (modifizierte Abbildung nach [57]).	12
2.6	Spektrum einer Röntgenröhre, bestehend aus kontinuierlicher Bremsstrahlung und charakteristischen Röntgenlinien (modifizierte Abbildung nach [61]).	15
2.7	Darstellung verschiedener Netzebenen eines kubischen Gitters mit zugehörigen <i>Miller</i> 'schen Indizes (hkl) (modifizierte Abbildung nach [63]). .	16

2.8	Röntgenbeugung an einem Gitter nach <i>Bragg</i> . Für konstruktive Interferenz zwischen gebeugten Strahlen muss deren Wegunterschied δ , der vom Netzebenenabstand d und dem Einfallswinkel θ abhängt, ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ sein, wie in Gleichung 2.6 gezeigt (modifizierte Abbildung nach [64]).	17
2.9	Schematische Darstellung der möglichen Wechselwirkungen des Primärstrahls eines Elektronenmikroskops mit einer Probe (modifizierte Abbildung nach [69]).	21
2.10	Schematische Darstellung des Aufbaus eines klassischen TEMs inklusive zusätzlicher Detektoren für Rastertransmissionselektronenmikroskopie sowie Energiedispersive Röntgenspektroskopie (modifizierte Abbildung nach [73]).	23
2.11	Schematische Darstellung der Entstehung von Röntgenstrahlen durch Wechselwirkung von Elektron und Probe. Durch inelastische Streuung der Primärelektronen können kernnahe Elektronen aus ihren Schalen geschlagen werden. Durch Relaxation eines Elektrons aus einer höheren Schale wird charakteristische Röntgenstrahlung erzeugt (modifizierte Abbildung nach [77]).	26
3.1	Schema zur Synthese von Ge_3N_4 -Nanopartikeln durch Ammonolyse von GeCl_4 und anschließende Kondensation des erhaltenen $\text{Ge}(\text{NH})_2$. Ein Waschschritt mit Methanol ist notwendig, um gebildetes KCl zu entfernen. . . .	32
3.2	Schema zur Synthese nanoskaliger Ge_3N_4 -Nanopartikel. a) Erhaltenes Gemenge von $\text{Ge}(\text{NH})_2$ und KI . b) Ge_3N_4 -Nanopartikel in Ionischer Flüssigkeit nach erfolgter Reaktion. c) Eine Suspension der gewaschenen Ge_3N_4 -Nanopartikel in Acetonitril.	33
3.3	ATR-IR-Spektren der $\text{Ge}(\text{NH})_2$ -Vorstufe, mit Acetonitril gewaschener Ge_3N_4 -Nanopartikel und der verwendeten Ionischen Flüssigkeit $[\text{Bu}_3\text{MeN}][\text{NTf}_2]$	34
3.4	a-c) Röntgenpulverdiffraktogramme mit Acetonitril gewaschener Ge_3N_4 -Nanopartikel. d) Röntgenpulverdiffraktogramm einer bei 700°C getemper-ten Ge_3N_4 -Probe (Referenzen: $\alpha\text{-Ge}_3\text{N}_4^{[82]}$, $\gamma\text{-Ge}_3\text{N}_4^{[83]}$, Ge in Raumgruppe $Fd\bar{3}m^{[102]}$).	36
3.5	a) HAADF-STEM-Übersichtsbild sowie b) Partikelgrößenverteilung der Ge_3N_4 -Nanopartikel.	38
3.6	STEM-HAADF-Bild und EDXS-Elementverteilungskarten nanoskaliger Ge_3N_4 -Partikel anhand von Ge-K_α - und N-K_α -Linien.	39

3.7	a) HRTEM-Übersichtsbild kristalliner Ge_3N_4 -Nanopartikel. b) Vergrößerung des in (a) markierten Partikels mit Netzebenenabstand 2,3 Å. c) Fourier-Transformierte des Partikels in (b) mit markierten Reflexpositionen von $\alpha\text{-Ge}_3\text{N}_4$ ^[82] in der [323]-Zonenachse. PS bezeichnet den ungebeugten Primärstrahl.	40
3.8	a) UV-Vis-Spektrum von Ge_3N_4 -Nanopartikeln und b) Tauc-Plot der Messung. Eine an den linearen Bereich des Tauc-Plots angepasste Gerade ergibt eine direkte Bandlücke $E_g = 4,1$ eV.	41
3.9	a) Anregungs- und Emissionsspektrum der Ge_3N_4 -Nanopartikel mit Anregungsmaximum bei $\lambda_{ex} = 467$ nm und Emissionsmaximum bei $\lambda_{em} = 537$ nm. b) Ge_3N_4 -Nanopartikel unter Tageslicht und deren grüne Fluoreszenz unter UV-Anregung.	42
4.1	Syntheschema für ZnGeN_2 -Nanopartikel ausgehend von $\text{Zn}(\text{NH}_2)_2$, das durch Ammonolyse von ZnEt_2 erhalten wurde.	48
4.2	a) UV-Vis-Spektrum der nach Abbildung 4.1 erhaltenen Partikel sowie (b) Tauc-Plot der Messung. Durch eine an den linearen Bereich des Tauc-Plots angepasste Gerade wurde eine direkte Bandlücke $E_g = 4,2$ eV bestimmt.	50
4.3	a) FT-IR-Spektrum des durch Reaktion von GeI_4 mit zwei Äquivalenten KNH_2 in Acetonitril erhaltenen farblosen Feststoffes im Vergleich zu $\text{Ge}(\text{NH})_2$ aus Kapitel 3. b) Röntgenpulverdiffraktogramm des nach Eintrocknen des bordeauxroten Überstands erhaltenen Feststoffgemenges (Referenzen: GeI_4 ^[131] und KI ^[132]).	51
4.4	Röntgenpulverdiffraktogramm des nach Reaktion von ZnI_2 und KNH_2 in flüssigem Ammoniak erhaltenen farblosen Feststoffes (Referenzen: $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{NH}_2)_4]$ ^[134] und KI ^[132]).	52
4.5	Syntheschema für ZnGeN_2 -Nanopartikel ausgehend von $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{NH}_2)_4]$, das durch Umsetzung von ZnI_2 mit KNH_2 in flüssigem Ammoniak erhalten wurde.	52
4.6	Röntgenpulverdiffraktogramm des aus Reaktion von $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{NH}_2)_4]$ und GeI_4 in $[\text{Bu}_3\text{MeN}][\text{NTf}_2]$ bei Raumtemperatur erhaltenen Produkts (Referenz: $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{I}_2$ ^[135]).	54
4.7	Syntheschema für ZnGeN_2 -Nanopartikel ausgehend von $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{NH}_2)_4]$. Um den Einfluss des KI-Gehalts der ZnGeN_2 -Vorstufe auf den Zinkgehalt der erhaltenen Partikel zu untersuchen, wurde die Vorstufe mit 15–60 mL Acetonitril gewaschen.	54

4.8	Syntheschema für ZnGeN ₂ -Nanopartikel ausgehend von K ₂ [Zn(NH ₂) ₄]. Um die Lewis-Acidität von GeI ₄ abzupuffern, wurde ein Überschuss an K ₂ [Zn(NH ₂) ₄] eingesetzt.	55
4.9	Finales Syntheschema für ZnGeN ₂ -Nanopartikel. a) Durch Reaktion von K ₂ [Zn(NH ₂) ₄] und GeI ₄ in Acetonitril erhaltene farblose Suspension. b) ZnGeN ₂ -Nanopartikel in Ionischer Flüssigkeit nach erfolgter Reaktion. c) Verdünnte Suspension gewaschener ZnGeN ₂ -Nanopartikel in Acetonitril.	57
4.10	ATR-IR-Spektren der ZnGeN ₂ -Vorstufe, mit Acetonitril gewaschener Zn-GeN ₂ -Partikel und der verwendeten Ionischen Flüssigkeit [Bu ₃ MeN][NTf ₂].	57
4.11	Reaktionsschema der Thorpe-Reaktion von Acetonitril. Unter Basenkatalyse, hier beispielhaft mit KNH ₂ , dimerisiert Acetonitril zu 3-Amino-2-butenitril unter Bildung eines anionischen Intermediats. ^[142]	58
4.12	a-c) Röntgenpulverdiffraktogramme gewaschener ZnGeN ₂ -Nanopartikel. d) Röntgenpulverdiffraktogramm einer bei 800 °C getemperten ZnGeN ₂ -Probe (Referenzen: ZnGeN ₂ in Raumgruppe <i>P</i> 6 ₃ <i>mc</i> ^[127] , ZnGeN ₂ in Raumgruppe <i>Pna</i> 2 ₁ ^[120] , Ge in Raumgruppe <i>Fd</i> 3̄ <i>m</i> ^[102]).	61
4.13	a) HAADF-STEM-Übersichtsbild sowie b) Partikelgrößenverteilung der ZnGeN ₂ -Nanopartikel.	63
4.14	STEM-HAADF-Bild und EDXS-Elementverteilungskarten nanoskaliger ZnGeN ₂ -Partikel anhand von Zn- <i>K</i> _α -, Ge- <i>K</i> _α - und N- <i>K</i> _α -Linien.	64
4.15	a) HRTEM-Übersichtsbild kristalliner ZnGeN ₂ -Nanopartikel. b) Vergrößerung des in (a) markierten Partikels mit Netzebenenabstand 2,8 Å. c) Fourier-Transformierte des Partikels in (b) mit markierten Reflexpositionen von hexagonalem ZnGeN ₂ ^[127] in der [101]-Zonenachse. PS bezeichnet den ungebeugten Primärstrahl.	65
4.16	a) UV-Vis-Spektrum der ZnGeN ₂ -Nanopartikel sowie (b) Tauc-Plot der Messung. Durch eine an den linearen Bereich des Tauc-Plots angepasste Gerade wurde eine direkte Bandlücke <i>E</i> _g = 3,2 eV bestimmt.	66
4.17	a) Anregungs- und Emissionsspektren der ZnGeN ₂ -Nanopartikel bei Bandanregung (λ _{ex} = 370 nm) sowie Defektanregung (λ _{ex} = 510 nm). Das Emissionsmaximum liegt bei λ _{em} = 565 nm. b) ZnGeN ₂ -Nanopartikel unter Tageslicht und deren gelbgrüne Fluoreszenz unter UV-Anregung.	67
5.1	Syntheschema für AlN-Nanopartikeln durch Ammonolyse von AlCl ₃ und anschließende thermische Zersetzung in Ionischer Flüssigkeit. . . .	73

5.2	ATR-IR-Spektren der nach Abbildung 5.1 hergestellten AlN-Partikel sowie Methanol als Referenz.	74
5.3	Syntheschema für AlN-Nanopartikel aus AlI_3 . a) Suspension von $\text{Al}(\text{NH}_2)\text{NH}$ in flüssigem Ammoniak. b) AlN-Suspension in Ionischer Flüssigkeit nach erfolgter Reaktion. c) Suspension gewaschener AlN-Nanopartikel in Acetonitril.	75
5.4	Röntgenpulverdiffraktogramm des aus den Elementen synthetisierten und resublimierten AlI_3 (Referenz: AlI_3 in Raumgruppe $P2_1/c^{[179]}$).	75
5.5	FT-IR-Transmissionspektren mit KBr-Presslingen der $\text{Al}(\text{NH}_2)\text{NH}$ - und AlN-Proben.	76
5.6	Röntgenpulverdiffraktogramm gewaschener AlN-Nanopartikel im Vergleich zu einer leeren Glaskapillare.	78
5.7	a) HAADF-STEM-Übersichtsbild sowie b) Partikelgrößenverteilung der AlN-Nanopartikel.	79
5.8	STEM-HAADF-Bild und EDXS-Elementverteilungskarten nanoskaliger AlN-Partikel anhand von $\text{Al-}K_\alpha$ - und $\text{N-}K_\alpha$ -Linien.	79
5.9	a) HRTEM-Übersichtsbild von AlN-Nanopartikeln. b) Kristallines Partikel mit Netzebenenabstand $2,5 \text{ \AA}$. c) Fourier-Transformierte des Partikels in (b) mit markierten Reflexpositionen von AlN im Wurtzit-Strukturtyp (Raumgruppe $P6_3mc^{[181]}$ in der $[100]$ -Zonenachse.	80
5.10	a) UV-Vis-Spektrum der AlN-Nanopartikel sowie (b) T_{auc} -Plot der Messung. Der T_{auc} -Plot zeigt keinen linearen Bereich, weshalb keine genaue Bandlücke bestimmt werden konnte.	81
5.11	a) Anregungs- und Emissionsspektren der AlN-Nanopartikel mit Anregungsmaximum bei $\lambda_{\text{ex}} = 400 \text{ nm}$ und das Emissionsmaximum bei $\lambda_{\text{em}} = 465 \text{ nm}$. b) AlN-Nanopartikel unter Tageslicht und deren blaue Fluoreszenz unter UV-Anregung.	82
5.12	a) ATR-IR-Spektren von AlN-Partikeln durch Zersetzung in $[\text{Bu}_3\text{MeN}][\text{NTf}_2]$ bei 290, 250 und 200°C . b) FT-IR-Transmissionspektrum mit KBR-Presslingen der bei 250°C hergestellten AlN-Partikel im Vergleich zur $\text{Al}(\text{NH}_2)\text{NH}$ -Vorstufe.	83
8.1	Aufbau eines doppelten Handschuhkastens mit integrierter Zentrifuge. .	96
8.2	Aufbau einer Schlenk-Apparatur mit zusätzlichem Einlass für Ammoniak.	97

Tabellenverzeichnis

2.1	Typische Beschleunigungsspannungen in der Elektronenmikroskopie und zugehörige relativistische Wellenlängen eines Elektrons.	20
3.1	Über Elementaranalyse erhaltene N-, C-, H- und S-Massenanteile von $\text{Ge}(\text{NH})_2$ - und Ge_3N_4 -Proben sowie berechnete Werte als Vergleich. Das N:Ge-Verhältnis wurde durch Umrechnen der Massenanteile N und Rest (Ge) in die entsprechenden Stoffmengen bestimmt.	35
3.2	EDXS-Quantifizierung des Ge-, N-, I-, S- und F-Gehalts von Ge_3N_4 -Nanopartikeln im Vergleich zu berechneten Werten für Ge_3N_4 . Die Quantifizierung erfolgte für alle Elemente außer Iod anhand der K_α -Linie.	40
4.1	Über Elementaranalyse erhaltene N-, C-, H- und S-Massenanteile von $\text{Zn}(\text{NH}_2)_2$ -Proben, die durch 15, 60 und 240 min dauernde Ammonolyse von ZnEt_2 bei -33°C erhalten wurden, sowie berechnete Werte für $\text{Zn}(\text{NH}_2)_2$	49
4.2	EDXS-Quantifizierung des Zn-, Ge-, N-, I-, S- und F-Gehalts der durch Reaktion nach Abbildung 4.1 erhaltenen Partikel sowie berechnete Werte für ZnGeN_2 als Vergleich. Die Quantifizierung erfolgte für alle Elemente außer Iod anhand der K_α -Linie.	50
4.3	EDXS-Quantifizierung des Zn-, Ge-, N-, und I-Gehalts der durch Reaktion nach Abbildung 4.5 erhaltenen Partikel mit berechneten Werte für ZnGeN_2 als Vergleich. Die Quantifizierung erfolgte für alle Elemente außer Iod anhand der K_α -Linie.	53
4.4	EDXS-Quantifizierung des Zink- und Germaniumgehalts der durch Reaktion nach Abbildung 4.7 erhaltenen Partikel mit variierender Anzahl von Waschschritten mit Acetonitril. Als Vergleich sind berechnete Werte für ZnGeN_2 angegeben.	55
4.5	EDXS-Quantifizierung des Zink- und Germaniumgehalts der durch Reaktion nach Abbildung 4.8 erhaltenen Partikel mit variierendem $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{NH}_2)_4]$ -Überschuss. Als Vergleich sind berechnete Werte für ZnGeN_2 angegeben.	56

4.6	Über Elementaranalyse erhaltene N-, C-, H- und S-Massenanteile der Zn-GeN ₂ -Vorstufe und der ZnGeN ₂ -Partikel sowie berechnete Erwartungswerte. Zusätzlich sind berechnete Werte für die ZnGeN ₂ -Partikel abzüglich der Massenanteile von [Bu ₃ MeN][NTf ₂] und 3-Amino-2-butennitril angegeben.	60
4.7	EDXS-Quantifizierung des Zn-, Ge-, N-, I-, S- und F-Gehalts von ZnGeN ₂ -Nanopartikeln im Vergleich zu berechneten Werten für ZnGeN ₂ . Die Quantifizierung erfolgte für alle Elemente außer Iod anhand der K _α -Linie. . . .	63
5.1	Über Elementaranalyse erhaltene N-, C-, H- und S-Massenanteile von Al(NH ₂)NH- und AlN-Proben sowie berechnete Werte als Vergleich. . . .	77
5.2	EDXS-Quantifizierung des Al-, N-, I-, S- und F-Gehalts der AlN-Nanopartikeln im Vergleich zu berechneten Werten für stöchiometrisches AlN. Die Quantifizierung erfolgte für alle Elemente außer Iod anhand der K _α -Linie. . . .	80
5.3	Über Elementaranalyse erhaltene N-, C-, H- und S-Massenanteile von bei 200, 250 und 290 °C synthetisierten AlN-Proben sowie Al(NH ₂)NH und berechneter Erwartungswert für AlN.	84
8.1	Liste der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Chemikalien	98

Abkürzungsverzeichnis

\AA	Ångström; $1 \text{ \AA} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ m}$
α	Öffnungswinkel
$\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$	Gittervektoren
a, b, c	Gitterkonstanten
A	Absorptionskoeffizient
ADF	Ringförmiges Dunkelfeld
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion (Engl. <i>Attenuated Total Reflexion</i>)
B	Reflexhalbwidthsbreite
BF	Hellfeld (Engl. <i>Bright Field</i>)
$[\text{Bu}_3\text{MeN}]^+$	Tributylmethyllammonium-Kation
c	Lichtgeschwindigkeit
C	Konzentration
CCD	Charge-Coupled Device
δ	Auflösungsvermögen
Δ_x	Wegunterschied
d_{hkl}	Netzebenenabstand
D	Kristallitgröße
d_p	Eindringtiefe
DF	Dunkelfeld (Engl. <i>Dark Field</i>)
e	Elementarladung
E	Emissionsintensität
E_0	Primärelektronenenergie
E_g	Bandlücke
eV	Elektronenvolt
EDXS	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (Engl. <i>Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy</i>)
FEG	Feldemissionskathode (Engl. <i>Field Emission Gun</i>)
$F(R)$	Kubelka-Munk-Funktion
FT	Fourier-Transformation
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot(spektroskopie)

Gew.-%	Gewichtsprozent
h	<i>Planck'sches Wirkungsquantum</i>
h,k,l	<i>Miller'sche Indizes</i>
HAADF	Weitwinkel-Dunkelfeld (Engl. <i>High-Angle Annular Dark Field</i>)
HRTEM	Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (Engl. <i>High Resolution Transmission Electron Microscopy</i>)
I	Intensität
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
IR	Infrarot
\vec{k}	Wellenvektor
k_{AB}	<i>Cliff-Lorimer</i> -Proportionalitätsfaktor
K, L, M	Atom-Schalen
K_S	<i>Scherrer</i> -Formfaktor
K_α	$L \rightarrow K$ -Röntgenlinie
m_e	Ruhemasse des Elektrons
λ	Wellenlänge
ν	Frequenz
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
n	Hauptquantenzahl
n_{OD}	Brechungsindex
N_{abs}	Anzahl absorbierter Photonen
N_{em}	Anzahl emittierter Photonen
$[NTf_2]^-$	Bis(trifluormethylsulfonyl)imid-Anion
p	Impuls
φ	Quantenausbeute
PL	Photolumineszenz
PXRD	Röntgen-Pulverdiffraktometrie (Engl. <i>Powder X-Ray Diffraction</i>)
R	Reflexionsgrad einer unendlich dicken Probe
σ_R	<i>Rutherford</i> -Streuquerschnitt
S	Streukoeffizient
S_n	Elektronischer Singulettzustand
SAED	Feinbereichsbeugungsblende (Engl. <i>Selected Area Electron Diffraction</i>)
STEM	Rastertransmissionselektronenmikroskop (Engl. <i>Scanning Transmission Electron Microscope</i>)
T_n	Elektronischer Triplettzustand

TEM	Transmissionselektronenmikroskop
θ	Einfalls- oder Streuwinkel
U	Beschleunigungsspannung
UV	Ultraviolett
v	Geschwindigkeit
Vis	Sichtbar (Engl. <i>Visible</i>)
XRD	Röntgendiffraktometrie (Engl. <i>X-Ray Diffraction</i>)
Z	Ordnungszahl

Publikationen

- J. Sappl, F. Jung, C. Hoch, *Chem. Mater.* **2020**, 32, 866–873.
- F. Jung, R. Popescu, D. Gerthsen, C. Feldmann, AlN and Ge₃N₄ Semiconductor Nanoparticles Made in the Liquid Phase, *in Vorbereitung*.
- F. Jung, R. Popescu, D. Gerthsen, C. Feldmann, Synthesis of ZnGeN₂ Nanoparticles in Ionic Liquid, *in Vorbereitung*.

Konferenzen und Tagungen

Vortrag

- Nanotage **2022**, *Hamburg*

Posterpräsentation

- 18th European Conference on Solid State Chemistry (ECSSC) **2023**, *Prag*

Teilnahme

- Nanotage, **2019** *Aachen*

Danksagung

Als Erstes möchte ich meinem Doktorvater *Prof. Dr. Claus Feldmann* für die Betreuung dieser Arbeit, die wissenschaftlichen Diskussionen und vor allem für die Möglichkeit, im Rahmen dieses Themas mein Interesse an experimenteller Chemie und der Elektronenmikroskopie kombinieren zu können, herzlich danken. Zudem möchte ich mich für die Unterstützung bei der Teilnahme an Fachkonferenzen bedanken, die einem den Blick über den eigenen wissenschaftlichen Tellerrand hinaus ermöglichen.

Ich möchte *Prof. Dr. Dagmar Gerthsen* für die Übernahme des Korreferats und die vorausgegangene Betreuung meiner Masterarbeit herzlich danken. Ohne Sie und das *Laboratorium für Elektronenmikroskopie* wäre ich wahrscheinlich nicht nach Karlsruhe gezogen und meine wissenschaftliche Laufbahn hätte eine andere Richtung eingeschlagen.

Dr. Radian Popescu danke ich für die HRTEM-Messungen und FT-Auswertungen dieser Arbeit. Ebenfalls möchte ich mich bei *Dr. Radian Popescu*, *Dr. Martin Peterlechner* und *Prof. Dr. Reinhard Schneider* für die Hilfe bei technischen Problemen mit dem Osiris bedanken.

Weiterhin bedanke ich mich bei *Nicole Klaassen* für die Messung der Elementaranalysen, bei *Maxime Bonnin* und *Silke Notter* für die Messung der Thermogravimetrischen Analysen sowie *Mark Rutschmann* und *Christian Ritschel* für Unterstützung bei der Bestimmung der Fluoreszenz-Quantenausbeuten. *Mark Rutschmann* danke ich zusätzlich für die geduldige Hilfe bei der Aufnahme von Fluoreszenzbildern meiner Proben und *Jens Treptow* für die gute Zusammenarbeit bei der Messung von TEM-Proben des Arbeitskreises.

Dr. Silke Wolf und *Dr. Carsten Donsbach* möchte ich für das offene Ohr bei allen wissenschaftlichen, technischen oder allgemeinen Problemen des Labor- und Baustellenalltags bedanken. Ohne euch würde in diesem Arbeitskreis glaube ich Einiges im Chaos versinken.

Ich danke *Annette Baust* für die Unterstützung bei den bürokratischen und organisatorischen Hürden des Doktorandendaseins. Ein großes Dankeschön geht auch an die Unterstützer aus der Werkstatt *Frank Ries*, *Werner Kastner*, *Christian Borchers* und *Cilek*

Adler, der Chemikalienausgabe *Gabriele Leichle* und *Lena Friedrich* sowie an die Elektriker *Thomas Schmitt* und *Georg Bagdi* und den Glasbläser *Kalam Munshi*.

Vielen Dank an die Korrekturleser dieser Arbeit: *Magdalena Fladung*, *Andreas Reiß* und *Dr. Lara Faden*. Ich werde mich revanchieren.

Besonders danken möchte ich meiner Laborpartnerin *Dr. Lara Faden* für die lange gemeinsame Zeit. So unterschiedlich wir in vielerlei Hinsicht auch sein mögen, haben du, unsere Gespräche und unsere Momente kollektiven Wahnsinns meinen Laboralltag und mein Leben definitiv bereichert. Dein amüsiert-vorwurfsvoller Blick nach schlechten Witzen war immer ein Segen, und auf einige deiner eigenen Kreationen in dieser Hinsicht kannst du wirklich stolz sein. Von deiner Fähigkeit, deine Umgebung restlos auszublen- den, wenn du dich konzentrierst, würde ich mir manchmal gerne eine Scheibe abschneiden.

Nicole Klaassen möchte ich für die schöne Zeit im Labor, die aufbauenden Gespräche und deine herzliche Art danken. In diesem Zuge möchte ich auch *Max Jung* für die leider zeitlich begrenzte Unterstützung als studentische Hilfskraft im *Jungs-Labor* danken.

Für diverse Diskussionen und Hilfestellungen im Laboralltag, vor allem aber für alles darüber hinaus möchte ich *Andreas Reiß*, *Amélie Weis*, *Johannes Ernst*, *Max Ebert*, *Simon Falkner*, *Dr. Maxime Bonnin*, *Dr. Sven Riegsinger*, *Dr. Mark Rutschmann* und *Dr. Daniel Bartenbach* danken. Ob Spieleabende oder einfach nur Gespräche bei der Kaffeerrunde, eure Gesellschaft hat mir immer Freude bereitet. Darüber hinaus danke ich allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern unseres Arbeitskreises für die gute Atmosphäre und die kontinuierliche Versorgung mit leckeren Kuchen verschiedenster Art.

Meiner Familie möchte ich für die bedingungslose Unterstützung meines Studiums, das mich durch halb Deutschland geführt hat, von tiefstem Herzen danken. Die Sicherheit, dass ihr für mich da seid, egal was auch passiert, hat mir immer großen Rückhalt im Leben gegeben. Ich freue mich darauf, in Zukunft wieder mehr Zeit für euch zu haben.

Zu guter Letzt möchte ich dir danken, *Magdalena Fladung*. Während wir uns in der Chemie so weit wie möglich auseinander bewegt haben, haben uns die Jahre nur enger zusammengebracht. Ohne deine Unterstützung und dein Vertrauen, dass alles gut wird, wäre ich heute nicht dort, wo ich bin. Auch wenn gerade noch Vieles ungewiss ist, freue ich mich auf die gemeinsame Zukunft mit dir.