

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

**Substitution, Eigenschaften
und neue Strukturen
silicatverwandter nitridischer
Verbindungen**

Alexandra Lieb

aus

Hof/Saale

2006

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von Herrn Prof. Dr. Wolfgang Schnick betreut.

Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbstständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, den 19. 12. 2005

Alexandra Lieb

Alexandra Lieb

Dissertation eingereicht am 20.12.2005

1. Gutachter Prof. Dr. Wolfgang Schnick
2. Gutachter Prof. Dr. Dirk Johrendt

Mündliche Prüfung am 6.2.2006

meinen Eltern

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Schnick danke ich für die freundliche Überlassung des interessanten, vielseitigen Themas, für die große Freiheit beim Setzen der Schwerpunkte, sowie für die außerordentlich guten Arbeitsbedingungen.

Herrn Prof. Dr. Dirk Johrendt danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation kam es zu einer großen Anzahl von Kooperationen. Bei allen Kooperationspartnern möchte ich mich herzlich für die gute Zusammenarbeit bedanken.

Im einzelnen sind zu nennen: Frau Dr. Alexandra Friedrich, Herr Dr. Erick Adrian Juarez-Arellano und Herr Prof. Dr. Björn Winkler (Uni Frankfurt), Herr PD Dr. Karsten Knorr (Uni Kiel), Herr Dr. Michael Hanfland und Frau Dr. Monica Amboage (ESRF, Grenoble, Frankreich), Herr Dr. Wolfgang Morgenroth (HASYLAB, DESY, Hamburg), Herr PD Dr. Ulrich Schwarz und Herr PD Dr. Rainer Niewa (MPI CPFS Dresden) für Experimente unter hohem Druck; Herr Prof. Dr. Rainer Pöttgen und Herr Dr. Rolf-Dieter Hoffmann (Uni Münster) für magnetische Messungen; Herr Prof. Dr. Mark T. Weller (Uni Southampton, UK), Herr Dr. Paul F. Henry (ILL, Grenoble, Frankreich) und Herr Dr. Ron Smith (ISIS, Didcot, UK) für Pulver-Neutronenbeugungsexperimente; Herr Dr. Björn Pedersen (FRM-II, München) für Einkristall-Neutronenbeugungsexperimente; Herr Dr. Ralf Hauser (Uni Darmstadt) und Herr Dipl.-Ing. Daniel Probst (MPA Darmstadt) für Härte-Messungen; Frau Dr. Heidi Höfer und Herr Jan Heliosch (Uni Frankfurt) für Mikrosonden-Analysen; Herr Dr. Peter Schmidt (Philips Forschungslaboratorien, Aachen) für Lumineszenz-Spektroskopie.

Für Einkristall-Messungen danke ich Herrn Dr. Peter Mayer, Frau Sandra Albrecht, Herrn Dr. Oliver Oeckler, Herrn Thomas Miller und Herrn Michael Göbel.

Für EDX-Messungen danke ich Herrn Christian Minke und Frau Juliane Kechele.

Ein besonderer Dank geht an Frau Dr. Alexandra Friedrich für die gute Zusammenarbeit im SPP 1136.

Besonders herzlich bedanken möchte ich mich bei Frau Dr. Heidi Höfer. Durch sie war es mir immer eine große Freude „wieder mal an die Sonde zu müssen“. An dieser Stelle möchte ich auch allen Mitarbeitern in Frankfurt für die angenehme Atmosphäre danken. Herrn Jan Heliosch danke ich für die exzellente Probenpräparation!

Ein herzliches Dankeschön geht an Frau Dr. Verena Schulz-Coulon, deren Einweisung in die präpartive anorganische Festkörperchemie ich meinen Fanatismus für sauberes Arbeiten verdanke, und an Frau Dr. Ute Berger, die mich immer bestärkt hat die manchmal schwierigen Zeiten während meiner Dr.-Arbeit durchzuhalten. Für mentale Unterstützung danke ich auch Frau Dr. Brigitte Goetze. „Frauenpower!“

Ebenso vielen Dank an Herrn Dr. Wolfgang Milius (alias Herr Dr. *M*), dessen Freundschaft problemlos meinen Wegzug nach München überlebt hat und der bei wissenschaftlichen und privaten Angelegenheiten stets helfend zur Stelle ist.

Allen Kollegen, die beim Einzug in die neuen Labors in München dabei waren, allen voran Herrn Dr. Hubert Huppertz, möchte ich für die gute Zusammenarbeit in der Aufbauphase danken. Wir mussten alle feststellen, dass *High Tech* ein sehr dehnbarer Begriff sein kann.

Ein besonderer Dank für die große Hilfe in allen technischen Belangen geht an die Mitarbeiter der Werkstatt und der Glasbläserei, besonders an Herrn Ober und sein Team, Herrn Klinger und Herrn Dengler.

Herrn Dr. Rainer Lauterbach danke ich für die freundliche Überlassung eines "heiligen Einkristalles" (aus dem Nachtkästchen). „Frankenpower!“

Herrn Dr. Kai Landskron danke ich für inspirierende Diskussionen und seine motivierende Einflussnahme in Bezug auf meine chemischen Ideen: „Alex, mach ´s doch einfach!“.

Bei Frau Dr. Elisabeth Irran möchte ich mich für die geduldige Einführung in die Bedienung des Programms GSAS bedanken.

Frau Dr. Regina Pocha danke ich für umfassende Beratungen in vielen Lebenslagen (v.a. in Bezug auf Stipendienanträge und Bewerbungen) und ihren steten fernschriftlichen aufmunternden Zuspruch in der Endphase des Schreibmarathons.

Herrn Dr. Oliver Oeckler danke ich für viele extrem lehrreiche Sitzungen in Sachen Einkristallstruktur, obwohl sie gelegentlich keine Lösung für meine Strukturprobleme brachten: „Was hast du denn da wieder für ein Zeug hergestellt!“ Außerdem danke ich an dieser Stelle für viele interessante Gespräche über „die Welt und das Leben“ und die Bekanntmachung mit dem „besten Döner der Stadt“.

Herr Sascha Correll danke ich für die exzellente Betreuung der Pulverdiffraktometer, für die Organisation vieler schöner AK-Wandertage und für die Demonstration seiner beeindruckend weitreichenden Fähigkeit sich durch nichts aus der Ruhe bringen zu lassen.

Herrn Ulrich Baisch danke ich für die reibungslose Zusammenarbeit am Stadi 4 und für seine erfrischende Art die Dinge zu sehen.

Herrn Robert Kraut sei für die Darstellung größerer Mengen an Sialonen („D´Europium-Reih kimmt a no droa.“), die Bändigung von Bonny & Clyde, die umfassende Einführung in die Kunst des Bierbrauens (incl. Geschmacksmuster) und die erheiternden Anekdoten aus seinem „richtigen Leben“ gedankt.

Weiterhin möchte ich mich bei meinen F-PraktikantInnen Frau Cora Hecht, Frau Katharina Gmelch, Frau Juliane Kechele, Frau Gylène Imaque, Frau Cosima Pareik und Herrn Christoph Röhlich für das stets angenehme Arbeitsklima und die produktive Zusammenarbeit bedanken.

Ein besonderer Dank gilt meinen weiblichen Laborkolleginnen Frau Bettina Lotsch, Frau Juliane Kechele und Frau Abanti Nag, die mit mir zusammen „hinten rechts“ ein solides „fast“ Weiberlabor aufgebaut haben.

Frau Bettina Lotsch danke ich zusätzlich für zahlreiche Nachtschichten, die ich zumindest bis Mitternacht nicht alleine verbringen mußte und für viele interessante Gespräche, nicht nur über Chemie.

Ein weiterer Dank geht an unsere Sekretärin Frau Hermanns für Hilfe in allen Verwaltungsfragen und ein stets offenes Ohr für so manches Problem im AK-Alltag.

Dr. Jan Weigand danke ich für den guten Arbeitskreis-übergreifenden Kontakt und diverse kulinarische High-Lights.

Nicht unerwähnt lassen möchte ich Herrn Dr. Georg Hager. Durch seine stets zeitnahe und kompetente Betreuung meines ersten Gehversuches mit TeX konnten die üblichen WinWord-induzierten Nervenzusammenbrüche beim Schreiben von Dissertationen verhindert werden. Danke!

Frau Dr. Barbara Jürgens danke ich für eine angenehme gemeinsame Zeit im Labor, die stets unkomplizierte Überlassung eines Schlafplatzes auf „Modell Trelleborg“ während diverser Veranstaltungen der DFG in Bonn und für die Hilfe bei der Fertigstellung dieser Arbeit in buchstäblich letzter Sekunde.

Herrn Prof. Dr. Jürgen Senker danke ich besonders herzlich für die Einführung in die Welt der FK-NMR (in der für mich nicht nur die Koordinatensysteme rotieren), viele gute Gespräche mit tiefenpsychologischem Hintergrund und für die Beleuchtung meiner Welt aus einem „magischen“ (Blick-)Winkel.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Henning A. Höpfe, zum einen für die exzellente Zusammenarbeit am Stadi 4 inklusive unzähliger Filterputz-Aktionen dank unserer gemeinsamen Freunde, der Algen. Zum anderen für das Korrekturlesen von Teilen dieser Arbeit und nicht zuletzt für eine aufrichtige und andauernde Freundschaft, die von München über Oxford nach Freiburg umgezogen und nie vergessen wurde.

Auch soll hier meine Freundin Frau Dr. Petra Hempfling nicht unerwähnt bleiben, die mir stets eine Unterkunft bei meinen zahllosen Dienstreisen nach Frankfurt zur Verfügung gestellt hat und in allen Lebenslagen trotz beiderseitigem Dauerstress immer für mich da ist.

Ganz besonders herzlich möchte ich mich bei Herrn Dr. Stefan Rannabauer „Multi-frank 2000“ für seinen unerschütterlichen emotionalen Beistand und seine beständige Unterstützung nicht nur während des Zusammenschreibens dieser Arbeit bedanken.

Gedankt sei auch allen hier nicht namentlich Erwähnten aus dem Arbeitskreis und meinem Freundeskreis, die immer Verständnis für meine Terminprobleme und meine Stressbelastung gezeigt haben. Danke!

Mein größter Dank gilt meinen Eltern, die mir ein sorgenfreies Studium ermöglichten und mich bei allen meinen Plänen und Ideen immer unterstützten.

Phantasie ist wichtiger als Wissen, denn Wissen ist begrenzt.

Albert Einstein

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	17
2	Präparative Methoden	21
2.1	Schutzgas- und Vakuumtechnik	21
2.2	Hochfrequenzofentechnik	23
2.2.1	Funktionsprinzip	23
2.2.2	Aufbau der Ofenanlage	23
2.2.3	Temperatursteuerung	26
2.2.4	Verbesserung der Reproduzierbarkeit	26
2.3	Widerstandsöfen	27
3	Untersuchungsmethoden	29
3.1	Beugungsuntersuchungen	29
3.1.1	Theorie	29
3.1.2	Röntgenstrahlung	30
3.1.2.1	Pulverdiffraktometrie	30
3.1.2.2	<i>Laue</i> - und Präzessionsaufnahmen	31
3.1.2.3	Einkristall-Strukturanalyse	31
3.1.3	Synchrotronstrahlung	32
3.1.3.1	Einführung	32
3.1.3.2	Beugung unter erhöhtem Druck	33
3.1.4	Neutronenstrahlung	33
3.2	Untersuchung des Magnetismus	34
3.3	Optische Spektroskopie	35
3.3.1	Infrarot- und Raman-Spektroskopie	35
3.3.1.1	Einführung	35
3.3.1.2	IR- und Raman-Untersuchungen unter Normaldruck	36
3.3.1.3	Raman-Untersuchungen unter erhöhtem Druck	36
3.3.2	Lumineszenzspektroskopie	37
3.3.2.1	Einführung	37
3.3.2.2	Kenngößen von Leuchtstoffen	40
3.3.2.3	Lumineszenzmessungen unter erhöhtem Druck	41
3.4	Röntgen-Absorptionsspektroskopie (XAS)	41

3.4.1	Einführung	41
3.4.2	XAS unter erhöhtem Druck	42
3.5	Chemische Analytik	42
3.5.1	Energiedispersive Röntgenmikroanalyse (EDX)	42
3.5.2	Mikrosonden-Analytik (EPMA)	43
3.5.3	Kommerzielle Analytik durch Fa. Pascher	45
3.6	Bestimmung der Härte	45
3.7	Rechnungen	46
3.7.1	Gitterenergetische Rechnungen (MAPLE-Konzept)	46
3.7.2	Kreisklassespektren	46
4	Nitridosilicate: Einführung und Klassifizierung	47
4.1	Klassifizierung von silicatischen Tetraederverbindungen	47
4.1.1	Kondensationsgrad der Tetraeder	47
4.1.2	Kondensationsgrad der X -Atome	48
4.1.3	Dimensionalität des komplexen Anions	48
4.2	Silicatverwandte nitridische Verbindungen	49
5	Überlegungen zur Synthese	53
5.1	Wahl der Ausgangsstoffe	53
5.2	Synthese spezieller Edukte	54
5.2.1	Siliciumdiimid $\text{Si}(\text{NH})_2$	54
5.2.2	Aluminiumnitrid AlN	54
5.2.3	Aluminiumoxid Al_2O_3	55
5.2.4	EuCl_2	56
5.2.5	Lanthanoidnitride	57
6	Oxonitridosilicate mit neuen Tetraedernetzwerken	59
6.1	$\text{Nd}_{62+x}[\text{Si}_{64-2x}\text{O}_{6+3x}\text{N}_{138-3x}]$ — ein reduziertes Oxonitridosilicat	59
6.1.1	Synthese	59
6.1.2	Pulverdiffraktometrie	61
6.1.3	Mikrosonden-Analytik (EPMA)	63
6.1.4	Einkristallstruktur	64
6.2	$\text{Ce}_4[\text{Si}_5\text{ON}_{10}]$ — ein Gerüst-Oxonitridosilicat	74
6.2.1	Synthese	74
6.2.2	EDX-Analytik	75
6.2.3	Einkristallstruktur	75
7	Nitridosilicathalogenide — eine neue Substanzklasse	85
7.1	Einführung	85
7.2	Oxonitridosilicatchloride mit hyperbolisch gewellter Schicht	87
7.2.1	Substitutionsverwandschaft der Verbindungen	87
7.2.2	Synthese	87
7.2.3	Einkristallstruktur	88

7.2.4	Neutronen-Pulverdiffraktometrie	95
7.2.5	<i>Rietveld</i> -Verfeinerung der Röntgen-Pulverdaten	98
7.2.6	Temperaturabhängige Röntgen-Pulverdiffraktometrie	101
7.2.7	Untersuchung des Magnetismus	108
7.2.8	Chemische Analytik	110
	7.2.8.1 Analytik durch Fa. Pascher	110
	7.2.8.2 Mikrosonden-Analytik (EPMA)	110
7.2.9	Bestimmung der Härte	114
7.2.10	Röntgen-Absorptionsspektroskopie (XAS)	115
7.2.11	Infrarot-Spektroskopie	116
7.2.12	Hochdruck-Pulverdiffraktometrie	117
7.2.13	Hochdruck-Einkristalldiffraktometrie	119
7.2.14	Hochdruck-Pulver-XAS-Messungen	123
7.2.15	Hochdruck-Einkristall-Lumineszenzmessungen	124
7.2.16	Hochdruck-Einkristall-Raman-Spektroskopie	126
7.3	Einfach-Schichtsilicathalogenide mit neuer Schichttopologie	127
	7.3.1 Substitutionsverwandschaft der Verbindungen	127
	7.3.2 Synthese	128
	7.3.3 Einkristallstruktur	130
	7.3.4 <i>Rietveld</i> -Verfeinerung der Röntgen-Pulverdaten	144
	7.3.5 Chemische Analytik	146
	7.3.5.1 Analytik durch Fa. Pascher	146
	7.3.5.2 Mikrosonden-Analytik (EPMA)	146
	7.3.6 Bestimmung der Härte	149
7.4	Kubische Gerüststruktur	150
	7.4.1 Synthese	150
	7.4.2 Mikrosonden-Analytik (EPMA)	152
	7.4.3 EDX-Analytik	152
	7.4.4 Röntgen-Pulverdiffraktometrie	154
	7.4.5 Einkristallstruktur	159
8	Verbindungen im Ba/Sm-SiAlON-System mit neuen Strukturen	165
8.1	BaSm ₅ [Si ₉ Al ₃ N ₂₀]O — ein Nitridoaluminosilicatoxid	165
	8.1.1 Synthese	165
	8.1.2 Mikrosonden-Analytik (EPMA)	167
	8.1.3 Einkristallstruktur	168
8.2	Ba _{12.5} Sm _{7.5} [Si _{24.5} Al _{4.5} O ₁₁ N ₄₅]O	175
	8.2.1 Synthese	175
	8.2.2 Mikrosonden-Analytik (EPMA)	175
	8.2.3 Einkristallstruktur	176

9	Kationen- und Anionen-Substitution in bekannten Strukturtypen	185
9.1	Substitution im $MYb[Si_4N_7]$ -Typ: $M Ln[Si_{4-x}Al_xO_xN_{7-x}]$	185
9.1.1	Einführung und Substitutionsverwandtschaft	185
9.1.2	Synthese	186
9.1.3	Mikrosonden-Analytik (EPMA)	188
9.1.4	Einkristall-Strukturanalysen	192
9.1.5	<i>Rietveld</i> -Verfeinerungen der Röntgen-Pulverdaten	195
9.1.6	Pulver-Neutronenbeugung	200
9.1.7	Bestimmung der Härte	203
9.1.8	Hochdruck-Pulverdiffraktometrie	204
9.2	J-Phase: Einfluss der Substitution auf den Strukturtyp	207
9.2.1	Einführung und Substitutionsverwandtschaft	207
9.2.2	Synthese	207
9.2.3	Mikrosonden-Analytik (EPMA)	209
9.2.4	Einkristallstrukturen und Einfluss der Substitution	211
9.2.5	Röntgen-Pulverdiffraktometrie	222
9.2.6	Bestimmung der Härte	224
9.3	Kationen- und Anionen-Substitution im $M_2[Si_5N_8]$ -Typ	225
9.3.1	Einführung und Substitutionsverwandtschaft	225
9.3.2	Synthese	226
9.3.3	EPMA- und EDX-Analytik	227
9.3.4	Einkristall-Strukturanalysen	230
9.4	Sr/Ba-Substitution: $BaCe_{12}[Si_{16}Al_{14}O_{12}N_{36}]O_6$	239
9.4.1	Einführung und Substitutionsverwandtschaft	239
9.4.2	Synthese	239
9.4.3	EDX-Analytik	240
9.4.4	Einkristallstruktur	241
9.5	$Ba_3Ce_{13}[Si_{14}AlO_{10}N_{28}]$ — ein Sialon mit AlN_6 -Oktaedern	247
9.5.1	Einführung und Substitutionsverwandtschaft	247
9.5.2	Synthese	247
9.5.3	EDX-Analytik	248
9.5.4	Einkristallstruktur	249
10	Lumineszenzeigenschaften Cer-haltiger Nitridosilicate	257
10.1	Ce^{3+} als lumineszierendes Zentrum	257
10.2	Reine Cer-Verbindungen	257
10.2.1	$Ce_3[Si_6N_{11}]$ und $Ce_4[Si_4O_{3+x}N_{7-x}]Cl_{1-x}O_x$	257
10.2.2	Synthese	258
10.2.3	Lumineszenzspektren	258
10.3	Cer-dotierte Verbindungen	260
10.3.1	Einführung	260
10.3.2	Der Strukturtyp $Ln_{6+\frac{x}{3}}[Si_{11}N_{20+x}]O_{1-x}$	260
10.3.3	Kationensubstitution: $Ca_{0.9}Er_{6.1}[Si_8Al_3N_{19}O]O$	262

10.3.4	Gd ₆ [Si ₁₁ N ₂₀]O:Ce und Gd ₃ [Si ₆ N ₁₁]:Ce	264
10.3.4.1	Synthese	264
10.3.4.2	<i>Rietveld</i> -Verfeinerung und Struktur von Gd ₃ [Si ₆ N ₁₁]:Ce	265
10.3.4.3	Lumineszenzspektren	270
10.3.5	Tb ₆ [Si ₁₁ N ₂₀]O:Ce	273
10.3.5.1	Synthese	273
10.3.5.2	Lumineszenzspektren	274
11	Diskussion	277
12	Ausblick	285
13	Zusammenfassung	289
14	Summary	299
	Publikationen mit CSD-Hinterlegungsnummern	309
	Lebenslauf	311
	Literaturverzeichnis	313

Kapitel 1

Einleitung

Gegenwärtig sind Hochleistungswerkstoffe stärker denn je im Fokus wissenschaftlichen Interesses. Im Zuge der Verminderung der Verfügbarkeit von Ressourcen, insbesondere von Energie (in Form fossiler Energieträger), ist es Aufgabe der Forschung, geeignete Materialien (sogenannte *advanced materials*) zu entwickeln, die z.B. durch Langlebigkeit, sparsameren Energieverbrauch oder die Ermöglichung alternativer Verfahren helfen, den Lebensstandard der Bevölkerung aufrechtzuerhalten oder zu verbessern. Solche Hochleistungswerkstoffe können hinsichtlich ihrer Chemie und Anwendung grob in fünf Gruppen eingeteilt werden [1]: Metalle, Polymere, Verbundwerkstoffe, Halbleiter und Keramiken. Hierbei bilden vor allem die Keramiken einen wichtigen Schwerpunkt der anorganischen Festkörperchemie. Keramiken sind nichtmetallische anorganische Festkörperverbindungen, die zumeist sehr hart und spröde sind und verglichen mit Metallen eine geringe Dichte aufweisen. Weiterhin zeichnen sie sich durch hohe Schmelz- und Zersetzungspunkte, große Härte und chemische Beständigkeit aus. In der Regel zeigen Keramiken eine geringe thermische und elektrische Leitfähigkeit [2].

Auf dem Gebiet der Keramiken unterscheidet man zwischen Strukturkeramiken und Funktionskeramiken. Im Bereich der Strukturkeramiken anzufindende Produkte wie z.B. Geschirr begleiten den Menschen schon seit Jahrtausenden. Dabei handelt es sich vorwiegend um oxidische Materialien, da deren Ausgangsstoffe häufig in der Natur vorkommen und meist leicht zugänglich sind. Im Laufe des 19. und 20. Jahrhunderts, wurden mit der Entdeckung wichtiger binärer Materialien wie Si_3N_4 [3], BN [4], $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [5] oder auch SiC [6] neue Keramiken zugänglich und neue Werkstoffe entwickelt. Mittlerweile zählen auch AlN , MgO , ZrO_2 , Al_2TiO_5 oder B_4C zu den Basissubstanzen für die Synthese von Hochleistungskeramiken [7]. Das Einbringen von Stickstoff, Kohlenstoff und Bor in Strukturkeramiken führte zu einer verbesserten Oxidationsstabilität, Hitzebeständigkeit und mechanischen Belastbarkeit. Durch Ammonolyse der molekularen Vorläufer-Verbindung Trichlorsilylaminodichlorboran (TADB) konnten *Jansen et al.* amorphes $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ darstellen, und durch Umsetzung von TADB mit Methylamin wurde das Carbonitrid SiBN_3C zugänglich [8, 9]. Untersuchungen an amorphem $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ auf Basis von Elektronenbeugungs-, Synchrotron- und Neutronenbeugungsdaten [10] ergaben eine tetraedrische Koordinationssphäre von Silicium und eine trigonal planare

Umgebung für Bor. Als stabilste Kristallstrukturen wurden für $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ auf DFT-Niveau Strukturen ermittelt, die sich von α - und β - Si_3N_4 ableiten [11]. Die Materialien im System Si/B/C/N zeichnen sich durch ihre extreme Temperatur- und Oxidationsbeständigkeit aus. Ähnlich stabile Verbindungen findet man im System Si/Al/O/N unter den sogenannten Sialonen [12, 13], die zumeist durch Heißpressen von Eduktgemengen aus Si_3N_4 und AlN unter Zusatz weiterer Sinterhilfsstoffe wie z.B. Yb_2O_3 [14–16] oder Lu_2O_3 [17] hergestellt werden. Dies gilt auch für nicht-oxidische Strukturkeramiken, die SiC enthalten. Beim Sinterprozess kommt es an den Korngrenzen zur Bildung neuer Phasen, die sich im günstigen Fall positiv auf die Eigenschaften des Werkstoffes auswirken. Im genannten Fall wird der Ausbildung der sogenannten J-Phase ($\text{Ln}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$) eine Verbesserung der Biegefestigkeit der Keramiken zugeschrieben. Sialon-Keramiken zeigen außergewöhnlich große mechanische Härte sowie chemische und thermische Stabilität und eignen sich daher für Anwendungen als Hochleistungs-Strukturkeramiken [18, 19] im Bereich Hartstoffe, Schleifstoffe und für Hochleistungsisolatoren. Auch gesinterte Bauteile aus Si_3N_4 finden mittlerweile breite Anwendung. Aufgrund ihrer hohen Korrosions- und Verschleißbeständigkeit werden diese Materialien vorwiegend im Motoren- und Turbinenbau eingesetzt [20, 21]. Durch den Einsatz keramischer Ventile konnten Verbrennungsmotoren entwickelt werden, die in der Lage sind, 3–4 % an Treibstoff einzusparen. Neuere Fortschritte auf dem Gebiet der superharten Materialien brachte die Entdeckung von c - BC_2N [22–24] und dem im Spinell-Typ kristallisierenden γ - Si_3N_4 [25–28]. Dieses ist härter als Stishovit, der Hochdruck-Modifikation von SiO_2 , die in einer Rutil-analogen Struktur mit SiO_6 -Oktaedern kristallisiert [29]. Als Post-Spinell Phase von Si_3N_4 , die bei noch höheren Drücken auftreten soll, wird eine Struktur im CaTi_2O_4 -Typ erwartet. Diese Verbindung soll eine ähnliche Härte wie γ - Si_3N_4 aufweisen [30]. Für hypothetisches Kohlenstoffnitrid C_3N_4 wird eine sehr gute Hochtemperaturstabilität und sehr große Härte vorausgesagt [31]. Die Verbindung konnte jedoch bis heute nicht als *Bulk*-Material erhalten werden.

Eine noch breitere Anwendbarkeit keramischer Materialien findet man im Bereich der Funktionskeramiken, wobei hier zumeist oxidische Materialien zur Anwendung kommen. $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ wird zum Beispiel als Sauerstoff-ionenleitender Feststoffelektrolyt in Brennstoffzellen eingesetzt [32, 33]. Solche Brennstoffzellen gelten als aussichtsreiche Vertreter alternativer Energiequellen und treten in Konkurrenz mit der Energiegewinnung durch Verbrennung von Erdöl und Erdöl-Folgeprodukten. Eine weitere Anwendung dieses Sauerstoff-ionenleitenden Materials stellt die λ -Sonde dar, die vorwiegend zur Messung des O_2 -Partialdruckes in Verbrennungsmotoren und Heizungsanlagen verwendet wird. Auch hier wird der Verbrauch an nicht-regenerativen Energiequellen vermindert und der Schadstoffausstoß minimiert. Zeolithe und zeolithähnliche Materialien haben z.B. als heterogene Katalysatoren Eingang in die organisch-chemische Synthese und in die Umwelttechnologie gefunden [34, 35]. In Waschmitteln ersetzen sie heute in erheblichem Ausmaß die einst für die Eutrophierung der Gewässer verantwortlichen Phosphate. Meso- und mikroporöse Keramiken werden als Molekularsiebe, bei Adsorptionsprozessen oder als anorganische Membranen zur Trennung von

Flüssigkeiten oder Gasen eingesetzt [36, 37]. Auch in der Medizin kommen poröse Materialien als sogenannte Biokeramiken z.B. in Form von Knochenimplantaten zum Einsatz [38–40]. Diese künstlichen Implantate ersetzen mehr und mehr die üblichen Implantate aus hitzebehandelten Rinderknochen, die nach der BSE-Krise auf Ablehnung stoßen. Weiterhin werden ferroelektrische Materialien mit Perowskit-Struktur oder perowskitähnlichen Strukturen als Kondensatormaterialien (z.B. BaTiO₃) oder in der Sensorik und Tontechnik verwendet. Der prominenteste Vertreter solcher Materialien ist vermutlich das von *Bednorz* und *Müller* synthetisierte und charakterisierte Oxocuprat Ba_xLa_{5-x}Cu₅O_{5(3-y)} mit $x = 1, 0.75$ und $y > 0$ [41, 42], das als Durchbruch in der Hochtemperatur-Supraleitung gilt (Nobelpreis 1987). Dadurch wurde eine breitere Anwendung supraleitender Materialien z.B. in der Elektrotechnik [43] oder zur Messung schwacher Magnetfelder in SQUID-Magnetometern [44] möglich. Im Jahr 2001 bekam die Supraleiter-Forschung erneut Aufwind durch die Entdeckung der Supraleitung bei MgB₂. Viele Verbindungen auch nitridischer Natur wie z.B. die Halogennitride des Typs MNX mit $M = \text{Zr, Hf}$ und $X = \text{Cl, Br, I}$ [45] wurden daraufhin erneut bezüglich ihrer möglichen Supraleitung untersucht. Keramische Materialien können aber auch als Permanentmagnete auftreten, wie z.B. Ferrite des Typs MFe₂O₄ mit $M = \text{Fe, Ni, Zn}$. Diese können in Speichermedien Anwendung finden. Antiferromagnetische Substanzen wie NiO findet man in sogenannten *spin-valve*-Leseköpfen und Materialien mit hohen magnetischen Momenten wie die Lanthanoid-Eisen-Granate Sm_{0.4}Y_{2.6}Ga_{1.2}Fe_{3.8}O₁₂ sind ebenfalls für Speichermedien mit hoher Datendichte interessant.

In den letzten Jahren hat sich besonders die Anwendung von nitridischen Funktionskeramiken als Leuchtstoffe (sogenannte Phosphore) zur Entwicklung weißer LEDs rasant entwickelt. Dies wurde erst durch die Entwicklung effizienter blauer LEDs auf Basis von GaN [46] möglich, da durch diese rote und grüne Leuchtstoffe zur Fluoreszenz angeregt werden können. Durch eine geeignete Mischung aus dem emittierten roten und grünen Licht in Kombination mit dem blauen Licht der LED kann nun weißes Licht erzeugt werden. Dies wurde kürzlich in Form einer *all-nitride phosphor-converted white* LED demonstriert [47]. Hier wurden das Nitridosilicat M₂Si₅N₈:Eu²⁺ (rot) und das Oxonitridosilicat MSi₂O₂N₂:Eu²⁺ (grün) als Phosphore eingesetzt (2-pc-LED). Auch die Verwendung eines isotypen Sialons M₂Si_{5-x}Al_x(N^[2])_{4-x}(O^[2])_x(N^[3])₄ wurde diskutiert. Hervorzuheben ist bei diesen neuen LEDs die exzellente Farbwiedergabe und die hohe Quantenausbeute, die eine breite Anwendung als Leuchtmittel ermöglichen sollten. Die hohe Quantenausbeute eröffnet zudem ein großes Energiesparpotenzial. Zusammen mit der langen Lebensdauer solcher LEDs (ca. 10000 h) im Gegensatz zu herkömmlichen Glühlampen (ca. 1500 h) und dem geringeren Materialaufwand aufgrund der geringe Größe von LEDs, besteht hier die Möglichkeit eine Ressourcen-schonende Beleuchtung für viele Zwecke zur Verfügung zu stellen. Für die Anwendung als Phosphor für LEDs müssen die Leuchtstoffe unter anderem sehr temperaturstabil sein, ein Kriterium, das bei den meisten Verbindungen aus der Substanzklasse der nitridischen silicatverwandten Verbindungen kein Problem darstellt. Ein weiteres Kriterium ist die Einstellbarkeit der chemischen Substanzen hinsichtlich der Position von Anregungs- und Emissionsbanden der Lumineszenzspektren. Dies kann zum Einen über chemische Änderungen in

direkter Umgebung der Aktivatoren, z.B. den Austausch von N gegen O unter gleichzeitiger Kompensation des Ladungsdefizits durch den Einbau von Al anstelle von Si realisiert werden. Eine andere Möglichkeit ist die Änderung der Abstände zwischen Aktivator und nächsten Nachbarn (O,N) durch die Aufweitung oder Verkleinerung der Elementarzell-Dimension des Wirtsgitters über das Wirtskation. Weiterhin steht die Möglichkeit zur Verfügung neue Strukturen als Wirtsverbindungen zu nutzen. Durch diese Möglichkeiten können die Eigenschaften der Funktionskeramik, in diesem Falle des Leuchtstoffs, fein eingestellt und somit maßgeschneidert werden.

Aus diesem Blickpunkt ist prinzipiell interessant, welche Möglichkeiten der Substitution bestehen und welcher Variantenreichtum hinsichtlich Struktur und Phasenbreiten im Bereich der silicatverwandten nitridischen Substanzen synthetisch zugänglich ist. Weiterhin bietet diese Substanzklasse durch den Einbau von Stickstoff gegenüber den Oxosilicaten zusätzliche strukturelle Möglichkeiten. Stickstoff kann im Gegensatz zu Sauerstoff auch dreifach oder vierfach verbrückend vorliegen, was höher verknüpfte Tetraeder-Netzwerke ermöglicht. Da die Bindung Si-N meist länger ist als die Bindung Si-O, kommt es zur Ausbildung größerer Tetraeder SiN₄ im Vergleich zu SiO₄. Durch diese Aufweitung der SiN₄-Tetraeder, der erhöhten Ladungskompensation am Si und der höheren Kovalenz der Si-N-Bindung kann in Nitridosilicaten auch Kantenverknüpfung [48–50] realisiert werden. Solche kantenverknüpften Tetraeder sind bei Oxosilicaten nur im Falle des sogenannten faserigen SiO₂ einmal beobachtet worden [51] und konnten bisher nicht experimentell bestätigt werden.

In der vorliegenden Arbeit wurden zweierlei Ziele verfolgt. Zum einen die Untersuchung der Möglichkeiten zur Substitution (Kationen, Si/Al, O/N) und der Phasenbreiten in strukturell bekannten Systemen. Zum anderen wurde versucht, neue Strukturtypen zu realisieren und durch den Einbau von Halogeniden die Substanzklasse der Nitridosilicathalogenide zu erschließen. Ziel war es, den Phasenraum der silicatverwandten nitridischen Verbindungen besser zu charakterisieren, um Möglichkeiten für eine gezielte Manipulation im Sinne der Darstellung von *taylor-made advanced materials* zu eröffnen. Ein Teil der Arbeiten war hierbei in das Schwerpunktprogramm 1136 „Substitutionseffekte in ionischen Festkörpern“ der Deutschen Forschungsgemeinschaft eingegliedert.

Kapitel 2

Präparative Methoden

2.1 Schutzgas- und Vakuumtechnik

Da einige der Ausgangssubstanzen oxidations- und/oder hydrolyseempfindlich waren, war es erforderlich manche Schritte der Präparation unter Schutzgasatmosphäre durchzuführen. Meist wurde Argon verwendet, zusätzlich stand Stickstoff zur Verfügung. Die Gase wurden mit Hilfe der am Arbeitskreis üblichen Schutzgasanlagen gereinigt (Abbildung 2.1). Ihr Aufbau wurde bereits detailliert durch *Huppertz* beschrieben [52] und ist in Abbildung 7.42 auf Seite 160 gezeigt. Präparative Arbeiten, die nicht an der Schutzgasanlage durchgeführt werden konnten, wurden in Glove-Boxen (Fa. MBraun, Garching) verrichtet. Zur Reinigung wurde Argon dort im Kreislauf über ein Gemenge aus BTS-Katalysator (auf Cu(I)-Basis) und Molekularsieb geleitet. Dadurch konnte der Sauerstoff- und Wassergehalt jeweils unter 1 ppm gehalten werden. Dies wurde permanent durch Messsonden überwacht. Zur Bestimmung des Wassergehaltes wurde die elektrische Leitfähigkeit von Polyphosphorsäure gemessen, die sich durch Hydrolyse von Phosphorpentoxid in der Sonde gebildet hatte. Der Sauerstoffgehalt wurde mittels einer Lambda-Sonde bestimmt.

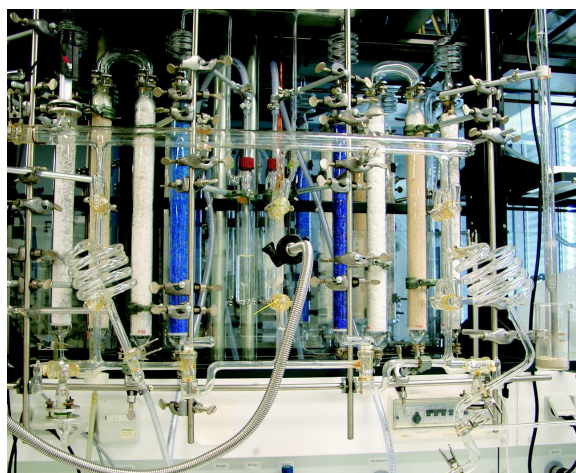


Abbildung 2.1: Vollglas-Schutzgasanlage

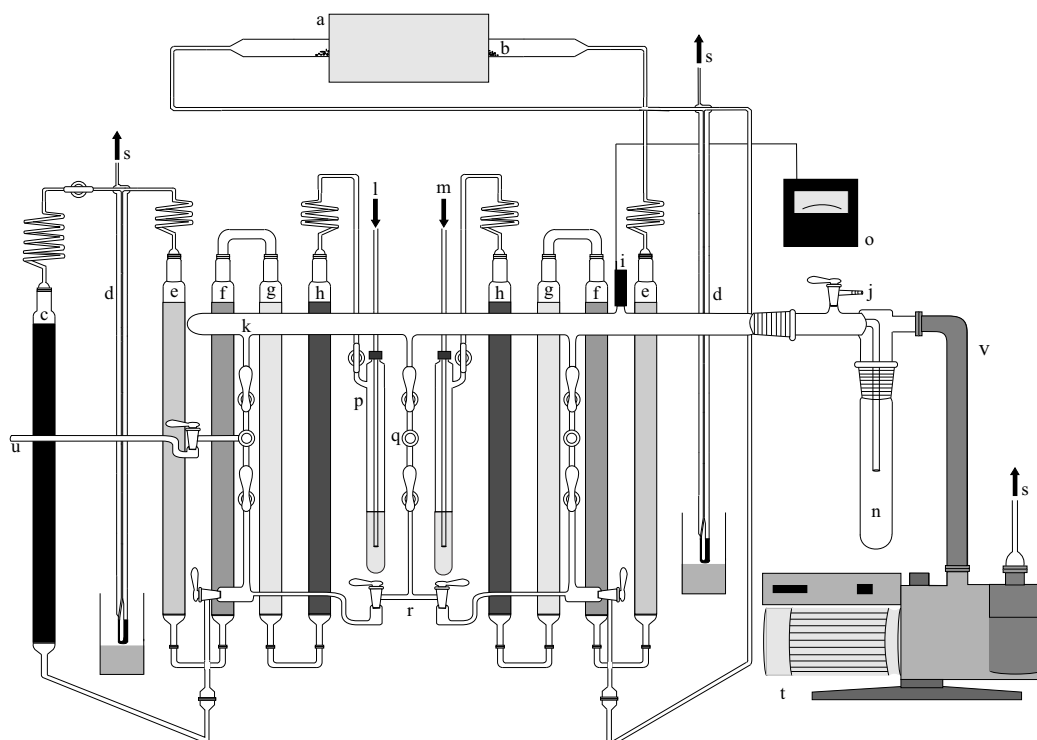


Abbildung 2.2: Vollglas-Schutzgasanlage: (a) Rohröfen, (b) Titan-Schwamm (auf 750 °C erhitzt), (c) BTS-Katalysator, (d) Quecksilber-Überdruckventil, (e) Phosphorpentoxid Granulopent, (f) Molekularsieb (Porenweite 4 Å), (g) Kaliumhydroxid-Plätzchen, (h) Blaugel (Silicagel mit Feuchtigkeitsindikator), (i) Pirani Drucksensor, (j) Belüftungshahn, (k) Vakuumstrang des Verteilerrechens, (l) Gaseinlass für Stickstoff, (m) Gaseinlass für Argon, (n) Kühlfalle, (o) Druckmessgerät Thermovac TM 20 (Fa. Leybold, Köln), (p) Blasenähler (mit Paraffin gefüllt), (q) Abgriff für Schutzgas und Vakuum, (r) Schutzgasstrang des Verteilerrechens, (s) Gasauslass zum Abzug, (t) Drehschieberpumpe RZ8 (Fa. Vakuubrand, Wertheim), (u) Anschluss zum Reaktorsystem des Hochfrequenzofens, (v) Metallbalgenschlauch [52].

2.2 Hochfrequenzofentechnik

2.2.1 Funktionsprinzip

Beim Erhitzen mit Hilfe eines Hochfrequenzofens (HF-Ofen) wird der Tiegel nicht direkt durch Wärmeübertragung beim Kontakt mit einer heißen Oberfläche erwärmt sondern kontaktfrei induktiv beheizt. Beim induktiven Heizen wird mittels einer Spule ein hochfrequenter Wechselstrom im leitfähigen zylindrisch geformten Tiegel induziert. Aufgrund des ohmschen Widerstandes des Tiegelmateriale entsteht Wärme. Je nach Tiegelmateriale können verschiedene, sehr hohe Temperaturen erreicht werden. Mit Wolfram-Tiegeln sind das routinemäßig bis zu 2300 °C, Graphit-Tiegel erlauben noch höhere Temperaturen bis zu ca. 3000 °C. Auch alle anderen leitfähigen Materialien sind prinzipiell als Tiegelmateriale geeignet. In dieser Arbeit wurden jedoch ausschließlich Wolfram-Tiegel verwendet.

2.2.2 Aufbau der Ofenanlage

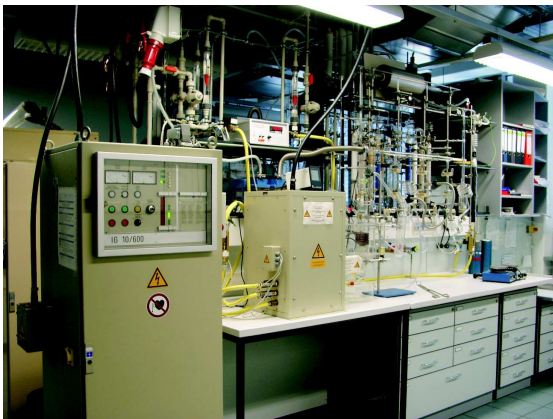


Abbildung 2.3: Hochfrequenzofenanlage älterer Bauart mit Ofentyp IG 10/600

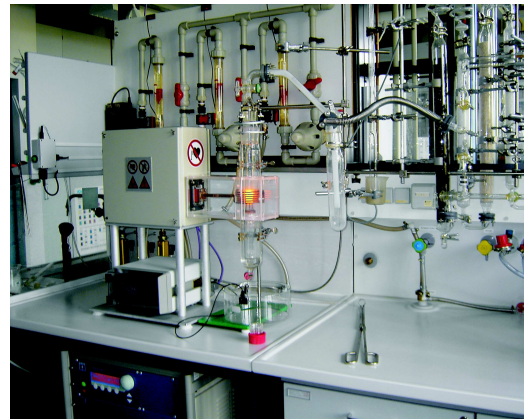


Abbildung 2.4: Hochfrequenzofenanlage neuerer Bauart mit Ofentyp TIG 10/100

In dieser Arbeit kamen zwei verschiedene Ofentypen zur induktiven Erwärmung der Proben zum Einsatz. Es handelte sich in beiden Fällen um Öfen der Fa. Hüttinger, Freiburg, mit der Typenbezeichnung IG 10/600 bzw. TIG 10/100. Die beiden Ofentypen unterschieden sich in der Nennleistung (12 kW bzw. 10 kW), aber auch im Aufbau. Beim Ofen des Typs IG 10/600 (Abbildung 2.3) handelte es sich um einen Ofen älterer Bauart, in dem eine Trioden-Röhre zur Hochfrequenzerzeugung zum Einsatz kam, eine nähere Beschreibung ist in der Dissertation von *Schlieper* zu finden [53].

Der neuere Ofen des Typs TIG 10/100 (Abbildung 2.4) nutzte Halbleitertechnik zur Erzeugung des hochfrequenten Wechselstroms. Er bestand aus den folgenden Kernbauteilen: Netzteil, Oszillator und Induktionsspule. Das Netzteil lieferte die für den Oszillator notwendige Zwischenkreisspannung (Gleichspannung: $+U_B$ in Abbildung 2.5). Der Oszillator erzeugte aus der Zwischenkreisspannung eine sinusförmige Wechselspannung

für den Schwingkreis, der aus der Induktorspule und mehreren Kondensatoren gebildet wurde. Der zum Einsatz kommende sogenannte *Colpitts*-Oszillator (Abbildung 2.5) ermöglichte es, dem Spule-Kondensator-Schwingkreis Energie in Phase der Schwingung zuzuführen, damit die Schwingung nicht durch Energieverluste zum Erliegen kam. Er bestand aus einem Verstärkerelement (in Abbildung 2.5 blau eingerahmt) und einem Schwingkreis. Das Verstärkerelement selbst bestand aus dem Transistor T1 und den beiden Widerständen R1 und R2. In den HF-Öfen älterer Bauart ist stattdessen eine Triodenröhre eingebaut. Der eigentliche Schwingkreis besteht aus der Induktorspule L2, der Vorspule L1 und zwei in Reihe geschalteten Kondensatoren C1 und C2. Die Frequenz ν eines solchen Schwingkreises kann aus Gleichung 2.1 berechnet werden, wobei L die Induktivität und C die Kapazität repräsentiert.

$$\nu = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}} \quad (2.1)$$

Sie hängt sowohl von der Kapazität der Bauteile als auch von der Induktivität der Vorspule und der Induktorspule ab. Dies kann individuell werkseitig an die Erfordernisse des Reaktor- und des Tiegelsystems angepasst werden. Die phasengleiche Einspeisung von Energie in den Schwingkreis wird hierbei über die kapazitive Auskopplung des Kondensators C3 realisiert, wodurch die benötigte Systeminformation an das Verstärkerelement übertragen wird.

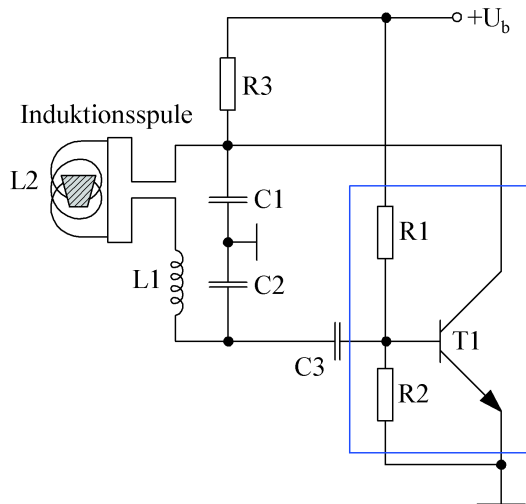


Abbildung 2.5: Colpitts-Oszillator mit Spulen (L1, L2), Kondensatoren (C1–C3), Widerständen (R1–R3) und Transistor (T1) [54]

Der Aufbau der Öfen älteren Typs und des Reaktorsystems (welches an allen im Arbeitskreis verwendeten Öfen gleich aufgebaut ist) ist schematisch in Abbildung 2.6 auf der nächsten Seite dargestellt. Die in dieser Arbeit verwendeten Hochfrequenzöfen waren an eine in Kapitel 2.1 auf Seite 21 beschriebene Schutzgasanlage angeschlossen, so dass im Reaktorraum Vakuum, Stickstoff oder Argon zur Verfügung stand.

Durch die Verwendung der Hochfrequenzofentechnik in Kombination mit einem wassergekühlten Reaktorsystem konnten sehr variable Aufheiz- und Abkühlraten realisiert werden. Dies ermöglichte große Steigungen im Temperaturprofil zum schnellen Aufheizen (geringer Zeitverlust) sowie zum schnellen Abkühlen der Proben (Abschrecken, sog. Quenchen, von metastabilen Produkten). Zusätzlich konnten flache Abkühlrampen für besseres Kristallwachstum verwendet werden. Durch diese Vielseitigkeit erwies sich die induktive Heiztechnik anderen Ofentechniken überlegen.

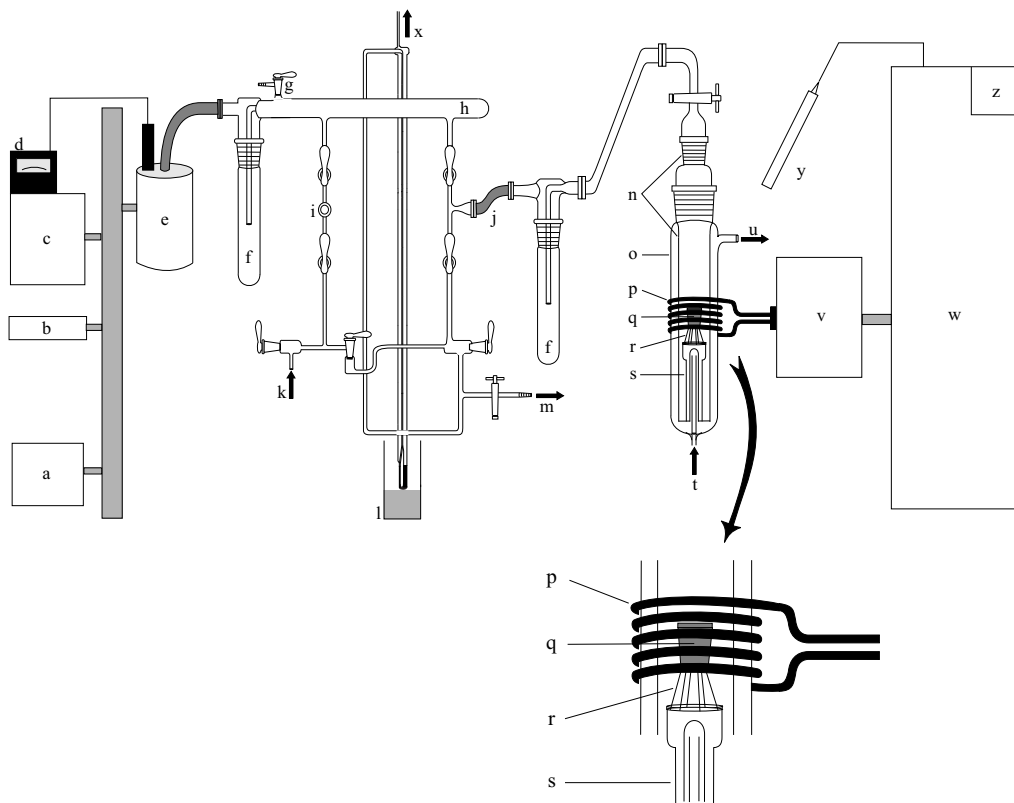


Abbildung 2.6: HF-Ofenanlage, insbesondere Reaktorsystem: (a) Drehschieberpumpe RZ8 (Fa. Vakuubrand, Wertheim), (b) Stromversorgung, (c) Computer als Steuereinheit, (d) Druckmessgerät Thermovac TM 20 (Fa. Leybold, Köln), (e) Turbomolekularpumpe (optional), (f) Kühlfalle, (g) Belüftungshahn, (h) Vakuumstrang des Verteilerrechens, (i) Abgriff, (j) Anschluss zum Reaktorsystem durch einen Metallbalgenschlauch, (k) Gaszufuhr (Schutzgasanlage), (l) Quecksilber-Überdruckventil, (m) Gasschlauch, (n) Quarzglasreaktor, (o) Reaktormantel aus Duran-Glas, (p) Induktor (Spule), (q) Tiegel (Wolfram, Graphit, Tantal), (r) Tiegelständer (Wolfram oder Tantal), (s) Tiegelständer-Halter aus Silicatglas, (t) Kühlwasser-Zulauf, (u) Kühlwasser-Ablauf, (v) Außenschwingkreis (bei Öfen neuerer Bauart: HF-Erzeugung), (w) Hochfrequenzgenerator (bei Öfen neuerer Bauart: Netzteil), (x) Gasauslass zum Abzug, (y) Pyrometer-Optik [52].

2.2.3 Temperatursteuerung

Die Temperaturmessung am Tiegel erfolgte kontaktfrei, d.h. pyrometrisch. Dies geschah durch Pyrometer verschiedenen Typs. Beim Ofen älterer Bauart durch ein Pyrometer des Typs TMRS 485-2-d, Messbereich 670–3050 °C (Fa. Dr. Georg Maurer GmbH, Kohlberg), einem sog. Einkanal-Pyrometer. Der Ofen neuerer Bauart war mit einem Zweikanal-Pyrometer Typ 217RSQ 2, Messbereich 900–2300 °C (Fa. Kleiber-Pyrometer, Erlangen; jetzt: Kleiber Infrared GmbH, Saalfeld/Saale) ausgestattet. Das Zweikanal-Pyrometer erlaubte die genauere unabhängige Temperaturmessung, da dort die Intensitäten zweier Frequenzen des emittierten Spektrums erfasst wurden. Durch Quotientenbildung aus diesen Messdaten konnte der Einfluss der Absorption des Reaktorsystems nahezu eliminiert werden.

Die Temperatursteuerung konnte auf zweierlei Arten erfolgen. Zum einen durch Soll/Ist-Wert-Steuerung und zum anderen durch das Aufzeichnen von sog. Kalibrierkurven bei leerem Tiegel und dem Einsatz von darauf basierenden Leistungsprogrammen zur Erwärmung des Tiegels. Die Aufzeichnung und Verwendung der Kalibrierkurven konnte durch jeweils vorliegende Steuersoftware bei beiden Öfen automatisiert durchgeführt werden. Es wurde das Programm HF3GE [55] bzw. das Programm „Hochfrequenzofen“ [56] verwendet.

2.2.4 Verbesserung der Reproduzierbarkeit

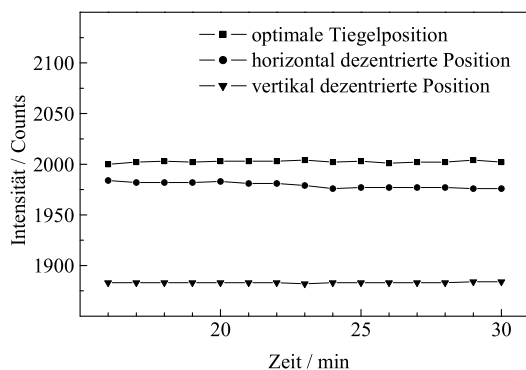


Abbildung 2.7: Einfluss der Tiegelposition auf die Temperatur.

Die Steuerung des Temperaturverlaufes bei Synthesen im HF-Ofen mit Hilfe von Kalibrierkurven, die einen Zusammenhang zwischen Ofenleistung und pyrometrisch gemessener Temperatur herstellen, war bereits im Arbeitskreis etabliert. Trotzdem konnte gelegentlich festgestellt werden, dass bei vermeintlich gleichen Synthesebedingungen verschiedene Produkte erhalten wurden. Um eine verbesserte Kontrollmöglichkeit der Temperatur am Tiegel während der Synthesen zu erhalten, wurde im Programm der HF-Öfen neuerer Bauart die Option eingerichtet, sogenannte Log-Files zu erstellen. Dort wurden Ofenparameter, wie Pyrometeranzeige, Soll-

Temperatur, Ist-Temperatur und Ofenleistung in Abhängigkeit von der Ofenlaufzeit protokolliert. Dadurch entstand die Möglichkeit, den Einfluss der Tiegelposition auf die Temperatur zu beobachten. Auch konnten verschiedene Tiegel bezüglich ihrer Suszeptibilität gegenüber dem Magnetfeld des Ofens verglichen werden. Vergleichende Messungen mit demselben Temperaturprogramm und derselben Kalibrierkurve zeigten je nach Tiegelposition verschiedene Ist-Temperaturen (Abbildung 2.7). Dabei führte eine

horizontale Verschiebung von ca. 2–3 mm aus der optimal zentrierten Tiegelposition zu ca. 20 °C und eine vertikale Verschiebung um ca. 2 mm zu ca. 120 °C Temperaturverlust. Dies zeigte, wie empfindlich die induktiv eingekoppelte Heizung auf eine Fehlplatzierung des Tiegels reagiert, wobei die vertikale Verschiebung einen deutlich größeren Einfluss hat als die horizontale. Heizte man verschiedene optimal platzierte Tiegel auf Basis derselben Kalibrierkurve, so traten ebenso Temperaturunterschiede bis zu 100 °C auf. Nahm man stets dieselbe Kalibrierkurve, so war wenigstens die Reproduzierbarkeit gewährleistet. Es empfiehlt sich jedoch für jeden Tiegel eine eigene Kalibrierkurve zu erstellen, um eine möglichst hohe Aussagekraft der Temperaturmessung zu erhalten. Zusätzlich sollte die Kalibrierkurve für den jeweiligen Tiegel nach einigen Ansätzen (ca. 20) neu erstellt werden, da die Korrelation von Ofenleistung zu erzielter Temperatur durch den Abrieb von Wolfram beim mechanischen Reinigen und durch das Abdampfen von Wolfram beim Ausheizen der Tiegel ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar, 2100 °C) verändert wird.

2.3 Widerstandsöfen

Zur Durchführung von Reaktionen unter strömendem Stickstoff (oder unter Argon oder Vakuum) wurden zwei Typen von konventionellen Widerstandsöfen verwendet. Für Temperaturen bis zu 1200 °C wurde ein Ofen des Typs MTF 12/38/250 mit einem Regler Eurotherm 2416 der Fa. Carbolite, Sheffield, UK, verwendet. Für Synthesen in diesem Ofen wurde ein Einsatzrohr aus Silicatglas eingesetzt. Für Temperaturen bis zu 1700 °C wurde ein Hochtemperatur-Rohrofen des Typs ADAM mit einem Regler SE-40-LI der Fa. Linn, Hirschbach, benutzt. Hier kam ein Strömungsrohr aus Alsinth (Al_2O_3) mit aufgeklebten Endkappen aus Edelstahl zum Einsatz. Beide Öfen waren an eine Schutzgasanlage (siehe Kapitel 2.1 auf Seite 21) angeschlossen.

Kapitel 3

Untersuchungsmethoden

3.1 Beugungsuntersuchungen

3.1.1 Theorie

Beugung tritt immer dann auf, wenn eine Welle auf ein Hindernis in ähnlicher Dimension ihrer Wellenlänge λ trifft [57]. Im Falle der Beugung an Materie mit atomarem Aufbau wird deshalb Strahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda \approx 1 \text{ \AA}$ verwendet. Nach *de Broglie* ist λ reziprok zum Impuls p der Strahlung. Da der Impuls dem Produkt der Masse und der Geschwindigkeit entspricht, können für Strukturuntersuchungen sowohl langsame Neutronen, schnelle Elektronen oder Photonen mit hoher Frequenz verwendet werden. In dieser Arbeit kamen sowohl Photonen mit hoher Frequenz (Mo-K α - und Cu-K α -Röntgenstrahlung, Synchrotronstrahlung) als auch Neutronen (Spallationsquelle) zum Einsatz. Die eingesetzte Strahlung wird entweder an den Elektronenhüllen der Atome der untersuchten Materie elastisch gestreut (Röntgen, Synchrotron) oder an den Kernen der Atome gebeugt (Neutronenstreuung). Die dabei auftretende Phasenverschiebung der gestreuten Welle kann, bei Verwendung von monochromatischer Strahlung, im Sinne konstruktiver und destruktiver Interferenz ausgewertet werden. Das so erhaltene Beugungsbild lässt Rückschlüsse auf die Anordnung der Atome im untersuchten Festkörper zu.

Ist die untersuchte Materie kristallin, so lässt sich ihr Aufbau mit Hilfe der sogenannten Elementarzelle und der vorhandenen Translationssymmetrie beschreiben. Die Elementarzelle ist ein durch die Kantenlängen a , b , und c und die Winkel α , β und γ (Gitterparameter) gekennzeichnetes Parallelepipet. Die Entstehung von Interferenzmaxima lässt sich mit Hilfe der *Bragg*'schen Gleichung beschreiben (Gleichung 3.1).

$$2d_{hkl} \cdot \sin\theta = n\lambda \quad (3.1)$$

Dabei steht n für die Ordnung des Reflexes, θ für den Glanzwinkel und d_{hkl} für den Abstand der Netzebenenschar, die durch die *Miller*'schen Indizes h , k und l definiert ist. Diese Indizes kennzeichnen eine Ebene durch die Punkte a/h , b/k und c/l und sind

immer ganzzahlig. Im Experiment wird der eingeschlossene Beugungswinkel 2θ zwischen dem ungebeugten und dem an der Probe gebeugten Wellenvektor beobachtet.

Aus Lage und Betrag der gemessenen Intensitäten I_{hkl} kann durch Fouriersynthese auf die Elektronendichteverteilung in der untersuchten Materie geschlossen werden. Die Elektronendichteverteilung repräsentiert die Natur und Position der Atome in der Elementarzelle. Jedem Atom kann aufgrund seiner Ordnungszahl ein Streufaktor f_j zugeordnet werden. Aus der Summe der Streufaktoren und der Position der Atome in der Elementarzelle (Koordinaten x_j , y_j und z_j) kann der Strukturfaktor F_{hkl} berechnet werden (Gleichung 3.2). Der Strukturfaktor F_{hkl} und die Streufaktoren f_j sind komplexe Größen.

$$I(hkl) \propto |F(hkl)|^2 = \left| \sum_j f_j \cdot e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \right|^2 \quad (3.2)$$

Die Elektronendichteverteilung $\rho(x, y, z)$, lässt sich durch eine Fourierreihe aus dem Strukturfaktor F_{hkl} errechnen, indem man den Streufaktor f_j ersetzt (Gleichung 3.3).

$$\rho(x, y, z) \propto \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl) \cdot e^{-2\pi i(hx + ky + lz)} \quad (3.3)$$

3.1.2 Röntgenstrahlung

Röntgenbeugung wurde in dieser Arbeit vornehmlich zur Phasenanalyse der Produktgemenge (Pulverproben), zur Überprüfung der Kristallqualität (*Laue*-Aufnahmen) und der Elementarzelle (Präzessionsaufnahmen) und zur Bestimmung von Kristallstrukturen (Einkristalle) eingesetzt.

3.1.2.1 Pulverdiffraktometrie

Die Messungen an pulverförmigen Proben erfolgten meist mit Mo-K α -Strahlung, zusätzlich wurde gelegentlich Cu-K α -Strahlung verwendet. Es standen hierfür zwei Stadi P-Pulverdiffraktometer der Fa. Stoe & Cie. GmbH, Darmstadt, mit Graphit-Monochromatoren zur Verfügung. (Abbildung 3.1) Diese Messgeräte erfüllen *Debye-Scherrer*-Geometrie und sind mit einem ortsabhängigen Detektor (Zählrohr) ausgestattet. Die Messungen erfolgten in Glaskapillaren mit unterschiedlichen Durchmessern (0.1 – 0.5 mm; Fa. Hilgenberg, Malsfeld). Die erhaltenen Daten wurden entweder mit dem mitgelieferten Softwarepaket STOE WinXPOW

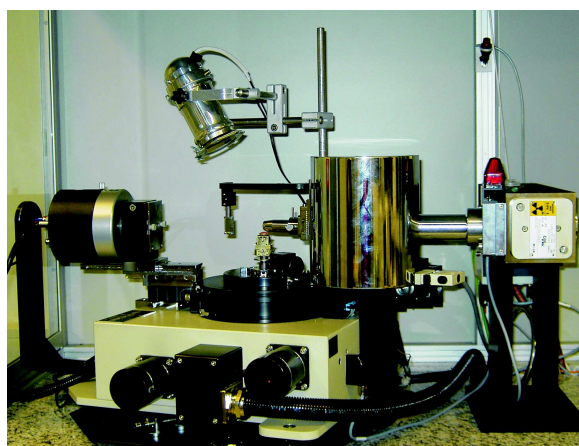


Abbildung 3.1: Stoe Stadi P Pulverdiffraktometer (Mo-K α -Strahlung).

(Version 2.12) ausgewertet (Phasenanalyse mit der Search/Match-Routine), oder konvertiert und mit dem Programm GSAS [58] (*Le-Bail*-Profilanpassung, *Rietveld*-Verfeinerung) bearbeitet. Falls erforderlich wurde für GSAS ein fixierter Untergrund des Diffraktogramms mit dem Programm GUF1 [59] erstellt.

3.1.2.2 *Laue*- und Präzessionsaufnahmen

Laue- und Präzessionsaufnahmen wurden mit Huber-Präzessionskammern (Fa. Huber Diffraktionstechnik GmbH, Rimsting), deren Mechanik für *Laue*-Aufnahmen arretiert wurde, belichtet. Es wurde weiße bzw. gefilterte (Ni-Filter) Mo- $K\alpha$ -Strahlung verwendet. Anstatt konventioneller Filme konnten Imaging Plates (Fa. Fuji Photo Film Corporation, Japan) genutzt werden, die mit Hilfe eines Scanners (BAS 2500 Bio Imaging Analyser, Fa. Fuji) und der Basread-Software (Fa. Raytest, Straubenhardt) ausgelesen wurden. Falls erforderlich wurden die Aufnahmen mit der Software Tina 2.0 (Fa. Raytest, Straubenhardt) weiter bearbeitet. *Laue*-Aufnahmen wurden meist 2 h belichtet, Präzessionsaufnahmen mindestens 12 h.

3.1.2.3 Einkristall-Strukturanalyse

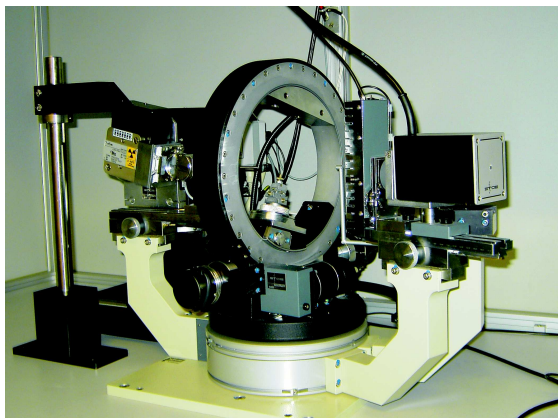


Abbildung 3.2: Stoe Stadi 4 4-Kreis-Diffraktometer (Mo- $K\alpha$ -Strahlung) mit Punktdetektor.

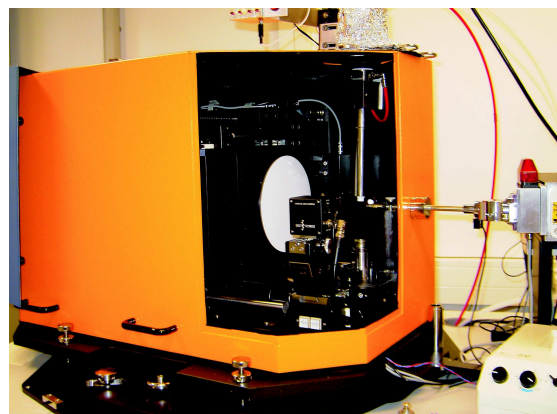


Abbildung 3.3: Stoe IPDS-I Diffraktometer (Mo- $K\alpha$ -Strahlung) mit Flächendetektor.

Kristalle für Einkristall-Strukturanalysen wurden mit Hilfe von *Laue*-Aufnahmen auf ihre Qualität getestet. Danach wurde gegebenenfalls die Elementarzelle mit dem 4-Kreis-Diffraktometer Stadi 4 (Fa. Stoe & Cie. GmbH, Darmstadt) bestimmt. Datensammlungen an geeigneten Kristallen wurden ebenfalls mit dem Stadi 4, mit einem IPDS-I (Fa. Stoe & Cie. GmbH, Darmstadt, Abbildungen 3.2 und 3.3), mit einem Nonius-Kappa-CCD (Fa. Bruker AXS, Delft, Niederlande) mit Drehanode und CCD-Detektor oder mit einem Xcalibur-Diffraktometer (Fa. Oxford Diffraction Ltd., Abingdon, UK) mit CCD-Detektor (Sapphir 3.0) durchgeführt. Die Messungen erfolgten meist bei Raumtemperatur, gelegentlich wurden auch tiefere Temperaturen angewendet.

Die Messungen am IPDS-I wurden von Herrn Dr. Peter Mayer, Frau Sandra Albrecht, Herrn Dr. Oliver Oeckler oder Herrn Thomas Miller durchgeführt. Messungen am Nonius-Kappa-CCD wurden ebenfalls von Herrn Dr. Peter Mayer durchgeführt. Herr Dipl.-Chem. Michael Göbel führte die Messungen am Xcalibur-Diffraktometer durch. Die Daten wurden mit der jeweils gerätespezifischen Software aufbereitet (Integration, Summierung von Datenfiles in ein Gesamt-*hkl*-File). Die Strukturlösung und Verfeinerung erfolgte mit den Programmen SHELXS [60] und SHELXL [61]. Zur Steuerung dieser Programme wurde entweder das WINGX [62] oder das Bruker AXS Programmpaket verwendet. Im WINGX-Paket sind u.a. die Programme LEPAGE, MISSYM und PLATON integriert, die zum Überprüfen verfeinerter Strukturmodelle dienen. Die Visualisierung der Kristallstrukturen erfolgte mit dem Programm DIAMOND [63].

3.1.3 Synchrotronstrahlung

3.1.3.1 Einführung

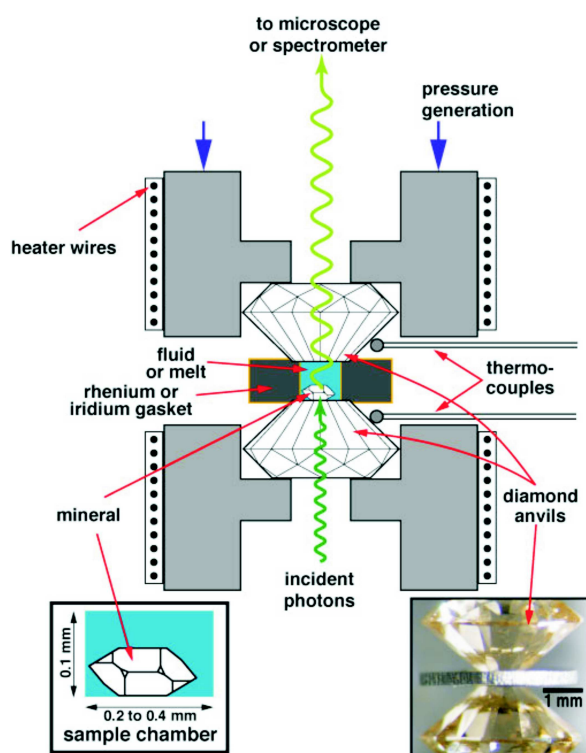


Abbildung 3.4: Schematischer Aufbau einer Diamantstempelzelle [64].

Synchrotron-Strahlung nennt man Strahlung, die von stark auf einer Kreisbahn beschleunigten Elektronen tangential nach vorne abgestrahlt wird. Sie zeigt eine sehr hohe Intensität und Brillanz und ein breites Spektrum an Wellenlängen (vom Infrarot-Bereich bis in den γ -Bereich; 10^{-5} – 10^{-15} m). Durch geeignete Optiken können nahezu beliebige Wellenlängen herausgefiltert und für verschiedene Anwendungen verwendet werden. Zur Erzeugung der Synchrotron-Strahlung werden Elektronen in einem Linearbeschleuniger und in einem Kreisbeschleuniger beschleunigt und in einen Speicherring gelenkt. Dort werden die Elektronen mit Hilfe von Ablenkermagneten in eine Kreisbahn gezwungen, wodurch tangential die Synchrotron-Strahlung abgegeben wird. Diese besitzt eine intrinsische Kollimation in vertikaler Richtung (durch relativistische Effekte) und kann durch lange Strahlrohre zu den Messgeräten geleitet werden. Da während des Betriebes die Wände des Speicherrings

einem intensiven Protonenfluss ausgesetzt sind, entstehen dort Ionen, die zu einem Abfall des Stromes führen. Deshalb muss der Speicherring alle zwölf Stunden neu mit Elektronen aufgefüllt werden. Durch die hohe Intensität und die intrinsische

Kollimation eignet sich Synchrotron-Strahlung für spezielle Anwendungen wie z.B. die Aufnahme hochaufgelöster Pulverdiffraktogramme, Datensammlung an extrem kleinen Einkristallen oder für das Durchdringen von Diamantstempelzellen (Übersichtsskizze in Abbildung 3.4 auf der vorherigen Seite) mit kleinem Probenradius und für die Messungen an deren extrem kleinen Probenvolumina.

3.1.3.2 Beugung unter erhöhtem Druck

Für Beugungsexperimente unter erhöhtem Druck wurde Synchrotron-Strahlung verwendet. Bei dieser ist im Gegensatz zu konventionell erzeugter Röntgenstrahlung die Wellenlänge nicht festgelegt. Um die Diamanten der zur Druckerzeugung benötigten Diamantstempelzelle ohne zu hohe Verluste durch Absorption zu durchstrahlen, verwendet man meist kurze Wellenlängen mit $\lambda \approx 0.4 \text{ \AA}$. Um die hohen Drücke zu erzeugen, wurden Diamantstempelzellen vom Typ *LeToulec* (ESRF, Abbildung 3.5) und Typ ETH [65] (HASYLAB, Abbildung 3.6) verwendet. Eine solche Versuchsanordnung (Übersichtsskizze in Abbildung 3.4) erlaubt je nach Druckmedium (z.B. Methanol/Ethanol, Argon, Neon) und genauem Zellen-Typ Drücke bis zu 45 GPa. Für die vorliegende Arbeit wurden Messungen an Pulverproben am ESRF (*European Synchrotron Radiation Facility*) in Grenoble, Frankreich (Beamline ID09, Abbildung 3.5) und an Einkristallen am DESY (*Deutsches Elektronen Synchrotron*)/HASYLAB in Hamburg durchgeführt (Beamline D3, Abbildung 3.6).

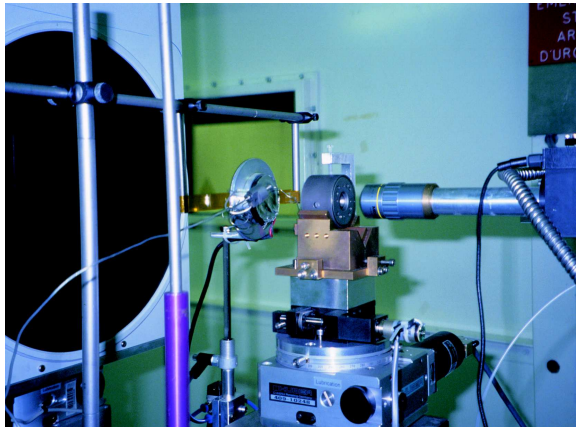


Abbildung 3.5: Beamline ID09 mit MAR-Scanner, Beamstop, *LeToulec*-Zelle und Laser zur Druckbestimmung am ESRF, Grenoble.

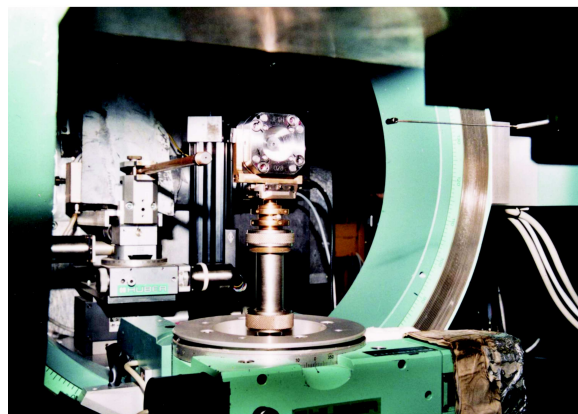


Abbildung 3.6: Beamline D3 mit Huber-Diffraktometer und ETH-Druckzelle am DORIS III Speicherring des DESY, Hamburg.

3.1.4 Neutronenstrahlung

Zur Unterscheidung von Elementen mit ähnlichen Streufaktoren f_j bezüglich der Röntgenstrahlung ist es gelegentlich ratsam, Neutronenstrahlung zu verwenden. Dort sind die Streulängen nicht von der Elektronenhülle, sondern vom Kern (Isotop) der

untersuchten Atome abhängig. So kann es vorkommen, dass im Periodensystem benachbarte Elemente sehr unterschiedliche Streulängen im Neutronenfall haben. In dieser Arbeit wurde dies vornehmlich zur Unterscheidung von Sauerstoff- und Stickstoffatomen genutzt.

Es wurden Untersuchungen an Pulverproben am ISIS, Didcot, UK (Messplätze GEM und POLARIS), vorgenommen. An dieser Großforschungseinrichtung wird die Neutronenstrahlung durch Spallation (Beschuss eines Wolfram-Targets mit beschleunigten Protonen) erzeugt. Die Messungen wurden mit der Time-of-Flight (ToF) Methode durchgeführt. Die Messung am Messplatz GEM wurden von Herrn Dr. Paul Henry (Department of Chemistry, University of Southampton, UK) durchgeführt. Die Messung am Messplatz POLARIS wurde von Herrn Dr. Ron Smith betreut.

3.2 Untersuchung des Magnetismus

Die magnetischen Messungen an Pulverproben in dieser Arbeit wurden mit Hilfe eines MPMS *XL* Squid-Magnetometers (*Superconducting Quantum Interference Device*, Fa. Quantum Design, Inc.) am Institut für Anorganische Chemie der Universität Münster durchgeführt. Die Proben wurden dafür in Gelatinekapseln eingeschlossen und in das Magnetometer eingebracht. Die Hauptbestandteile eines SQUID-Magnetometers sind ein Flusstransformator, die Pickup-Spulen und der SQUID-Sensor. Das benötigte äußere Magnetfeld wird von Primärspulen erzeugt, zwischen denen die Pickup-Spulen angeordnet sind. Wird eine Probe im Inneren der Pickup-Spulen bewegt, so wird ein Strom in der Pickup-Spule induziert. Dieser wird über den Flusstransformator und die Signalspule induktiv auf den SQUID-Sensor übertragen. Der SQUID-Sensor besteht aus einem supraleitenden Ring aus Nb₃Sn, der an ein oder zwei Stellen durch dünne Isolatorschichten (*Josephson-Kontakte*) unterbrochen ist. Durch diese Kontakte tunneln im supraleitenden Zustand Elektronen nahezu widerstandslos hindurch (*Josephson-Effekt*). Jedoch kann dieser Strom durch ein senkrecht zur Stromrichtung angelegtes Magnetfeld stark beeinflusst werden. Somit kann die Änderung des magnetischen Flusses detektiert werden. SQUID-Sensoren sind momentan die empfindlichsten Detektoren zum Nachweis magnetischer Flussänderungen (Grenzempfindlichkeit: 10⁻¹⁵ Tesla). Das SQUID-Magnetometer ermöglicht die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften der Probensubstanz in Abhängigkeit von der Temperatur (1.7 bis 400 K) und des äußeren Magnetfeldes (-5.5 bis 5.5 Tesla). Durch die Vorgabe der Temperatur und der magnetischen Feldstärke kann aus der Response-Funktion der Probe das magnetische Moment M_p /Volumeneinheit (Magnetisierung) bestimmt werden (Gleichung 3.4). Dabei ist V das Probenvolumen, χ_v die Volumenssuszeptibilität und B die magnetische Flussdichte.

$$M_p = V \cdot \chi_v \cdot B \quad (3.4)$$

Meistens wird jedoch das magnetische Moment pro Mol für eine Probe angegeben. Dies kann über die Einwaage leicht ausgerechnet werden.

Die Bestimmung der experimentellen magnetischen Momente μ_{exp} erfolgt mit Hilfe des *Curie–Weiss–Gesetzes* (Gleichung 3.5).

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta} \quad (3.5)$$

Dabei ist χ die magnetische Suszeptibilität, C die *Curie–Konstante* und Θ die *Curie–Temperatur* (*Weiss–Konstante*). Durch Auftragung des reziproken Wertes der gemessenen Suszeptibilität gegen die Temperatur erhält man, wenn das *Curie–Weiss–Gesetz* erfüllt ist, eine Gerade. Aus dem Schnittpunkt der Gerade mit der Temperaturachse kann die paramagnetische *Curie–Temperatur* (*Weiss–Konstante*) ermittelt werden. Zeigt eine Verbindung geringe Abweichung vom *Curie–Weiss–Verhalten*, dann kann die o.g. Auftragung mit Hilfe eines modifizierten *Curie–Weiss–Gesetzes* beschrieben werden, bei dem ein temperaturabhängiger und ein temperaturunabhängiger Term (χ_0) auftritt (Gleichung 3.6).

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - \Theta} \quad \text{mit} \quad C = \mu_0 \frac{N_A \cdot \mu^2}{3k_B} \quad \text{und} \quad \mu = \mu_{exp} \cdot \mu_B \quad (3.6)$$

N_A bedeutet die *Avogadro–Konstante*, k_B die *Boltzmann–Konstante*, μ ist die magnetische Feldkonstante und μ_B das *Bohrsche Magneton*. Mit Gleichung 3.6 kann auch der χ_0 -Wert von *Pauli–paramagnetischen* Substanzen bestimmt werden, die geringfügig paramagnetisch verunreinigt sind.

Die Messungen wurden von Herrn Dr. Rolf–Dieter Hoffmann (Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Münster) durchgeführt.

3.3 Optische Spektroskopie

3.3.1 Infrarot– und Raman–Spektroskopie

3.3.1.1 Einführung

Die Schwingungsspektroskopie (Infrarot und Raman) beruht auf der Tatsache, dass durch Photonen geeigneter Wellenlänge Atome in Molekülen oder Festkörpern zu Schwingungen oder Rotationen angeregt werden können. Die Schwingungen können lokaler oder globaler Natur (Gitterschwingungen im Festkörper) sein. Im vorliegenden Fall der Untersuchung von Festkörpern können Rotationsschwingungen nicht beobachtet werden, sie führen jedoch zu einer Verbreiterung der Schwingungslinien, die dann als Banden beobachtet werden. Mit Hilfe der IR–Spektroskopie kann die Absorption von Photonen im Frequenzbereich bis 40000 cm^{-1} untersucht werden. Als polychromatische Lichtquelle dient dabei ein Metalloxid–Glühstift (Nernst–Stift). Bei der Raman–Spektroskopie wird nicht die Absorption, sondern eine Reemission von Photonen bestimmt. Die untersuchte Substanz wird dazu über eine intensive Lichtquelle

(Hg-Dampfdrucklampe oder Laser) angeregt. Die bei der Rückkehr in den Grundzustand emittierten Photonen werden detektiert. Bei der IR-Spektroskopie werden asymmetrische Schwingungen intensiver detektiert, da die Aktivität einer Schwingungsbande proportional zur Änderung des Dipolmomentes während der Schwingung ist. Die Raman-Spektroskopie ist komplementär dazu und detektiert vor allem symmetrische Schwingungen.

3.3.1.2 IR- und Raman-Untersuchungen unter Normaldruck

Zur Messung von IR-Spektren (Transmission; $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) wurde ein Fourier-Transform (FT) IR-Spektrometer (IFS 66v/S, Fa. Bruker, Karlsruhe) verwendet. Die Proben wurden dafür mit getrocknetem KBr vermengt (250 mg KBr, 0.5 – 1 mg Proben-substanz) und als Presslinge präpariert. Zur Vermeidung von Feuchtigkeit wurden die Presslinge in einer Glove-Box (Argon-Atmosphäre) hergestellt. Raman-Spektren konnten mit dem gleichen Gerät durch Umstellen auf das eingebaute Raman-Modul (FRA 106/S, Fa. Bruker, Karlsruhe) gemessen werden. Die Anregung erfolgte über einen Nd-YAG-Laser (1064 nm) mit variabler Leistung (bis 200 mW). Der Detektor erlaubte eine Messung bis 3500 cm^{-1} . Die Proben wurden fein zerrieben und für die Messung in Kapillaren abgefüllt (0.3 mm Durchmesser).

Die Raman- und IR-Messungen unter Normaldruck wurden zum Teil von Frau Dr. Barbara Jürgens, Herrn Dipl.-Chem. Ulrich Baisch und Frau Elisabeth Kiesewetter (LMU München) durchgeführt.

3.3.1.3 Raman-Untersuchungen unter erhöhtem Druck



Abbildung 3.7: Raman-Spektrometer am Institut für Mineralogie der J.-W. Goethe Universität Frankfurt mit Mikroskop und Halterung zur Aufnahme einer Diamantstempelzelle.

Raman-Messungen unter erhöhtem Druck wurden am Institut für Mineralogie der J.-W. Goethe Universität Frankfurt durchgeführt (Abbildung 3.7). Der Messplatz war mit einem Renishaw-Raman-Spektrometer (HeNe-Laser, 633 nm) mit Mikroskop (Fa. Leika) zur Ausrichtung der Probe im Laserstrahl und mit einer Halterung für eine Diamantstempelzelle TYP ETH (Abbildung 3.6 auf Seite 33) [65] ausgerüstet. Die Messungen erfolgten in Reflexionsgeometrie.

Die Messungen unter erhöhtem Druck wurden von Frau Dr. Alexandra Friedrich (Institut für Mineralogie, Abteilung Kristallographie, J.-W. Goethe Universität Universität Frankfurt) im Rahmen

des Schwerpunktprogrammes SPP 1136 „Substitutionseffekte“ der Deutschen Forschungsgemeinschaft durchgeführt.

3.3.2 Lumineszenzspektroskopie

3.3.2.1 Einführung

Elektronen in Atomen oder Molekülen (d.h. in gebundenen Zuständen) können nur diskrete Energiewerte E_i annehmen. Durch Energieaufnahme oder -abgabe können die Elektronen zwischen solchen definierten energetischen Zuständen wechseln. Bei Absorption eines Lichtquants der Energie $E_1 - E_0 = h\nu$ kann ein Elektron vom energieärmeren Grundzustand E_0 in den energiereicheren Zustand E_1 angeregt werden. Da dieser Übergang so schnell erfolgt, dass der Abstand r der benachbarten Atome unverändert bleibt, kann der Übergang in einem Energieniveau-Schema (Abbildung 3.8) durch einen senkrechten Pfeil veranschaulicht werden (*Franck-Condon-Prinzip*). Im Allgemeinen ändert sich bei einem solchen Vorgang auch die Schwingungsquantenzahl, was durch die Indexänderung $\nu \rightarrow \nu'$ beschrieben wird. Dies gilt, weil der Übergang von Maximum zu Maximum der jeweiligen Wellenfunktion erfolgt. Für das Übergangsmoment der Anregung eines Elektrons vom Grundzustand $E_0(\nu)$ (Wellenfunktion Ψ_0) in den angeregten Zustand $E_1(\nu')$ (Wellenfunktion Ψ_1) gilt folgende Beziehung (Gleichung 3.7).

$$\mu = e \int \Psi_1 \cdot \vec{r} \cdot \Psi_0 \cdot dx \cdot dy \cdot dz \quad (3.7)$$

Der Übergang aus dem elektronisch angeregten Zustand in den Grundzustand findet unter Lichtemission mit der Energie $h\nu' < h\nu$ statt, falls die Energie nicht anders abgegeben werden kann. Diese Lichtemission bezeichnet man als Lumineszenz. Eine Auftragung der möglichen energetischen Zustände der dreiwertigen Lanthanoidionen ist in Abbildung 3.9 auf der nächsten Seite gezeigt. Die auftretenden elektronischen Zustände werden durch Termsymbole beschrieben. Ein Termsymbol setzt sich aus der Spinmultiplizität (Z), der Bahndrehimpulsquantenzahl (L) und der Gesamtdrehimpulsquantenzahl (J) zusammen: ${}^Z L_J$, wobei die Gesamtdrehimpulsquantenzahl nicht immer angegeben wird. Die Spinmultiplizität

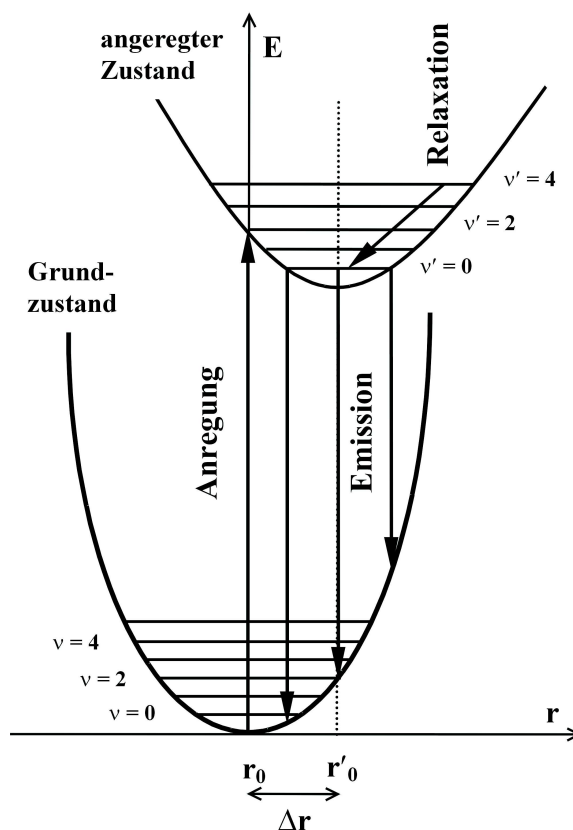


Abbildung 3.8: Energieniveau-Schema [66]; Die Anregung ist zur besseren Übersichtlichkeit als einzelne senkrechte Linie (nur intensivster Übergang) eingezeichnet. Nach der Anregung liegen im System elektronische Zustände mit hohen Schwingungsniveaus vor. Aus diesen relaxiert das System schrittweise bis zum niedrigsten angeregten Zustand ($\nu' = 0$) von dem aus die Emission erfolgt.

ist $Z = 2S + 1$ mit $S = n \cdot s$ (Zahl n der ungepaarten Elektronen mit dem Spin $s = \frac{1}{2}$). Die Drehimpulsquantenzahl L kann folgende Werte annehmen $L = 0, 1, 2, 3$, die durch die entsprechenden Symbole S, P, D, F dargestellt werden. Für den Grundzustand des Ce^{3+} -Ions mit der Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}]4f^15d^0$ ergibt sich $Z = 2$ (ein ungepaartes Elektron) und das Termsymbol lautet 2F . Ob ein elektronischer Übergang erlaubt ist, bestimmen die Auswahlregeln (für L - S -Kopplung; streng gültig nur bei leichten Atomen). Diese sind $\Delta S = 0$ (Licht hat keinen Einfluss auf den Spin), $\Delta L = 0, \pm 1$ und $\Delta J = 0, \pm 1$ (Gesamtdrehimpulsquantenzahl $J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|$, ausgenommen $0' \rightarrow 0$ -Übergang).

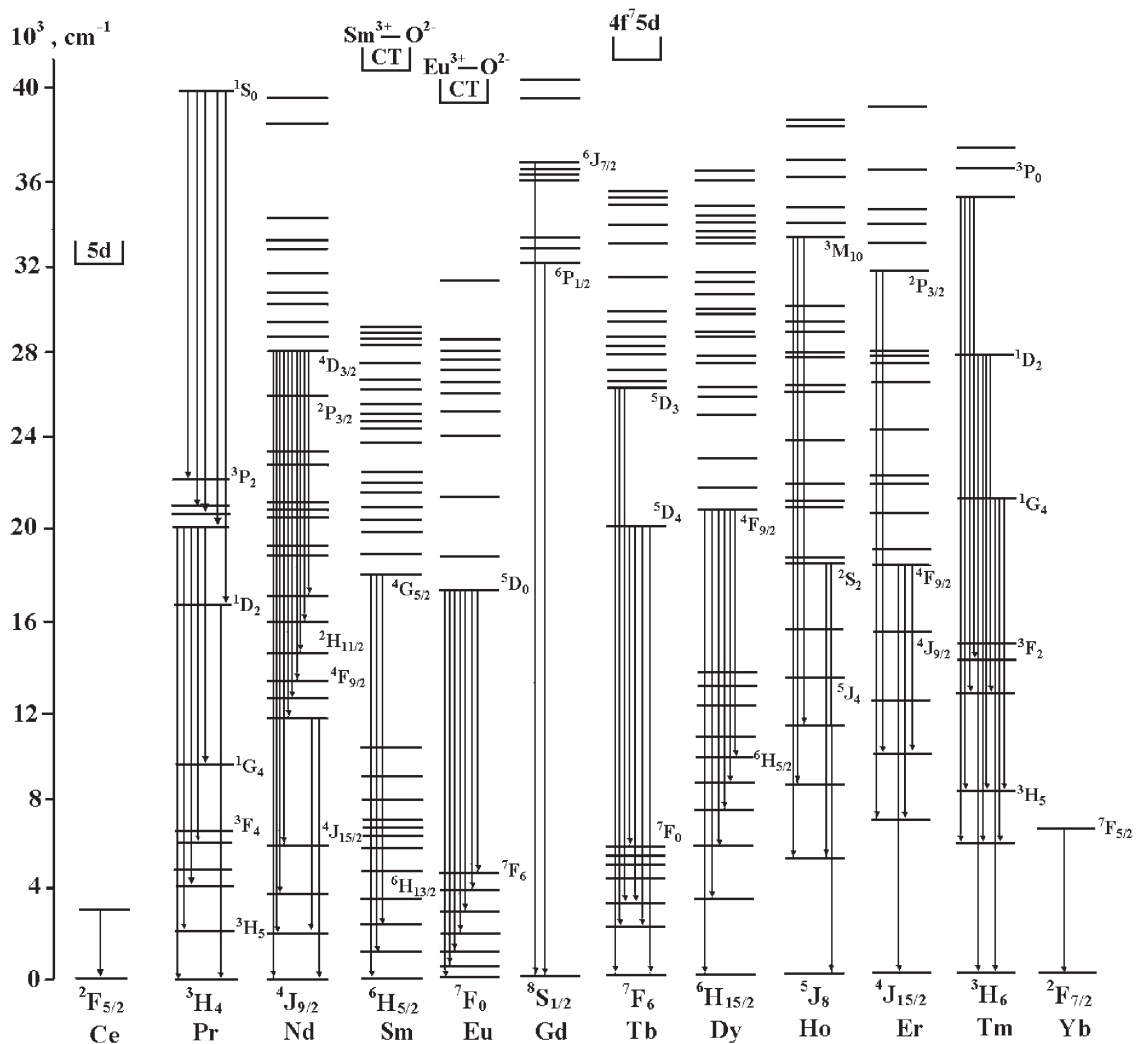


Abbildung 3.9: Energieniveaus der $4f^n$ Elektronenkonfigurationen der Ln^{3+} -Ionen [66].

Lumineszenz ist der Oberbegriff für verschiedene Leuchterscheinungen. Gehorcht ein elektronischer Übergang der Auswahlregel $\Delta S = 0$, nennt man die zugehörige Leuchterscheinung Fluoreszenz. Den Energieunterschied zwischen dem Maximum der (nied-

rigsten) Anregungsbande und dem Maximum der Emissionsbande bezeichnet man als *Stokes-Shift*. Dieser äußert sich im Energieniveau-Schema durch die horizontale Verschiebung der Potenzialkurven des Grund- und des angeregten Zustands. Der Wechsel in den Grundzustand unter Emission eines Lichtquants ist wegen der Auswahlregel $\Delta S = 0$ spinverboten. Jedoch erfolgt er wegen der starken Spin-Bahn-Kopplung bei schweren Atomen trotzdem, allerdings durch das sehr kleine Übergangsmoment deutlich zeitversetzt. Dieses Phänomen nennt man Phosphoreszenz (längeres Nachleuchten), dabei ist $\Delta S \neq 0$. Durch die starke Spin-Bahn-Wechselwirkung bei schweren Atomen verschwimmen die Unterschiede zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz, da die Gesamtspinquantenzahl S und die Bahndrehimpulsquantenzahl L zugunsten der Gesamtdrehimpulsquantenzahl J an Bedeutung verlieren. Die Auswahlregeln der L - S -Kopplung sind daher nicht mehr streng gültig (jj -Kopplung). Bei der o.g. L - S -Kopplung koppeln zunächst alle Elektronenspins \vec{s}_i zum Gesamtspin \vec{S} und die Einzeldrehimpulse \vec{L}_i zum Gesamtbahndrehimpuls \vec{L} . Anschließend koppeln \vec{S} und \vec{L} zum Gesamtdrehimpuls \vec{J} . Bei der jj -Kopplung koppeln zuerst die Elektronenspins \vec{s}_i mit den Einzeldrehimpulsen \vec{L}_i zu Drehimpulsen \vec{j}_i , die dann zusammen den Gesamtdrehimpuls \vec{J} ergeben.

Mit steigender Temperatur des Leuchtstoffes werden immer höhere Schwingungsniveaus angeregt und die Zahl der beobachteten Übergänge nimmt zu. Bei tiefer Temperatur erfolgt die Absorption von Energie fast ausschließlich aus dem Schwingungsgrundzustand, bei höherer Temperatur kann Absorption auch aus höheren Schwingungsmoden erfolgen. Dadurch können bei höherer Temperatur im Absorptionsspektrum mehr Übergänge bei kleinerer Energie (größerer Wellenlänge) beobachtet werden. Das bewirkt eine Rotverschiebung des jeweiligen Bandenmaximums, wobei aber oft nur schlecht aufgelöste Einzelbanden auftreten. Im Emissionsspektrum kann man im Gegensatz dazu bei Temperaturerhöhung eine Blauverschiebung erkennen. Bei hoher Temperatur tritt also eine größere Zahl höherenergetischer Übergänge auf. Bei niedriger Temperatur erfolgt die Emission fast ausschließlich aus dem niedrigsten angeregten elektronischen Zustand. Mit zunehmender Temperatur kann eine stärkere Überlappung von Anregungs- und Emissionsspektrum auftreten und bereits emittierte Photonen können erneut absorbiert werden. Diese Erscheinung wird Fluoreszenzlöschung durch Reabsorption genannt. Zusätzlich steigt auch die Möglichkeit des strahlungslosen Übergangs in den Grundzustand (*thermal quenching*).

In festen Mischkristallsystemen (z.B. in mit einem geeigneten Kation, z.B. Ce^{3+} , dotierten Ln -Nitridosilicaten) kann mit steigender Konzentration des emittierenden Teilchens die Intensität der Emission stark abfallen. Dieses Phänomen bezeichnet man als Fluoreszenzlöschung durch Konzentrationserhöhung (*concentration quenching*). Dabei überlappen sich Anregungs- und Emissionsspektrum bereits bei niedrigen Temperaturen signifikant, es tritt also Reabsorption auf. Die Reabsorption gehorcht dem Absorptionsgesetz von *Lambert* und *Beer* [67], welches den exponentiellen Abfall der Intensität mit steigender Konzentration der absorbierenden Teilchen beschreibt. Bei effektiven Leuchtstoffen müssen die verschiedenen Quenchingeffekte möglichst niedrig ausfallen, um eine hohe Quantenausbeute zu gewährleisten.

Die Lumineszenzmessungen wurden von Herrn Dr. Peter Schmidt, Philips Forschungslaboratorien, Solid State Lighting, Aachen durchgeführt. Es wurde ein Spectrofluorimeter FL900 (Fa. Edinburgh Instruments, Edinburgh, UK; vertreten durch Fa. Hamamatsu, Herrsching) verwendet. Die Spektren wurden bei Raumtemperatur unter Normaldruck aufgenommen

3.3.2.2 Kenngrößen von Leuchtstoffen

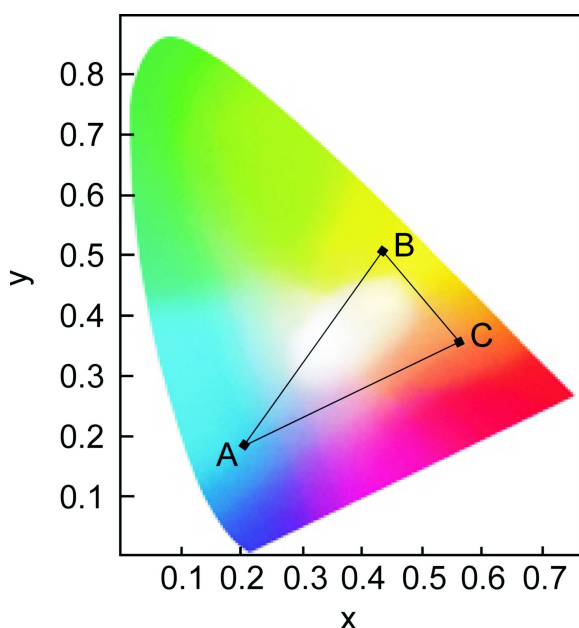


Abbildung 3.10: CIE-Diagramm mit drei Farbpunkten fiktiver Leuchtstoffe A, B und C zur Verdeutlichung des zugänglichen Farbbereiches.

Um Leuchtstoffe zu charakterisieren, können verschiedene Kenngrößen angegeben werden. Eine davon ist der sogenannte Farbpunkt, der eine Position auf dem CIE-Diagramm (*Commission Internationale d'Eclairage*) angibt. Dieses Diagramm ordnet alle durch additive Mischung von Spektralfarben zugänglichen Farbtöne in einer Ebene an. Weiß ist dabei im Zentrum, die reinen Spektralfarben liegen auf der Randkurve. Dieser Farbmessung liegt zugrunde, dass ein Farbton im menschlichen Auge durch die relative Erregung von Blau-, Grün- und Rot-Rezeptoren erzeugt wird. Es müssen nur zwei Farbkoordinaten x und y (entsprechend Rot, Grün) angegeben werden, da sich die dritte Komponente z (Blau) aus $x + y + z = 1$ ergibt. Das in Abbildung 3.10 eingezeichnete Dreieck gibt den mit Hilfe der drei Leuchtstoffe, die durch die angegebenen Farbpunkte gekennzeichnet sind, zugänglichen Farbraum

an. Dies bedeutet, dass alle Farben innerhalb des Dreiecks durch Mischung der Fluoreszenzen der drei Leuchtstoffe erzeugt werden können.

Die Lichtausbeute in Bezug auf die zugeführte Energie unter Einbeziehung der unterschiedlichen Empfindlichkeit des menschlichen Auges für verschiedene Farben gibt das sogenannte Lumenäquivalent an. Die Einheit des Lumenäquivalentes ist lm/W .

Der Dotiergrad mit dem jeweiligen Aktivator (Atom, das die Photonen aussendet) wird bei Leuchtstoffen in der Regel in Mol-% bezogen auf den Gesamtmetallgehalt der Verbindung angegeben. Zumeist bezieht sich dieser Dotiergrad auf das Eduktgemenge und nicht auf durchgeführte Elementaranalysen. Nach diesen Konventionen wird auch der Dotiergrad der Verbindungen in dieser Arbeit angegeben.

Eine weitere wichtige Kenngröße für Leuchtstoffe ist die Quantenausbeute (*quantum efficiency*), die meist in Prozent angegeben wird. Sie berechnet sich nach Gleichung 3.8.

$$QE = \frac{n(\text{emittiertePhotonen})}{n(\text{absorbiertePhotonen})} \cdot 100 \quad (3.8)$$

Die Messung der Quantenausbeute erfordert große Probenmengen und konnte an den in dieser Arbeit untersuchten Proben nicht durchgeführt werden.

3.3.2.3 Lumineszenzmessungen unter erhöhtem Druck

Um Veränderungen der optischen Eigenschaften einiger im Rahmen dieser Arbeit dargestellter Verbindungen unter erhöhtem Druck zu untersuchen wurden Lumineszenzspektren von Frau Dr. Alexandra Friedrich, J.–W. Goethe Universität Frankfurt in Kooperation mit Herrn PD Dr. Ulrich Schwarz, MPI für Chemische Physik fester Stoffe, Dresden angefertigt. Die Druckabhängigkeit der optischen Eigenschaften war vor allem aus dem Blickwinkel des DFG SPP 1136 „Substitutionseffekte“ interessant. Zur Druckerzeugung wurde eine Diamantstempelzelle vom Typ DXR–6 (Diacell Products Ltd., Leicester, UK) verwendet, als Druckmedium diente Methanol–Ethanol–Mischung (Vol.–Verhältnis 4 : 1). Die Spektren wurden auf einem Mikroraman-spektrometer Typ LabRAM (Fa. HORIBA Jobin Yvon GmbH, Bensheim) gemessen. Die Anregungswellenlänge betrug 488 nm (Argon–Ionenlaser).

3.4 Röntgen–Absorptionsspektroskopie (XAS)

3.4.1 Einführung

Treffen Röntgenstrahlen eine Probe, so kann es zur Beugung oder zur Absorption kommen. Bei der Röntgenabsorption kommt es zur Anregung von kernnahen Elektronen in der Hülle der vorliegenden Atome der Probe. Abhängig von der Bindungsenergie der Elektronen werden Röntgenstrahlen verschiedener Energie (Wellenlänge) unterschiedlich gut absorbiert. Stimmen die Energien gut überein, kommt es zu einem steilen Anstieg der Absorption (Absorptionskante). Man benennt die verschiedenen möglichen Absorptionskanten nach den Bindungsenergien der Elektronen (Schalen), z.B. K , L_I , L_{II} , etc. Die Energie und Anzahl der bei der Absorption von Röntgenstrahlung geeigneter Wellenlänge ausgesendeten Elektronen kann bestimmt und aufgetragen werden. Die Form und Lage der so dargestellten Absorptionskante läßt Rückschlüsse auf den elektronischen Zustand und somit auch den Oxidationszustand des untersuchten Elementes zu.

3.4.2 XAS unter erhöhtem Druck

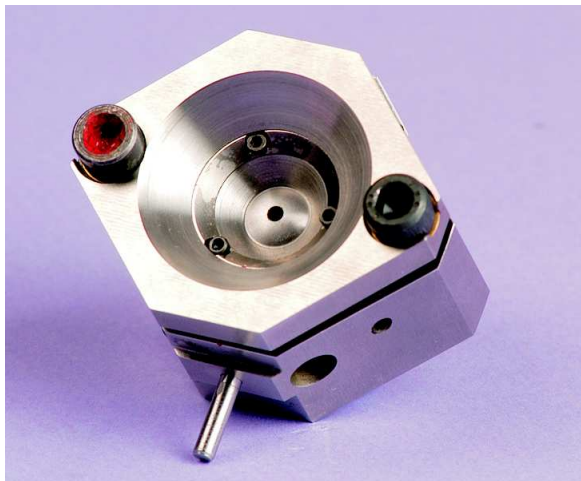


Abbildung 3.11: DXR-6 Diamantstempelzelle

Für die Röntgen-Absorptionsspektroskopie unter erhöhtem Druck wurde eine modifizierte Diamantstempelzelle Typ DXR-6 (Diacell Products Ltd., Leicester, UK) verwendet (Abbildung 3.11). Bei dieser Zelle bestand auch das Gasket aus Berylliummetall, damit der auftretende Winkel zwischen einfallendem Röntgenstrahl und ausfallenden Photoelektronen, der bei der Messung der Ce-Absorptionskante auftritt, kein Problem darstellte. Als Druckmedium wurde Paraffin verwendet. Die Messungen wurden von Herrn PD Dr. Rainer Niewa (MPI für Chemische Physik fester Stoffe, Dresden) am Hasylab (Beamline E4 = EXAFS-II, DESY, Hamburg) durchgeführt.

3.5 Chemische Analytik

Die chemische Analytik erwies sich für die vorliegende Arbeit als außerordentlich wichtig, denn sie ermöglichte erst die sichere Detektion erfolgter chemischer Substitution in strukturell isotypen Verbindungen. Da die hergestellten Substanzen sehr stabil sowohl gegenüber mechanischer als auch chemischer Einwirkung waren, konnten sie nur sehr schwer aufgeschlossen werden (Flusssäure). Zusätzlich mussten die Analysen oft an kleinen Probenmengen durchgeführt werden, da meist mehrphasige Produkte anfielen und phasenreine Proben mühevoll durch Aussortieren von grösseren Einkristallen erzeugt werden mussten. Dies erschwerte die Anwendung von Methoden wie z.B. AAS-ICP oder der Stickstoffbestimmung nach *Kjeldahl*. Deshalb wurden vorwiegend zerstörungsfreie Methoden und Methoden, die im Mikromaßstab angewendet werden konnten, verwendet.

3.5.1 Energiedispersive Röntgenmikroanalyse (EDX)

Bei der energiedispersiven Röntgenmikroanalyse (*Energy Dispersive X-ray Analysis*) wird der Effekt ausgenutzt, dass Atome beim Beschuss mit energiereichen Elektronen elementspezifische charakteristische Röntgenstrahlung aussenden. Der erforderliche Elektronenstrahl wurde mit Hilfe eines JSM-6500F Rasterelektronenmikroskops (Fa. Jeol, Tokio, Japan) erzeugt.

Mit dem am Mikroskop (Abbildung 3.12) befindlichen EDX-Detektor Modell 7418 (Fa. Oxford Instruments, Oxon, UK) konnten Spektren aufgenommen werden, die mit der mitgelieferten Software INCA ausgewertet wurden. Problematisch war hierbei, dass leichte Elemente weniger intensive Röntgenstrahlung aussenden und deshalb schwieriger zu quantifizieren sind. Die Genauigkeit der quantitativen Messung wird zusätzlich vermindert, weil bei der simultanen Aufnahme des Röntgen-Spektrums aller Elemente der Probe Überlagerungen der Peaks auftreten. Dies wird durch die Software mit Hilfe von berechneten Vergleichsspektren teilweise ausgeglichen. Die Genauigkeit der Methode ist bei leichten Elementen jedoch mit ca. 10–30 % Abweichung dennoch unbefriedigend schlecht. Das molare Verhältnis schwerer Elemente (z.B. Verhältnis der Seltenerdelemente zu Si, Al) kann mit einer Genauigkeit von ca. 5 % bestimmt werden. Qualitative Messungen zum Überprüfen der Anwesenheit chemischer Elemente (Massenzahl > 4) können im Gegensatz dazu verlässlich durchgeführt werden.

Die Messungen wurden von Frau Dipl.-Chem. Juliane Kechele und Herrn Christian Minke durchgeführt.

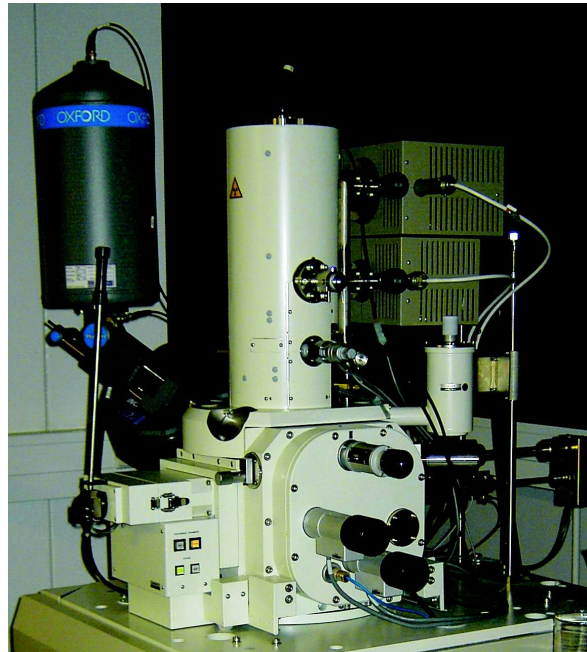


Abbildung 3.12: Rasterelektronenmikroskop mit EDX-Aufsatz.

3.5.2 Mikrosonden-Analytik (EPMA)

Die Elementaranalyse mittels einer Mikrosonde (*Electron Probe Micro Analysis*) (Abbildung 3.13 auf der nächsten Seite) beruht, wie auch EDX, auf dem Prinzip der Erzeugung von charakteristischer Röntgenstrahlung durch Elektronenbeschuss der Probe. Allerdings kann bei dieser Methode eine höhere Genauigkeit erzielt werden, da die ausgesendete Röntgenstrahlung nicht in ihrer Gesamtheit detektiert wird. Statt dessen werden sogenannte Detektorkristalle verwendet, an denen die von der Probe emittierte Röntgenstrahlung gebeugt wird und so nur ein bestimmter Wellenlängenbereich in den Detektor gelangen kann. Dadurch ist es möglich, Bereiche zu isolieren, in denen nur wenige Peaks vorkommen können. Diese Peaks werden dann einzeln aufgesucht und ihre Intensität gemessen. Durch die Verwendung mehrerer Detektoren (meist fünf) die ihrerseits über mehrere wechselbare Detektorkristalle verfügen, kann die Messung trotzdem ausreichend schnell durchgeführt werden. Es können immer mehrere Elemente parallel gemessen werden.

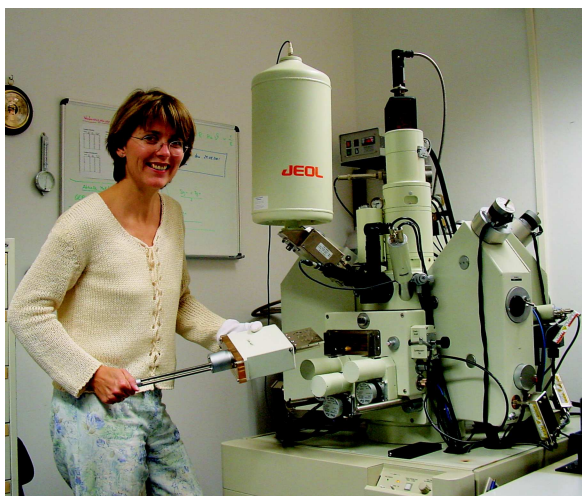


Abbildung 3.13: Mikrosonde am Institut für Mineralogie der J.-W. Goethe Universität Frankfurt.

Will man die Möglichkeiten einer Mikrosonde voll ausschöpfen, müssen weitere Aspekte berücksichtigt werden. Um eine Behinderung der ausfallenden Strahlung durch eine Abschattung durch die Probe selbst zu verhindern, ist es nötig die Probe vor der Messung in ein geeignetes Medium einzubetten und plan zu schleifen. Im konkreten Fall wurden Pellets aus Epoxidharz verwendet, die in gewünschter Weise mit zylindrischen Löchern versehen wurden. Auf einer Seite wurde das Pellet mit einer klebrigen Folie verschlossen. Nun konnten von der Rückseite her die Proben in die Löcher des Pellets eingelegt werden (zum Teil Streupräparate aber auch einzelne Einkristalle). Die Löcher wurden

mit Epoxidharz ausgegossen und nach dem Aushärten von der Vorderseite her mit Diamantpulver abgeschliffen (feinste Körnung: $0.25\ \mu\text{m}$). Danach wurden die Proben mit einer möglichst dünnen Kohlenstoffschicht bedampft (ca. $15\ \text{nm}$). Um eine Oberflächenoxidation zu vermeiden, wurden die Proben erst kurz vor dem Bedampfen poliert und nach dem Bedampfen in einem Schrank mit geringer Feuchte gelagert (Trocknung durch Silicagel). Um Fehler durch unterschiedliche Schichtdicken der Kohlenstoffschicht bei Proben und Standards zu vermeiden, wurden die Standards für die leichten Elemente vor jeder Messreihe abpoliert und simultan mit den Proben neu bedampft. Die Dicke der Schicht wurde mit Hilfe der Interferenzfarben einer polierte Messingoberfläche überprüft. Weiterhin wurde eine möglichst zeitnah zur Messung erfolgte Standardisierung aller in der Probe enthaltenen Elemente vorgenommen. Als Standards wurden entweder käuflich erworbene Standards (Fa. Jeol, *Jarosewich* [68], *McGuire* [69]) oder selbst hergestellte Kristalle verwendet. Dabei ist die Wahl der Standards äußerst kritisch. Die Verbindungen sollten, vor allem hinsichtlich der Bestimmung der leichten Atome, strukturell möglichst den zu messenden Verbindungen ähneln, um Matrixeffekte zu minimieren. Deshalb wurden Nitridosilicate für die Standardisierung von N und Si und das Gerüstsilicat Albit für die Standardisierung von O gewählt. Zusätzlich wurden für jede Elementkombination vor den eigentlichen Messungen wellenlängendispersive Scans durchgeführt, die dazu dienten möglichst intensive freistehende Peaks für das jeweilige Element aufzufinden. Durch Vergleich der Peakform in Standard und Probe konnte eine Messung der Intensität am Peakmaximum legitimiert werden. Die Peakpositionen wurden vor jeder Messung neu ermittelt bzw. überprüft und pro Peak zwei Positionen für die Messung des Untergrundes festgelegt. Gelegentlich konnte der Untergrund nur auf einer Seite des Peaks gut bestimmt werden, dieser Messwert wurde stellvertretend für beide Peakseiten doppelt gemessen. Durch die Einhaltung der genannten Details konnte eine hohe Genauigkeit von ca. $1-5\%$ auch für leichtere Elemente wie

O, N oder Cl gewährleistet werden, obwohl die Anwesenheit von Lanthanoiden und Erdalkalimetallen die Messung durch Erzeugung einer extrem großen Zahl von Peaks erschwerten. Die Messungen wurden mit dem Messgerät Jeol JXA-8900 R superprobe am Institut für Mineralogie, Abteilung Petrologie und Geochemie, J.-W. Goethe Universität Frankfurt in Kooperation mit Frau Dr. Heidi E. Höfer vorgenommen. Die Proben wurden von Herrn Jan Heliosch präpariert.

3.5.3 Kommerzielle Analytik durch Fa. Pascher

Zur Bestimmung der Element-Zusammensetzung einiger in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen wurden Proben an die Fa. Mikroanalytisches Labor Pascher, Remagen, geschickt. Es wurden stets Doppelanalysen aller Elemente durchgeführt anhand von ca. 20–40 mg Probenmenge. Die absoluten Fehler der Analysen wurde vom ausführenden Labor mit ca. 1 Gew.-% für Lanthanoidmetalle und ca. 0.5 Gew.-% für O, N, Cl und Br angegeben. Der Aufschluss der Verbindungen erfolgt auf Basis von Flußsäure. Die Analyse der Lanthanoidmetalle erfolgte mittels AAS-ICP. Sauerstoff und Stickstoff wurden mit Hilfe von Heiß-Gas-Extraktion bestimmt. Die Halogenide wurden via Mikrotitration mit Hg^{2+} -Ionen quantifiziert.

3.6 Bestimmung der Härte

Härtemessungen wurden mit Hilfe eines UMIS-2000 Mikroindenders durchgeführt. Bei den Proben handelte es sich um Kristalle, die für Mikrosonden-Messungen in Epoxidharz-Pellets eingegossen und plan geschliffen worden waren. Die aufgedampfte Kohlenstoffschicht wurde vor der Härtemessung entfernt. Bei den Messungen wurde ein genormter Stift (Form der Stiftspitze nach *Vickers*, d.h. gleichseitige Diamantpyramide mit einem Öffnungswinkel von 136°) mit einer maximalen Kraft von 100 mN auf die Probe gedrückt. Es handelte sich dabei um einen sogenannten instrumentierten Eindringversuch nach *Martens*, wobei das Verhalten der Probe beim Aufbringen und beim Entfernen der Last detektiert wurde. Es wird hierbei kontinuierlich die Kraft und die Eindringtiefe gemessen. Die Martenshärte ist definiert als das Verhältnis der Maximalkraft zu der zugehörigen Kontaktfläche. Diese wurde beim angewendeten Verfahren durch die Gerätesoftware in eine Eindringhärte und ein Eindringmodul (beide in GPa) umgerechnet. Gleichzeitig wurde eine äquivalente Vickers-Härte ausgegeben (in kp/mm^2 ; diese veraltete Einheit wird im allgemeinen Gebrauch bei der Angabe der Vickershärte beibehalten). Bei kleinen, sehr harten Kristallen spielt das Verhalten der Einbettmasse eine große Rolle, was zu relativ großen Fehlern bei den Messungen von bis zu 10 % führte. Dennoch konnten zumindest gleich eingebettete Proben untereinander verglichen werden.

Die Messungen wurden von Herrn Dipl.-Ing. Daniel Probst, Staatliche Materialprüfungsanstalt Darmstadt (MPA), Institut für Werkstoffkunde, durchgeführt. Voruntersuchungen wurden von Herrn Dr. Ralf Hauser, TU Darmstadt, Fachbereich Material- und Geowissenschaften durchgeführt.

3.7 Rechnungen

3.7.1 Gitterenergetische Rechnungen (MAPLE-Konzept)

Rechnungen mit dem Programm MAPLE [70] (*Madelung Part of Lattice Energy*) dienen zur Bestimmung der Anteile einzelner Atome (kristallographischer Atomlagen) am *Madelung*-Faktor der Gitterenergie der untersuchten Verbindung. Das MAPLE-Konzept berücksichtigt dabei allein die ionischen Wechselwirkungen zwischen den Atomen im Kristall. Es wird für jedes Atom (Ion) ein MAPLE-Wert bestimmt, der in einem charakteristischen empirisch ermittelten Bereich liegen sollte.

3.7.2 Kreisklassespektren

Zur Charakterisierung kondensierter Raumnetzstrukturen sind die von *Klee* eingeführten Kreisklassespektren hilfreich [71]. Dabei wird die Häufigkeit von $T_n X_n$ -Ringen ($T = \text{Si, Al}$, $X = \text{O, N}$) pro Elementarzelle bestimmt, was zur topologischen Charakterisierung von komplizierten Raumnetzen führt. Anhand der Kreisklassespektren lassen sich Strukturen vergleichen. Sind zwei Strukturen isotyp, so haben sie auch das gleiche Kreisklassespektrum. Umgekehrt gilt diese Beziehung allerdings nicht. Zur Berechnung der Kreisklassespektren wurde das Programm TOPOLAN [72] verwendet.

Kapitel 4

Nitridosilicate: Einführung und Klassifizierung

4.1 Klassifizierung von silicatischen Tetraederverbindungen

4.1.1 Kondensationsgrad der Tetraeder

Silicatische Verbindungen setzen sich gewöhnlich aus TX_4 -Tetraedern zusammen. Dabei ist das zentrale Atom T meist Si, es kann aber auch Al vorliegen. Die umgebenden Atome X sind in den meisten Fällen O oder N, in der Substanzklasse der Carbido-nitridosilicate tritt hier auch C auf. Über die Tetraederecken kann eine Verknüpfung mit weiteren Tetraedern erfolgen. Abhängig von der Zahl der verknüpfenden Ecken s weisen die Tetraeder einen unterschiedlichen Kondensationsgrad auf. Dieser wird mit Q^s ($s = 1, 2, 3, 4$) bezeichnet. Bei Inselsilicaten liegen somit ausschließlich Q^0 -Tetraeder vor. Man spricht von Tetraedern vom Q^s -Typ.

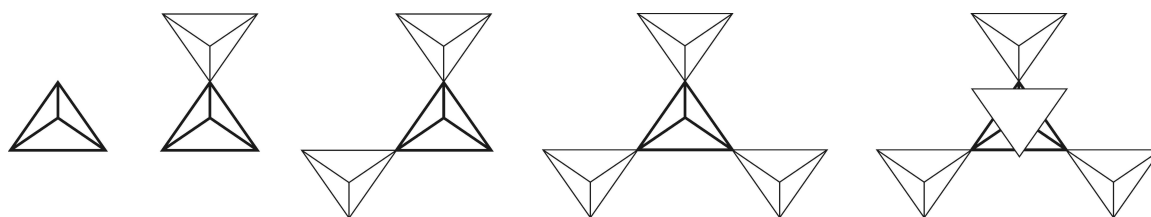


Abbildung 4.1: Darstellung des Kondensationsgrades von TX_4 -Tetraedern. Von links nach rechts sind jeweils die hervorgehobenen Tetraeder vom Typ Q^0, Q^1, Q^2, Q^3, Q^4 .

4.1.2 Kondensationsgrad der X -Atome

Auch für die O,N-Atome eines Tetraedernetzwerkes kann ein Verknüpfungsgrad definiert werden. Hierbei bedeutet er die Anzahl an T -Atomen, an die ein O,N-Atom gebunden ist. Diese Zahl liegt zwischen 0 und 4. Sie wird hochgestellt und in eckigen Klammern am Atomnamen angegeben. Sauerstoff kann gewöhnlich als $O^{[0]}$, $O^{[1]}$ und $O^{[2]}$ vorliegen ($O^{[3]}$ tritt nur im Zusammenhang mit SiO_6 -Oktaedern auf, z.B. in der Hochdruckphase des SiO_2 , im Stishovit [29]). Stickstoff tritt hingegen in den Formen $N^{[0]}$, $N^{[1]}$, $N^{[2]}$, $N^{[3]}$ und $N^{[4]}$ auf. Man spricht von einsamen, terminalen, zweifach, dreifach und vierfach verbrückenden Anionen.

4.1.3 Dimensionalität des komplexen Anions

In der Substanzklasse der Oxosilicate unterscheidet man, abhängig von der Topologie der Verknüpfung der Tetraeder, zwischen Insel-, Gruppen-, Ketten-, Band-, Schicht- und Gerüstsilicaten. Einige dieser Verknüpfungstypen treten auch bei Nitridosilicaten und ihren Substitutionsvarianten auf.

Um das Ausmaß der Verknüpfung in einer silicatverwandten Struktur (einer aus Tetraedern aufgebauten Struktur) anzugeben, bietet es sich an, die Zahl der Tetraederzentren T mit den an sie gebundenen Atomen X ins molare Verhältnis zu setzen (Gleichung 4.1). Man definiert dadurch den Kondensationsgrad κ .

$$\kappa = \frac{T}{X} \quad (4.1)$$

In Fall von SiO_2 beträgt $\kappa = 0.5$, da jedes Sauerstoffatom an zwei Si-Atome gebunden ist. Weil in Si_3N_4 alle Stickstoffatome an je drei Si-Atome gebunden sind, beträgt κ dort 0.75. Daraus wird ersichtlich, dass der Einbau von N in silicatverwandte Verbindungen zu einer Erhöhung des Kondensationsgrades führen kann. In komplizierteren Strukturen mit zusätzlichen Kationen treten O und N jedoch meist gleichzeitig in verschiedenen Verbrückungsgraden auf. Deshalb kann nur in einfachen Fällen aus dem Kondensationsgrad κ direkt auf die Dimensionalität des Anions geschlossen werden. Trotzdem ist er ein nützliches Werkzeug zum Vergleich und zur Einordnung verschiedener Strukturen (Tabelle 4.1 auf Seite 50).

4.2 Silicatverwandte nitridische Verbindungen

Von der strukturell sehr variantenreichen Substanzklasse der Oxosilicate lassen sich durch formale partielle Substitution im anionischen Teilgitter die Substanzklassen der Alumosilicate, Nitridosilicate, Oxonitridosilicate, Oxonitridoalumosilicate und Carbidonitridosilicate ableiten. Die Kristallchemie dieser Verbindungsklassen wird wie bei den Oxosilicaten durch das Tetraeder als grundlegende Baueinheit dominiert. Die bei Oxosilicaten auftretenden SiO_4 -Tetraeder können durch Eckenverknüpfung eine enorme Vielfalt an Strukturen aufbauen [73]. Man benennt, je nach dem Grad der Verknüpfung, Ortho-, Gruppen-, Ring-, Ketten-, Band-, Schicht- und Gerüstsilicate. Charakteristisch ist hierbei, dass O maximal zwei Tetraederzentren verknüpft. Der maximal mögliche Kondensationsgrad κ beträgt 0.5 ($\text{Si}:\text{O} = 1:2$) und tritt im maximal kondensierten binären Endglied der Oxosilicate, dem SiO_2 auf. Durch den Austausch von O gegen N wird eine signifikante Erweiterung der strukturellen Möglichkeiten erzielt, da N in solchen Tetraedernetzwerken bis zu vierfach verbrückend auftreten kann. Zusätzlich ermöglichen die SiN_4 -Tetraeder das Auftreten von Kantenverknüpfung, zum einen wegen der längeren Si-N-Bindung (Si-Si Abstand bei Kantenverknüpfung wird größer), zum anderen wegen der höheren Kovalenz der Si-N-Bindung (Teilladung am Si wird geringer) und der Möglichkeit kleinere Bindungswinkel Si-N-Si gegenüber Si-O-Si zu realisieren. Der höchstmögliche Kondensationsgrad für Nitridosilicate tritt in Si_3N_4 mit $\kappa = 0.75$ auf.

Da in der vorliegenden Arbeit Vertreter aus einigen der genannten silicatverwandten nitridischen Verbindungsklassen vorgestellt werden, soll hier ein Überblick über verschiedene Verbindungen aus dem Bereich der Nitridosilicate, Oxonitridosilicate, Carbidonitridosilicate und Sialone gegeben werden.

Im Bereich der Nitridosilicate ist die Anzahl der bisher dargestellten Verbindungen noch überschaubar. Dies liegt wohl vornehmlich an dem erst vor relativ kurzer Zeit etablierten breiten synthetischen Zugang zu hochkondensierten Nitridosilicaten über die Synthese im Hochfrequenzofen aus Siliciumdiimid und elementaren Metallen [74–77]. Diese sogenannte „Diimid-Route“ führt meist zu grobkristallinen Produkten, die gut strukturell charakterisiert werden können. Tabelle 4.1 auf der nächsten Seite gibt eine Übersicht über bisher charakterisierte Nitridosilicate. Einige Vertreter sollen im Folgenden kurz vorgestellt werden.

Tendenziell wurden bisher im Bereich der Nitridosilicate meist dreidimensional vernetzte Strukturen beschrieben. Es kommen jedoch auch weniger hoch vernetzte Strukturtypen vor. $\text{Ba}_5[\text{Si}_2\text{N}_6]$ [82], das bereits 1996 von *DiSalvo* beschrieben wurde stellt hierbei das niedrigst kondensierte, strukturell gut charakterisierte Nitridosilicat dar. Es ist aus isolierten Paaren kantenverknüpfter SiN_4 -Tetraeder $[\text{Si}_2\text{N}_6]^{10-}$ und Ba^{2+} -Ionen aufgebaut. Den gleichen Kondensationsgrad $\kappa = 0.333$ zeigt die Verbindung $\text{Pr}_3\text{Se}_2[\text{Si}_3\text{N}_9]$ [83], die jedoch ausschließlich eckenverknüpfte SiN_4 -Tetraeder in diskrete Dreieringen $[\text{Si}_3\text{N}_9]^{15-}$ enthält. Es handelt sich um das einzige bisher beschriebene Ring-Nitridosilicat. Als recht weitmaschige Tetraedernetzwerke können die Strukturen der Verbindungen $\text{Ce}_7\text{Si}_6\text{N}_{15}$ [84] ($\kappa = 0.400$) und $\text{Ba}_2\text{Nd}_7[\text{Si}_{11}\text{N}_{23}]$ [85] ($\kappa = 0.478$)

Tabelle 4.1: Übersicht über bisher strukturell charakterisierte Nitridosilicate. Das molare Verhältnis Si:N ist als Kondensationsgrad κ angegeben. * Strukturen mit Kantenverknüpfung; ** reduziertes Nitridosilicat mit Si–Si–Bindungen

Nitridosilicat	κ
Li ₈ [SiN ₄] [78]	0.250
Li ₅ [SiN ₃] [79, 80], M ₅ [Si ₂ N ₆] (M = Ca* [81], Ba* [82]), Ca ₇ [NbSi ₂ N ₉] [81], Pr ₃ Se ₂ [Si ₃ N ₉] [83]	0.333
Ce ₇ [Si ₆ N ₁₅] [84]	0.400
Ba ₂ Nd ₇ [Si ₁₁ N ₂₃] [85]	0.478
M[SiN ₂] (M = Be [86, 87], Mg [88, 89], Ca, Sr*, Ba* [50], Mn [90, 91], Zn [92]), Li ₂ [SiN ₂] [93]	0.500
M ₃ [Si ₆ N ₁₁] (M = La [94, 95], Ce [74], Pr [77], Nd, Sm [95]), BaEu(Ba _{0,5} Eu _{0,5})YbSi ₆ N ₁₁ [96], K ₃ [Si ₆ N ₅ (NH) ₆] [97]	0.545
MYb[Si ₄ N ₇] (M = Eu [98], Sr, Ba [85, 99])	0.571
M[Si ₃ N ₅] (M = La [100], Ce, Pr, Nd [95, 101])	0.600
M ₂ [Si ₅ N ₈] (M = Ca [76], Sr, Ba [75], Eu [98])	0.625
M[Si ₂ N ₃] (M = Li [102, 103], Na [104]), Si ₂ N ₂ NH [105], SiPN ₃ [106]	0.667
M[Si ₇ N ₁₀] (M = Sr* [49], Ba* [48])	0.700
SrSi ₆ N ₈ ** [107]	0.750
Si ₃ N ₄	0.750

angesehen werden, wobei letztere zeolithähnlich kristallisiert. Die Verbindungen der Zusammensetzung $M[\text{SiN}_2]$ mit $M = \text{Sr}, \text{Ba}$ [50] stellen die einzigen sauerstofffreien Nitridosilicate dar, die Schichtstrukturen aufweisen. Es treten auch hier Paare kantenverknüpfter SiN_4 -Tetraeder auf, die über Ecken zu Schichten verbunden sind. Von den Verbindungen mit höher vernetzten Strukturen seien hier nur $MYb[\text{Si}_4\text{N}_7]$ mit $M = \text{Eu}, \text{Sr}, \text{Ba}$ [85, 98, 99], in der erstmals vierfach verbrückende, ammoniumartige N-Atome gefunden wurden, und SrSi_6N_8 [107], das erste reduzierte Nitridosilicat mit Si–Si–Bindungen als Besonderheiten explizit erwähnt. Der höchste Kondensationsgrad $\kappa = 0.700$ ohne die Anwesenheit solche Si–Si–Bindungen wird in den Verbindungen $M[\text{Si}_7\text{N}_{10}]$ mit $M = \text{Sr}, \text{Ba}$ erreicht. Hier treten allerdings kantenverknüpfte Tetraeder auf.

Als Bindeglied zwischen den Nitridosilicaten und den Oxosilicaten können die oft als Sione bezeichneten Oxonitridosilicate aufgefasst werden. Hierbei liegt ein partieller formaler Austausch von N gegen O vor. Bedingt durch die unterschiedlichen Bindungseigenschaften und Ladungsverhältnissen von O und N werden hier meist von den Nitridosilicaten verschiedene Strukturen aufgebaut. Eine Ausnahme stellt hierbei das $MYb_{1-x}^{3+}Yb_x^{2+}[\text{Si}_4\text{N}_{7-x}\text{O}_x]$ mit $M = \text{Eu}, \text{Sr}, \text{Ba}$ und $x \approx 0.4$ [108] dar. In den meisten anderen Fällen können zu den Nitridosilicaten isotype Verbindungen besser durch einen konzertierten Austausch von N gegen O und Si gegen Al erzielt werden, wobei hierdurch die Verbindungsklasse der Oxonitridoaluminosilicate (Sialone) erreicht wird. Bevor je-

doch auf diese Substanzklasse eingegangen wird, sollen hier zuerst einige interessante Beispiele aus der Substanzklasse der Sione aufgeführt und kurz beschrieben werden.

Das einzige ternäre Sion ist $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, das von *Weiss* und *Engelhardt* [109] entdeckt und dessen Kristallstruktur später von *Brosset* und *Idrestedt* aus Röntgen-Pulverdaten verfeinert wurde [110–112]. $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ist auch das einzige bislang in der Natur gefundene Sion, es kommt in Form des Minerals Sinoit [113] in Meteoritenkratern und kosmischem Staub vor. Das erste quaternäre Sion $\text{Li}_9\text{SiO}_2\text{N}_3$ [79] wurde von *Juza* entdeckt und kristallisiert in einer CaF_2 -Variante, wobei die Kationen und Anionen die entsprechenden Lagen statistisch besetzen und ein hohes Ausmaß an Defekten vorliegt (erkennbar an der gelben Farbe der Verbindung).

Wichtige Reihen isotyper Verbindungen auf dem Gebiet der Oxonitridosilicate sind $\text{Ln}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ mit $\text{Ln} = \text{Y, La, Ce, Nd, Sm, Gd, Ho, Er, Yb}$ [114], $\text{Ln}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$ mit $\text{Ln} = \text{Y, La, Sm, Dy, Er, Yb}$ [115] und $\text{Ln}_5[\text{SiO}_4]_3\text{N}$ mit $\text{Ln} = \text{Y, La, Ce, Nd, Sm, Gd}$ [116]. Erstere ($\text{Ln}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$) kristallisieren abhängig von der Kationengröße in einer dem Mineral Cuspidin $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$ isotypen oder sehr ähnlichen Struktur (vgl. Abschnitt 9.2.4 auf Seite 211). Die Verbindungen werden in der Literatur oft als J-Phasen bezeichnet. $\text{Ln}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$ -Verbindungen werden als stickstoffhaltige Melilith-Phasen bezeichnet. Auch hier existiert ein gleichnamiges Mineral Melilith $\text{CaNaAl}[\text{Si}_2\text{O}_7]$ [117]. Es liegt eine Schichtstruktur aus planaren Fünfering-Schichten vor. Die Verbindungen $\text{Ln}_5[\text{SiO}_4]_3\text{N}$ sind isostrukturell zu Apatit. In der Struktur treten charakteristische Kanäle auf, in die einsame N^{3-} -Ionen eingelagert sind.

Als Beispiel für ein Insel-Sion sei hier die Verbindung $\text{Gd}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$ genannt [118]. Ihre Struktur kann von Perowskit durch tetragonale Verzerrung und hierarchische Substitution gemäß $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{O}^{2-}$, $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Gd}^{3+}$, $\text{Sr}^{2+} \rightarrow [\text{SiON}_3]^{7-}$ abgeleitet werden.

Höher vernetzte Sione sind zum Beispiel $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_6]\text{O}$ [119], das hyperbolisch gewellte Schichten aus konsensierten SiON_3 -Tetraedern und komplexe $[\text{OCe}_4]^{10+}$ -Ionen enthält oder $\text{Ce}_{16}[\text{Si}_{15}\text{O}_6\text{N}_{32}]$, in dem SiN_6 -Oktaeder beschrieben werden. Ein weiterer interessanter Struktur-Typ in der Substanzklasse der Oxonitridosilicate ist der $\text{Ln}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$ -Typ (vgl. Abschnitt 10.3.2 auf Seite 260). Hier liegen verschiedene verknüpfende N-Atome ($\text{N}^{[2]}$, $\text{N}^{[3]}$, $\text{N}^{[4]}$) im SiN_4 -Tetraedernetzwerk neben einsamen O^{2-} -Ionen vor [120, 121]. In jüngerer Zeit sind auf dem Gebiet der Sione weitere interessante Schicht-Verbindungen hinzugekommen. Zum Beispiel die Verbindung $\text{Ca}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ [122], die gewellte Schichten aus kondensierten Dreieringen enthält, welche eine sehr große Ähnlichkeit zu in Sinoit auftretenden, dort jedoch untereinander vernetzten Schichten aufweisen. Dieses Strukturelement findet man auch in $\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$, das in dotierter Form $\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]:\text{Eu}^{2+}$ als grüner Leuchtstoff in weißen LEDs Bedeutung erlangt hat [47]. Dass im Bereich der Sione Schichtstrukturen nicht selten zu finden sind, belegen die isotypen Verbindungen $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4$ und $\text{Eu}_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4$, in denen ebenso kondensierte Dreiering-Schichten, hier jedoch mit „fehlenden Tetraedern“ vorkommen. Das Fehlen der Tetraeder führt zum Auftreten von trigonalen „Löchern“ mit jeweils zwei Tetraedern Kantenlänge (Sechseringe) [123].

Was die Substanzklasse der Carbidonitridosilicate betrifft, ist festzustellen, dass auf diesem Gebiet nur wenige Vertreter bekannt sind. An dieser Stelle soll nur auf die

ähnlich zu $MYb[Si_4N_7]$ mit $M = \text{Eu, Sr, Ba}$ [52, 99, 124] kristallisierenden Verbindungen $Ln_2[Si_4N_6C]$ mit $Ln = \text{Y}$ [125, 126], La [126], Pr, Sm [125], Tb, Ho [127] hingewiesen werden, die sternförmige $[C^{4-}(SiN_3)_4]$ -Einheiten mit negativ polarisiertem, ammonium-ähnlichem C enthalten. Die strukturellen Zusammenhänge werden in Abschnitt 9.1.1 auf Seite 186 näher erläutert.

Durch formalen Austausch von N gegen O und gleichzeitigen Austausch von Si gegen Al bei Nitridosilicaten erreicht man die Substanzklasse der Oxonitridoaluminosilicate (Sialone). Die Sialone sind besonders aus materialwissenschaftlicher Sicht von großem Interesse, weil hier eine besonders hohe thermische und chemische Stabilität zusammen mit großer Härte auftritt. Deshalb werden Sialone bereits seit den 70er Jahren des vorigen Jahrhunderts intensiv untersucht [12, 128]. Die ersten Sialone wurden durch Heißpressen von $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ und Al_2O_3 dargestellt und leiten sich strukturell von $\alpha\text{-}$ bzw. $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ab. Diese Sialone werden deshalb als $\alpha\text{-}$ bzw. $\beta\text{-}$ Sialone bezeichnet. Es treten jedoch auch viele weitere Verbindungen auf, deren Strukturen komplizierter sind und sich nicht von Si_3N_4 ableiten lassen. Einigen davon kristallisieren isostrukturell zu bekannten Verbindungen, z.B. zu Sinoit (O-Phasen), Melilith (M-Phasen), Apatit (H-Phasen), wollastonitähnlichen Verbindungen (K-Phasen) oder Cuspidin (J-Phasen). Oft liegen für Sialone keine Daten aus Einkristall-Strukturanalysen vor, weil die Synthesetechnik des Heißpressens vorwiegend zu feinkristallinen, pulverförmigen Proben führt. Durch Synthese im Hochfrequenzofen über die sogenannte „Diimid-Route“ konnte jedoch kürzlich eine größere Anzahl an Sialonen einkristallin dargestellt und charakterisiert werden. Beispiele hierfür sind $\text{Sr}[\text{SiAl}_2\text{O}_3\text{N}_2]$ [129], $\text{SrEr}[\text{SiAl}_3\text{O}_3\text{N}_4]$ [130] (isotyp zu $MYb[Si_4N_7]$ mit $M = \text{Eu, Sr, Ba}$ [52, 99, 124]), $Ln_2[\text{Si}_{2.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{3.5}\text{N}_{3.5}]$ mit $Ln = \text{Ce, Pr, Nd, Sm, Gd}$ [131] (isotyp Melilith), $\text{Nd}_3[\text{Si}_5\text{AlON}_{10}]$ [132] (isotyp zu $Ln_3[\text{Si}_6\text{N}_{11}]$ mit $Ln = \text{La, Ce, Pr, Nd}$ und Sm [95]), oder $\text{Sr}_3\text{Ln}_{10}[\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{12}\text{N}_{36}]\text{O}_6$ [133] bzw. $\text{La}_{13}[\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{12}\text{N}_{36}]\text{O}_6$ [134].

Da bereits über einige Strukturtypen, in denen Sialone und Nitridosilicate und Sialone isotyp kristallisieren berichtet wurde, lag eine Untersuchung dieser Substanzklassen im Hinblick auf Substitutionsmöglichkeiten und Phasenbreiten im Sinne von $\text{Si}_1\text{Al}_{1-x}\text{O}_x\text{N}_{1-x}$ nahe. Die Untersuchung des Einflusses von Substitution auf die Materialeigenschaften der erhaltenen Verbindungen kann wertvolle Erkenntnisse auf dem Weg zu maßgeschneiderten Materialien liefern.

Kapitel 5

Überlegungen zur Synthese

5.1 Wahl der Ausgangsstoffe

Im Folgenden soll die Wahl der Edukte im Hinblick auf den Einbau bestimmter Elemente kurz erläutert werden.

Generell wurde sogenanntes Siliciumdiimid als Quelle für Si verwendet. Diese Substanz, in dieser Arbeit als $\text{Si}(\text{NH})_2$ bezeichnet, ist amorph und strukturell nicht ausreichend charakterisiert. Als Polymer sollte sie aber reaktiver sein als ihr Kondensationsprodukt Si_3N_4 .

Als Al-Quelle wurde selbst hergestelltes AlN verwendet. Dieses AlN hat eine graue Farbe, was auf einen Umsetzungsgrad < 1 hindeutet. Vermutlich wird dies durch die vergleichsweise niedrigen Herstellungstemperatur von max. $1000\text{ }^\circ\text{C}$ verursacht. Es wird angenommen, dass das selbst hergestellte AlN bei niedrigeren Temperaturen als kommerziell erhältliches AlN (fast weiße Farbe) reagiert.

Zum Einbau der Seltenerd-Elemente in die Zielverbindungen wurden meist die elementaren Metalle verwendet. Gelegentlich kamen auch Seltenerd-nitride zum Einsatz.

Sauerstoff wurde im Fall der Oxonitridosilicate und der Oxonitridosilicathalogenide durch den Einsatz der Seltenerdoxide in die Zielverbindungen eingebaut. Bei der Herstellung von Sialonen erfolgte der Eintrag von Sauerstoff, in Anlehnung an *Lauterbach* [135], meist über Erdalkalimetallcarbonate. Auf diese Weise konnten auch die Erdalkalimetalle selbst eingebaut werden, wobei dies auch gelegentlich mit Hilfe der elementaren Metalle realisiert wurde. In einem Fall wurde Sauerstoff über Al_2O_3 eingeführt.

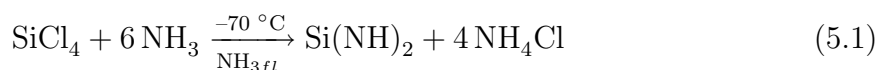
Stickstoff wurde zum einen über $\text{Si}(\text{NH})_2$ eingeführt, jedoch auch über Seltenerd-nitride. Zudem stand N_2 -Gas während des gesamten Syntheseverlaufes ausreichend zur Verfügung.

5.2 Synthese spezieller Edukte

Einige Substanzen für die Synthese der Nitridosilicate waren nicht oder nicht in genügender Reinheit kommerziell erhältlich. Sie wurden deshalb selbst hergestellt.

5.2.1 Siliciumdiimid $\text{Si}(\text{NH})_2$

Das für alle Synthesen als Silicium-Quelle dienende $\text{Si}(\text{NH})_2$ wurde gemäß Gleichung 5.1 hergestellt. Dafür wurde eine auf der Synthesemethode von *Lange* [21] basierende, modifizierte Versuchsvorschrift verwendet.



Unter Kühlung (Ethanol-Trockeneis-Mischung ca. $-70 \text{ }^\circ\text{C}$) wurden in einem Dreihalskolben 150 ml (6.8 mmol) über eine mit KOH-Plätzchen gefüllte Säule getrocknetes NH_3 einkondensiert. Danach wurden über ein Septum mittels einer Spritze langsam (30 min) 20 ml (0.18 mol) SiCl_4 zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 2 h lang bei $-70 \text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und das NH_3 dann durch Erwärmen entfernt. Die Produkte wurden im Vakuum bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ einige Stunden lang getrocknet. Um das Nebenprodukt NH_4Cl zu entfernen, wurde das erhaltene farblose, pulverförmige Produkt in einer Glove-Box in ein ausgeheiztes Silicatglasschiffchen gefüllt und dann in einem Strömungsrohrföfen behandelt. Durch Erhitzen im Ammoniakstrom auf $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ($3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 2 h Haltephase) und danach auf $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ($5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 6 h Haltephase) wurde das NH_4Cl durch Sublimation entfernt. Nach Abkühlung des Ofens auf Raumtemperatur wurde das Produkt in die Glove-Box gebracht und dort gelagert. Das erhaltene $\text{Si}(\text{NH})_2$ ist amorph. Die Charakterisierung durch IR-Spektroskopie kann Literatur [136] entnommen werden. Erste Voruntersuchungen [137] konnten den Aufbau des hergestellten Siliciumdiimids nicht befriedigend aufklären. Es zeigte sich jedoch, dass kein reines Imid vorliegt. Die Summenformel ist diesbezüglich also irreführend, wird aber als „formale Summenformel“ zur Bezeichnung der nach der oben erläuterten Methode hergestellten Verbindung beibehalten.

5.2.2 Aluminiumnitrid AlN

Käufliches AlN erwies sich als relativ unreaktiv [135], weil es bei sehr hohen Temperaturen hergestellt wird. Deshalb wurde das für die Herstellung der Sialone verwendete AlN nach Gleichung 5.2 selbst hergestellt. Dabei war der Umsetzungsgrad vermutlich < 1 , da das erhaltene Produkt eine graue Farbe aufwies.



Zur Synthese des AlN wurden 5.0 g (0.19 mol) Aluminium (Reinheit $> 99 \%$, Fluka) in vier Umsetzungsschritten mit N_2 -Gas in einem Strömungsrohrföfen umgesetzt.

Die Synthese erfolgte auf einer Wolfram-Folie in einem Silicatglas-Schiffchen. Im ersten Schritt wurde das AlN bei 650 °C (1 °C/min, 2 h Haltephase) zur Reaktion gebracht. Dies führte zu einem zusammengesinterten Produkt (Block) der mit Hilfe eines Seitenschneiders zerstückelt wurde. Die Stücke wurden dann nochmals bei 1000 °C (1 °C/min, 2 h Haltephase) behandelt und das zusammengesinterte Produkt erneut zerteilt. Ab dem dritten Schritt konnte das Produkt mit Hilfe eines Siliciumcarbid-Mörsers zu Pulver zerkleinert werden. Nach dem vierten Schritt konnte das AlN sehr fein zerrieben werden und stand für weitere Umsetzungen zur Verfügung. Die Reinheit des Produkts wurde mit Hilfe der Röntgen-Pulverdiffraktometrie überprüft (Cu-K α -Strahlung). Das Diffraktogramm mit den Reflexlagen aus der PDF2-ICDD-Datenbank ist in Abbildung 5.1 gezeigt. Ein IR-Spektrum kann Literatur [135] entnommen werden.

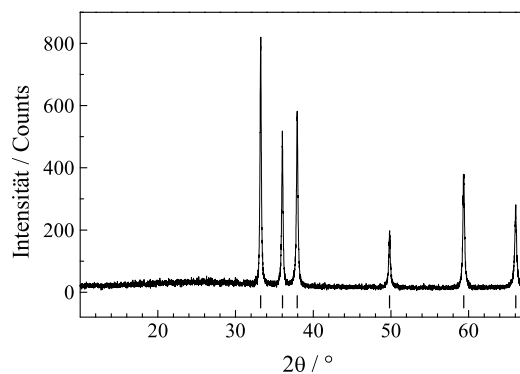
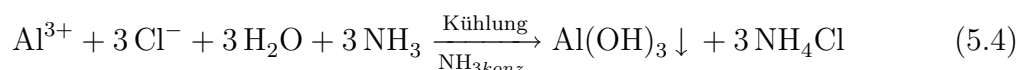
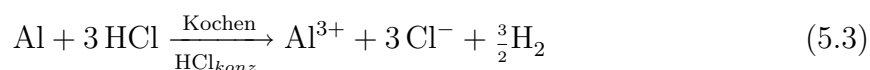


Abbildung 5.1: Röntgenpulverdiffraktogramm (Cu-K α -Strahlung) von AlN mit Reflexlagen aus der PDF2-ICDD-Datenbank [25-1133].

5.2.3 Aluminiumoxid Al₂O₃

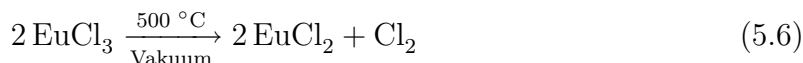
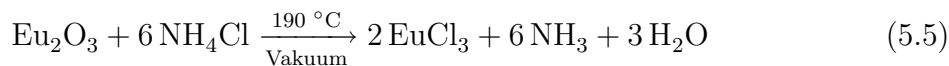
Neben den Erdalkalimetallcarbonaten wurde auch Al₂O₃ zur Synthese von Sialonen eingesetzt. Zur Präparation wurden 2.5 g (93 mmol) Aluminium (Reinheit > 99 %, Fluka) portionsweise in 20 ml konzentrierter HCl gelöst (Reinheit p.a., Fa. Merck, Darmstadt) und 60 min unter Rückfluss erhitzt (Gleichung 5.3). Die Lösung wurde dann unter Eiskühlung mit konzentrierter NH₃-Lösung (Reinheit p.a., Fa. Merck, Darmstadt) versetzt, bis die Fällung vollständig war (Gleichung 5.4). Der voluminöse Niederschlag wurde abgesaugt und mit vollentsalztem Wasser gewaschen. Die Abwesenheit von Chlorid am Ende des Waschvorganges wurde mit Hilfe von AgNO₃-Lösung überprüft. Anschließend wurde das Produkt 48 h lang im Vakuum bei 600 °C getrocknet.



Das Röntgen-Pulverdiffraktogramm zeigte die Anwesenheit von Al₂O₃ als einziger kristalliner Phase. Eine Indizierung führte zu einer kubischen Zelle mit $a = 3.87 \text{ \AA}$. Diese liegt im Bereich des von *Verwey* beschriebenen γ -Al₂O₃ [138]. Pulverdiffraktogramm und IR-Spektrum können Literatur [135] entnommen werden.

5.2.4 EuCl_2

Da EuCl_2 nicht kommerziell erhältlich war, musste es zur Verwendung als Flux für Synthesen von Sialonen selbst hergestellt werden. Die Synthese erfolgte aus Eu_2O_3 und NH_4Cl nach den Gleichungen 5.5 und 5.6.



Das getrocknete (10^{-3} mbar, $200 \text{ }^\circ\text{C}$, 12 h) Eu_2O_3 wurde mit dem ebenfalls getrockneten NH_4Cl (10^{-3} mbar, $90 \text{ }^\circ\text{C}$, 12 h) im Massenverhältnis 1 : 5 vermengt und fein verrieben. Das Gemenge wurde unter Argon auf einer Wolfram-Folie in einem Silicatglas-Schiffchen in ein einseitig geschlossenes waagrechtes Silicatglas-Reaktionsrohr überführt. Zum Schutz der Schutzgasanlage wurden zwei Kühlfallen (fl. N_2) verwendet. Die Reaktion erfolgte unter einem Anfangsdruck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar.

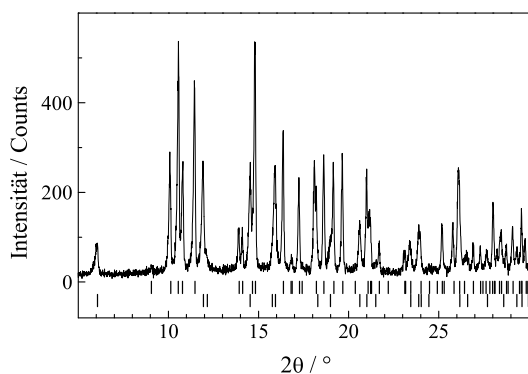
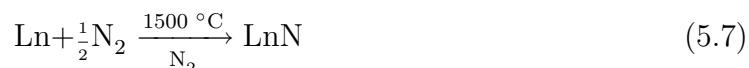


Abbildung 5.2: Röntgenpulverdiffraktogramm (Mo-K α -Strahlung) des Produktes mit Reflexlagen von EuCl_2 (obere Reihe, [42-993]) und EuOCl (untere Reihe, [12-163]) aus der PDF2-ICDD-Datenbank.

Beim Erhitzen der Probe ($1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) auf $190 \text{ }^\circ\text{C}$ durfte der Druck nicht über $3 \cdot 10^{-3}$ mbar steigen. Nach 12 h Haltephase auf $190 \text{ }^\circ\text{C}$ wurde die Probe auf $350 \text{ }^\circ\text{C}$ ($1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) erhitzt und diese Temperatur 1 h lang gehalten. Daraufhin wurde weiter auf $500 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Nach weiteren 3 h wurde der Ofen abgeschaltet und das Produkt unter Vakuum abgekühlt (12 h). Das Diffraktogramm der erhaltenen Produkte ist in Abbildung 5.2 gezeigt. Es handelte es sich um eine Mischung aus EuCl_{2+x} (x war nicht eindeutig bestimmbar) und EuOCl . Die Reflexlagen der beiden Verbindungen wurden aus der PDF2-ICDD-Datenbank entnommen und zum Vergleich mit dem Diffraktogramm abgebildet. Obwohl das Produkt nicht einphasig war, eignete es sich als Flux für die Sialonsynthesen. Weitere Umsetzungen der erhaltenen Mischung mit NH_4Cl führten zu einem Verschwinden des EuCl_2 im Pulverdiffraktogramm und es entstand eine Mischung aus sehr vielen Phasen, wodurch viele Reflexe nicht mehr zugeordnet werden konnten. Deshalb wurde das Produkt der einmaligen Umsetzung von Eu_2O_3 mit NH_4Cl für die Synthesen der Sialone herangezogen.

5.2.5 Lanthanoidnitride

Die meisten Lanthanoidnitride lassen sich bequem mit Hilfe der Hochfrequenzofentechnik herstellen (Gleichung 5.7), wenn geringe Verunreinigungen der Produkte mit O und W in Kauf genommen werden. Für die Herstellung homogener Proben der Ce-dotierten Phasen $\text{Gd}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}:\text{Ce}$ und $\text{Tb}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}:\text{Ce}$ (Kapitel 10 auf Seite 257) waren die Nitride der Seltenerdmetalle Gd und Tb erforderlich.



Diese konnten aus Metallspänen (Fa. Chempur, Karlsruhe, Reinheit > 99.9 %, 40 mesh) hergestellt werden. Es wurden dafür bis zu 400 mg Metallspäne in einer Glove-Box in einen Wolfram-Tiegel eingewogen. Dieser wurde unter Argon in den Reaktor eines HF-Ofens überführt und danach das Gas gegen Stickstoff ausgetauscht. Unter N_2 wurde das Metall innerhalb von 2 h auf $1500\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt, dann 4 h auf dieser Temperatur gehalten und danach durch Ausschalten des Ofens innerhalb von ca. 1 h auf Raumtemperatur gebracht. Das erhaltene spröde Nitrid wurde in der Glove-Box in einem Achatmörser fein gepulvert und in ein Vorratsgefäß überführt. Die Umsetzung wurde mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie überprüft (Abbildung 5.4). GdN (links) entstand phasenrein (röntgenrein). Das Diffraktogramm von TbN (rechts) zeigt einen Fremdreﬂex bei $2\theta \approx 14.9^\circ$. Dieser konnte $\text{Tb}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$ zugeordnet werden, das vorher im gleichen Tiegel hergestellt worden war. Anscheinend war trotz Reinigung ein Rückstand im Tiegel verblieben.

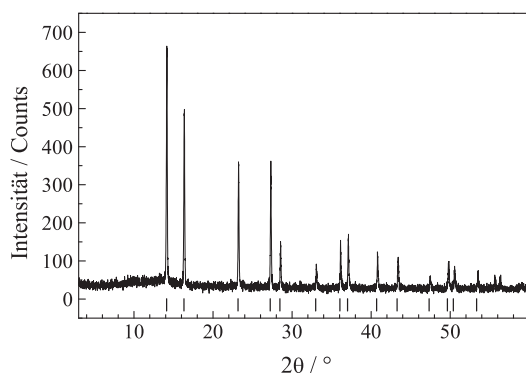


Abbildung 5.3: Röntgenpulverdiffraktogramm (Mo-K α -Strahlung) von Gadoliniumnitrid mit Peakpositionen aus der PDF2-ICDD-Datenbank [15-888].

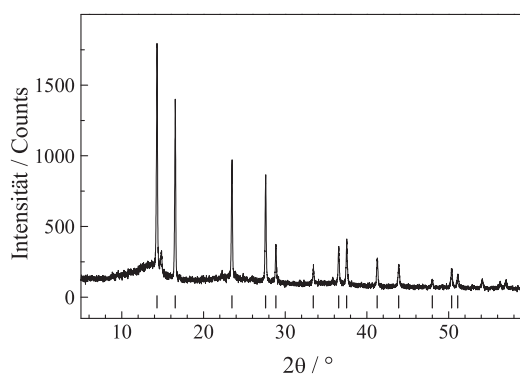


Abbildung 5.4: Röntgenpulverdiffraktogramm (Mo-K α -Strahlung) von Terbiumnitrid mit Peakpositionen aus der PDF2-ICDD-Datenbank [15-899].

Kapitel 6

Oxonitridosilicate mit neuen Tetraedernetzwerken

6.1 $\text{Nd}_{62+x}[\text{Si}_{64-2x}\text{O}_{6+3x}\text{N}_{138-3x}]$ — ein reduziertes Oxonitridosilicat mit Si–Si–Bindungen

6.1.1 Synthese

Die Synthese von $\text{Nd}_{62+x}[\text{Si}_{64-2x}\text{O}_{6+3x}\text{N}_{138-3x}]$ mit $0 < x < 8$ erfolgte im Hochfrequenzofen. Es wurden zahlreiche Versuche zur Reproduktion und Syntheseoptimierung durchgeführt. Das anfänglich zusammen mit Nd–Metall und Siliciumdiimid eingesetzte NdCl_3 erwies sich als überflüssig und es konnte durch Mikrosonden–Analytik gezeigt werden, dass kein Chlorid in der Verbindung vorliegt.

Zur Verbesserung der Kristallqualität war der Einsatz von CsCl als Flux unabdingbar. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass die Zugabe von Nd_2O_3 zum Eduktgemenge hinsichtlich der Bildung von $\text{Nd}_{62+x}[\text{Si}_{64-2x}\text{O}_{6+3x}\text{N}_{138-3x}]$ kontraproduktiv war. Durch die Verwendung von Nd_2O_3 traten $\text{Nd}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ [95] und eine weitere unbekannt grüne Phase auf, die nicht näher charakterisiert wurde (Pulverdiffraktogramm in Abbildung 6.1). Anscheinend genügte zur Bildung von $\text{Nd}_{62+x}[\text{Si}_{64-2x}\text{O}_{6+3x}\text{N}_{138-3x}]$ das als Verunreinigung am eingesetzten Nd–Metall haftende Nd_2O_3 . Eine weitere Zugabe des Oxids verschlechterte die Ausbeute der Zielverbindung. Die optimierte Synthese soll hier dokumentiert werden.

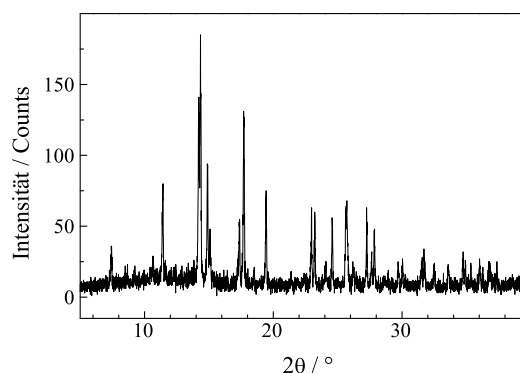


Abbildung 6.1: Röntgen–Pulverdiffraktogramm (Mo– $K\alpha$ –Strahlung) der nicht identifizierten grünen Nebenphase bei den Synthesen von $\text{Nd}_{62+x}[\text{Si}_{64-2x}\text{O}_{6+3x}\text{N}_{138-3x}]$.

Es wurden folgende Ausgangsstoffe in einer Glove-Box (Argon-Atmosphäre) eingewogen und in einen Wolfram-Tiegel gefüllt: Nd (200 mg / 1.39 mmol, Chempur, 99.9 %, Späne), Si(NH)₂ (105 mg / 1.81 mmol) und CsCl (1000 mg / 5.94 mmol, Chempur, 99.99 %). Der Tiegel wurde dann in das Reaktorsystem des HF-Ofens überführt und genau zentriert. Die Synthese erfolgte unter dynamischer N₂-Atmosphäre (d.h. N₂ wurde automatisch bei Bedarf während der Reaktion nachgeführt). Die Probe wurde in 20 min auf 1100 °C und weiter in 2 h auf 1800 °C (1 h Haltephase) erwärmt. Dann wurde langsam innerhalb von 45 h auf 1100 °C abgekühlt und daraufhin der Ofen ausgeschaltet. Dadurch wurde die Probe in ca. 1 h auf Raumtemperatur abgeschreckt.

Auf diese Weise konnten hellblaue Einkristalle (kugelige Gestalt: Durchmesser ca. 0.1 mm) von Nd_{62+x}[Si_{64-2x}O_{6+3x}N_{138-3x}] erhalten werden. Als Nebenprodukt fiel wenig, ebenfalls kristallines Nd₃Si₆N₁₁ [95] an, das einfach mit Hilfe eines Lichtmikroskops mit Polarisationsaufsatz abgetrennt werden konnte, da Nd₃Si₆N₁₁-Kristalle unter dem Polarisationsmikroskop Auslöschung zeigen (tetragonales Kristallsystem). Nd_{62+x}[Si_{64-2x}O_{6+3x}N_{138-3x}]-Kristalle zeigen keine Auslöschung (kubisches Kristallsystem). So konnten einfach geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse und Mikrosonden-Analytik gefunden werden. Auch gelang die Gewinnung geeigneter Proben für die Röntgenpulverdiffraktometrie.

6.1.2 Pulverdiffraktometrie

Von $\text{Nd}_{62+x}[\text{Si}_{64-2x}\text{O}_{6+3x}\text{N}_{138-3x}]$ konnte eine phasenreine Probe für die Röntgen-Pulverdiffraktometrie aussortiert werden. Durch eine *Le-Bail*-Profilanpassung mit dem Programm GSAS [58] konnte die aus Einkristall-Strukturanalysen bekannte Elementarzelle der Verbindung bestätigt und verfeinert werden. Relevante Parameter der *Le-Bail*-Profilanpassung sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst, die Profilanpassung ist in Abbildung 6.2 auf der nächsten Seite dargestellt.

Tabelle 6.1: Kristallographische Daten und Details der *Le-Bail*-Profilanpassung des Röntgen-Pulverdiffraktogramms von $\text{Nd}_{62+x}[\text{Si}_{64-2x}\text{O}_{6+3x}\text{N}_{138-3x}]$.

Diffraktometer	Stoe Stadi P
Monochromator	Germanium
Strahlung	Mo-K α ($\lambda = 0.7093 \text{ \AA}$)
Temperatur / K	293(2)
Probengefäß	Glaskapillare
Untergrund	fixiert
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$Pa\bar{3}$ (Nr. 205)
Zellparameter, $a / \text{Å}$	15.3240(4)
Zellvolumen, $V / \text{Å}^3$	3598.5(2)
Messbereich / °	$3 < 2\theta < 60$
$R_p(\text{Fit})$	0.0688
$wR_p(\text{Fit})$	0.0908
$R_p(\text{Untergrund})$	0.0691
$wR_p(\text{Untergrund})$	0.0881
Red. χ^2	1.287

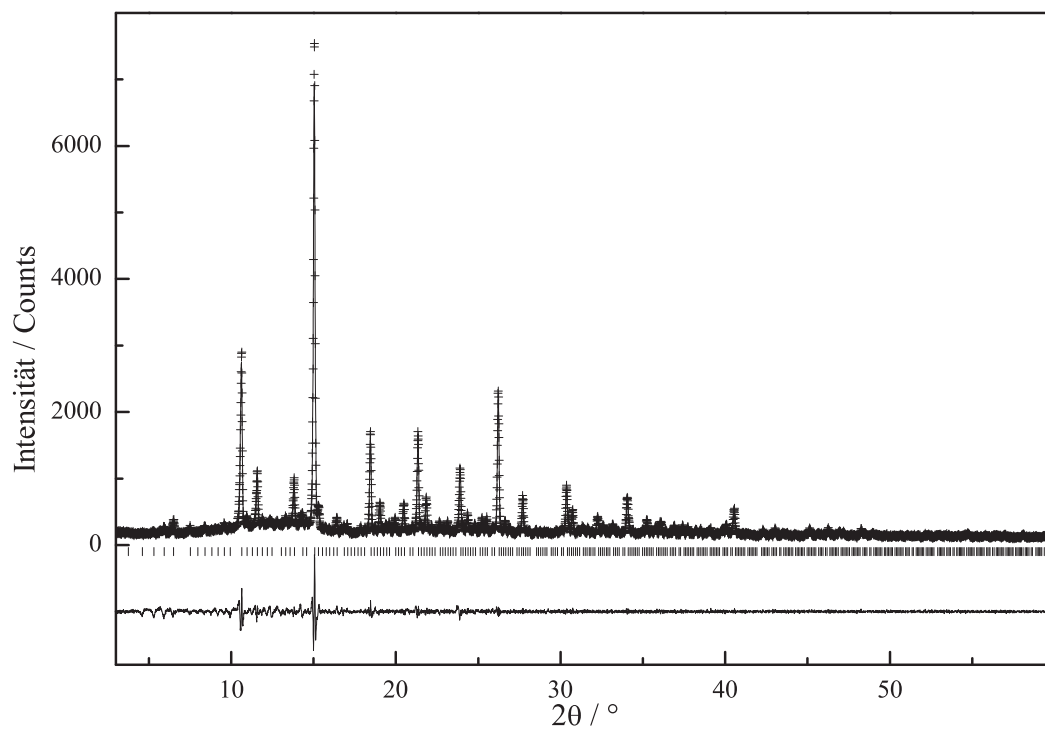


Abbildung 6.2: *Le-Bail*-Anpassung der Röntgen-Pulverdaten (Mo-K α) von $\text{Nd}_{62+x}[\text{Si}_{64-2x}\text{O}_{6+3x}\text{N}_{138-3x}]$ gemessen bei Raumtemperatur. Gezeigt sind das gemessene (Kreuze) und das berechnete (durchgezogene Linie) Pulverdiffraktogramm und der Differenzplot (untere durchgezogene Linie). Die senkrechten Striche markieren die symmetrieerlaubten Positionen der Reflexe.

6.1.3 Mikrosonden–Analytik (EPMA)

Die bereits in Abschnitt 3.5.2 auf Seite 43 beschriebene Messstrategie wurde auch für $\text{Nd}_{62+x}[\text{Si}_{64-2x}\text{O}_{6+3x}\text{N}_{138-3x}]$ herangezogen. Bei Verwendung der in Tabelle 6.2 genannten Parameter konnten Messungen mit befriedigenden Fehlerbereichen durchgeführt werden. Anhand der geringen Standardabweichungen der Mittelwerte aus neun Messpunkten wird angenommen, dass in dem verwendeten Einkristall keine detektierbaren Inhomogenitäten vorliegen. Die quantitativen Analysen bestätigten die für $\text{Nd}_{62+x}[\text{Si}_{64-2x}\text{O}_{6+3x}\text{N}_{138-3x}]$ angegebene Summenformel mit $x \approx 2$. (Tabelle 6.3). Der erhöhte Wert für O kann möglicherweise mit einer Zersetzung des Kristalls erklärt werden.

Tabelle 6.2: Parameter der EPMA–Analysen von $\text{Nd}_{62+x}[\text{Si}_{64-2x}\text{O}_{6+3x}\text{N}_{138-3x}]$

Element, Röntgenlinie	Standard	Spektrometer- kristall	Messzeit (Peak) / sek	Messzeit (Untergrund) / sek
Nd, $L\alpha$	NdPO_4	PET	60	30+30
Si, $K\alpha$	$\text{Ce}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$	TAP	90	90
N, $K\alpha$	$\text{Ce}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$	LDE1	120	60 + 60
O, $K\alpha$	Albit	LDE1	90	90

Tabelle 6.3: Quantitative Ergebnisse der Mikrosonden–Analyse von $\text{Nd}_{62+x}[\text{Si}_{64-2x}\text{O}_{6+3x}\text{N}_{138-3x}]$ (9 Messpunkte)

		Nd	Si	O	N	Summe
Gew.-%	Mittelwert	70.4	13.18	3.6	14.5	101.8
	σ	0.1	0.04	0.2	0.2	0.2
Atomverh.	Mittelwert	22.0	21.1	10.2	46.5	
	σ	0.1	0.1	0.4	0.4	
stöchiom. Formel		64	61.4	29.7	135.3	
berechnete Formel für $x = 2$		64	60	12	132	

6.1.4 Einkristallstruktur

Die Datensammlungen für die Einkristall-Strukturanalysen an zwei verschiedenen Einkristallen wurden mit einem Stoe IPDS-I Diffraktometer (Mo-K α -Strahlung) durchgeführt. Die Integration der Daten erfolgte mit der gerätespezifischen Software. Aufgrund der beobachteten systematischen Auslöschung bzw. der vorliegenden Reflexbedingung $0kl$ mit $k = 2n$ des kubischen Gitters wurde die Raumgruppe $Pa\bar{3}$ (Nr. 205) bestimmt. Die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden mit Hilfe des Programmes SHELXS [60]. Die Verfeinerung erfolgte mit SHELXL [61] und gelang mit anisotropen thermischen Auslenkungsparametern für alle Atome für Kristall 1. Für Kristall 2 konnten nur die Nd-Positionen anisotrop verfeinert werden. Im Folgenden wird deshalb die Struktur anhand von Kristall 1 diskutiert, Kristall 2 wird zu Vergleichszwecken herangezogen. Die resultierenden R -Werte betragen für Kristall 1 $R1 = 0.0369$ [0.0752], $wR2 = 0.0721$ [0.0801] und für Kristall 2 $R1 = 0.0319$ [0.0564], $wR2 = 0.0655$ [0.0712] (Werte für $[I > 2\sigma(I)]$, Werte in eckigen Klammern für alle Reflexe).

Während der Verfeinerung ergab sich eine Splitposition für ein Nd-Atom (Nd4a und Nd4b) und es trat eine unterbesetzte Nd-Lage auf (Nd5). Zusätzlich kam es zu einer sich gegenseitig ausschließenden Besetzung der Lagen Nd6 und Si3, Si4. Eine gleichzeitige Besetzung der letzteren drei Lagen führt zu kristallchemisch nicht sinnvollen interatomaren Abständen. Zur genaueren Untersuchung der im Kristall vorliegenden Atomanordnung wurden verschiedene Varianten von Randbedingungen für alle fehlgeordneten Lagen verfeinert (Tabelle 6.5 auf Seite 70). Aufgrund der Ergebnisse dieser Verfeinerungen wurden die Besetzungsfaktoren anhand eines sinnvollen Besetzungsmodells gekoppelt und die thermischen Auslenkungsparameter der Lagen Si3 und Si4 mit einem gemeinsamen Wert beschrieben. Angenommene Ursachen für dieses Besetzungsmodell werden bei der Strukturbeschreibung von $\text{Nd}_{62+x}[\text{Si}_{64-2x}\text{O}_{6+3x}\text{N}_{138-3x}]$ erläutert. Für die Besetzung der O,N-Positionen wurde ein Modell gewählt, das sich an Paulings Regeln orientiert [139]. Dies führte zur Besetzung aller verbrückenden Positionen mit N und Mischbesetzung der terminalen Positionen mit O,N. Dieses Modell wurde angewendet, weil O und N durch Röntgenstrahlung nicht unterscheidbar sind und keine ausreichenden Mengen phasenreiner Proben für Neutronenbeugungsuntersuchungen zur Verfügung standen. Zusätzlich wäre zu berücksichtigen gewesen, dass einige N-Atome durch die Abwesenheit der unterbesetzten Si3 und Si4 zu terminalen Atomen werden. Auch hier könnten dann O-Atome platziert werden. Dies wurde aber aus Gründen der Übersichtlichkeit bei den Verfeinerungen nicht berücksichtigt. Relevante kristallographische Daten für Kristall 1 und Kristall 2 finden sich in Tabelle 6.4 auf Seite 69. Die Positionen der Atome und die thermischen Auslenkungsparameter für Kristall 1 können den Tabellen 6.6 auf Seite 71 und 6.7 auf Seite 72 entnommen werden. In Tabelle 6.8 auf Seite 73 sind ausgewählte interatomare Abstände und Winkel für Kristall 1 aufgelistet. Im Beugungsbild konnten weder Überstruktureffekte noch diffuse Streuung beobachtet werden.

$\text{Nd}_{62+x}[\text{Si}_{64-2x}\text{O}_{6+3x}\text{N}_{138-3x}]$ repräsentiert einen neuen Strukturtyp auf dem Gebiet der nitridhaltigen silicatverwandten Verbindungen. Im Verlauf der Einkristall-

Strukturanalysen stellte sich heraus, dass in der Struktur zwei unterschiedliche Atom-anordnungen möglich sind, die wechselweise auftreten. Dies konnte anhand der frei verfeinerten Besetzungsfaktoren der beteiligten Atome geschlossen werden. Es war nicht möglich, die Überlagerung beider Strukturmodelle durch Symmetrierniedrigung und Einführung von Zwillingsmodellen aufzuheben. Daher wird angenommen, dass in der untersuchten Verbindung Domänen vorliegen, deren räumliche Ausdehnung kleiner als die Kohärenzlänge der Röntgenstrahlung ist.

In der vorliegenden Struktur treten alternativ ein Nd-Atom Nd6 (Modell A) oder zwei Si-Atome Si3 und Si4, die über eine Si-Si-Bindung miteinander verknüpft sind, auf (Modell B). Die beiden Si-Atome haben einen Abstand von 2.285(9) Å, der mit dem Wert für die Si-Si-Bindung in $\text{Sr}[\text{Si}_6\text{N}_8]$ [107] von 2.352(2) Å im Rahmen der Fehler übereinstimmt. Für die Strukturmodelle A und B ergaben sich jeweils sinnvolle Abstände und Winkel der betroffenen Atome Nd6, Si3, Si4 zu allen umliegenden Atomen (Tabelle 6.8 auf Seite 73). In Kristall 1 wurden die Anteile beider Strukturmodelle A : B annähernd wie 1 : 1 ($x = 3.9$), in Kristall 2 annähernd wie 2 : 1 ($x = 2.8$) verfeinert.

Neben den Si-Atomen, die an Si-Si-Bindungen beteiligt sind, liegen alle weiteren Si-Atome im Zentrum von Si(O,N)-Tetraedern vor. Im Grenzfall der Vollbesetzung der Lagen Si3 und Si4, die eine Si-Si-Bindung eingehen, befinden sich alle Si1 und Si2 in Q^3 -Tetraedern. Im Grenzfall der völligen Abwesenheit von Si3 und Si4 lägen alle Si1 und Si2 ausschließlich in Q^2 -Tetraedern vor. Es käme zur Ausbildung von isolierten Zwölferringen (Abbildung 6.3). Die Vernetzung in die dritte Dimension wird in der vorliegenden Struktur ausschließlich durch die Si-Si-Bindungen erreicht. Hierbei haben die beiden in die Si-Si-Bindung involvierten Atome jeweils verschiedene Koordinationssphären. Si3 ist stets mit drei Si2 verknüpft, die aus drei verschiedenen Zwölferringen stammen. Si4 ist stets mit drei Si1 verknüpft, die jeweils zum selben Zwölferring gehören (Abbildung 6.4 auf der nächsten Seite). Die Struktur setzt sich somit aus einem neuartigen dreidimensionalen anionischen Tetraeder-Netzwerk $[\text{Si}_{64-2x}\text{O}_{6+3x}\text{N}_{138-3x}]^{(186+3x)-}$ und Nd^{3+} -Ionen zusammen. Das Netzwerk kann gemäß der Formel $\infty^{-3}[(\text{Si}_{16-2x}^{[3]}\text{Si}_{48}^{[4]}\text{O}_{6+3x}\text{N}_{42+3x}\text{N}_{96-6x}^{[2]})^{(186+3x)-}]$ beschrieben werden. Hierbei bedeutet $\text{Si}^{[3]}$, dass diese Si-Atome nur an drei N-Atome gebunden sind. Die vierte Bindung wird zu einem weiteren Si ausgebildet.

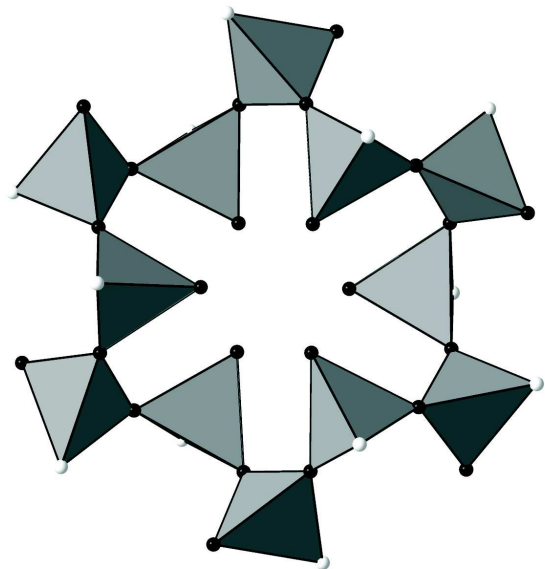


Abbildung 6.3: Zwölferring aus $\text{Nd}_{62+x}[\text{Si}_{64-2x}\text{O}_{6+3x}\text{N}_{138-3x}]$ als grundlegende Baueinheit. Ohne Si-Si-Bindungen lägen ausschließlich diese isolierten Einheiten vor. Si1, Si2: im Inneren der Tetraeder, N, O: an den Ecken der Tetraeder.

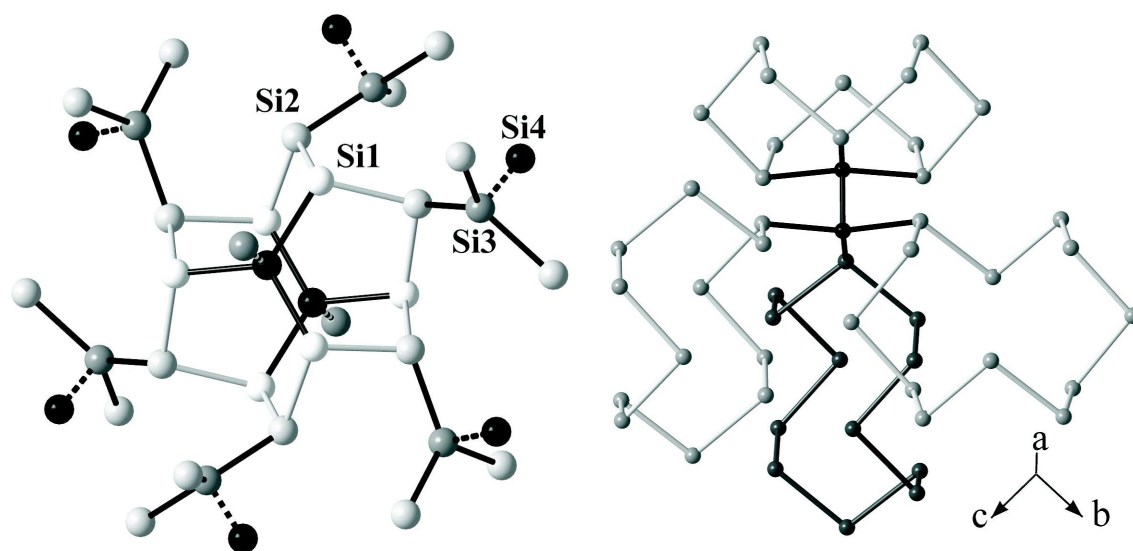


Abbildung 6.4: Verknüpfung der Zwölferringe in der Struktur von $\text{Nd}_{62+x}[\text{Si}_{64-2x}\text{O}_{6+3x}\text{N}_{138-3x}]$. Zur Verdeutlichung der Topologie sind die Si-Atome durch Striche verbunden. Jedes Si3 ist stets mit drei Si2 aus drei verschiedenen, jedes Si4 stets mit drei Si1 aus dem selben Zwölferring verknüpft. links: Umgebung eines Zwölferrings: Si1: weiße Kugeln, Si2: hellgraue Kugeln, Si3: dunkelgraue Kugeln, Si4: schwarze Kugeln; rechts: vier Zwölferringe und ihre Verknüpfung untereinander: Si: alle Kugeln, Si3-Si4: schwarz hervorgehoben.

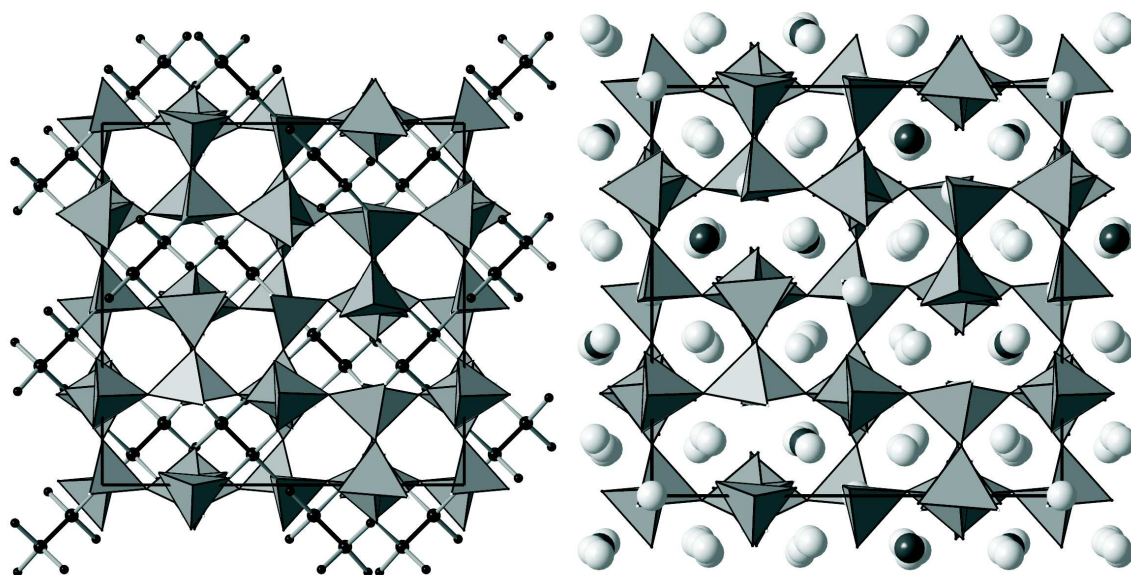


Abbildung 6.5: Überblick über die Si-Si-Bindungen in $\text{Nd}_{62+x}[\text{Si}_{64-2x}\text{O}_{6+3x}\text{N}_{138-3x}]$. Links ist die Zelle mit den maximal möglichen Si-Si-Bindungen (gestrichelte schwarze Linien) dargestellt. Rechts sind alle Si-Si-Bindungen fortgelassen und stattdessen die Nd6-Lage vollbesetzt (dunkelgrau markiert). Si: im Inneren der Tetraeder und schwarze Kugeln, Nd: große hellgraue Kugeln.

Das Kreisklassenspektrum von $\text{Nd}_{62+x}[\text{Si}_{64-2x}\text{O}_{6+3x}\text{N}_{138-3x}]$, das die Häufigkeit der Ringgrößen $\text{Si}_n(\text{O,N})_n$ angibt und somit die Verknüpfung der $\text{Si}(\text{O,N})_4$ -Tetraeder beschreibt, wurde für $n = 1, 2, 3, \dots, 12$ zu $\{-, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 4\}$ bestimmt. Hier wird deutlich, dass ohne die Verknüpfung über die Si-Si-Bindungen (die bei Kreisklassenspektren in dieser Arbeit keine Berücksichtigung finden) in der Struktur ausschließlich isolierte Zwölferringe auftreten würden. Durch die Anwesenheit der Si-Si-Bindung findet die Verknüpfung in die dritte Dimension statt (Abbildung 6.5 auf der vorherigen Seite).

Die Schweratome befinden sich in den Kavitäten zwischen den Zwölferringen. Es existieren sechs verschiedene Kationen-Lagen (Abbildung 6.6 auf der nächsten Seite). Nd1 ist sechsfach verzerrt oktaedrisch (2.45 Å), Nd2 ist neunfach (2.66 Å), Nd3 ist achtfach (2.69 Å), Nd4 ist neunfach (Nd4a: 2.77 Å, Nd4b: 2.75 Å), Nd5 ist sechsfach verzerrt oktaedrisch (2.42 Å) und Nd6 ist ebenfalls sechsfach verzerrt oktaedrisch (2.39 Å) von O,N umgeben (mittlere Abstände in Klammern).

Es liegt eine Unterbesetzung des Nd5 vor, die entsprechende kristallographische Lage ist nur zu ca. 25 % besetzt. Im Falle einer gleichzeitigen Anwesenheit von Nd5 und Si3 träte ein Abstand von 2.288(8) Å auf. Dies wird durch die Unterbesetzung von Nd5 vermieden. Die beobachtete starke Unterbesetzung von Nd5 wird nicht alleine durch Si3 erzwungen (Kristall 1 *s.o.f.*(Si3) = 0.522(3) und *s.o.f.*(Nd5) = 0.25). Sie könnte mit dem ebenfalls recht kurzen Abstand zu Nd3 (3.0855(13) Å) in Zusammenhang stehen.

Die Lage Nd5 zeigt weiterhin einen starken Einfluss auf die Besetzung der Position Nd4. Da bei Besetzung der Position Nd4a der Abstand zu Nd5 mit 2.732(4) Å ungewöhnlich kurz wäre, weicht Nd4 im Falle der Anwesenheit von Nd5 auf Position Nd4b aus. Der Abstand beträgt dann 3.259(3) Å, was den Erwartungen in Oxonitridosilicaten entspricht. Der Besetzungsfaktor von Nd5 korreliert bei freier Verfeinerung direkt mit dem Besetzungsfaktor von Nd4b.

Die Position Nd6 ist nur im Fall der Abwesenheit von Si3 und Si4 besetzt. Die Besetzungsfaktoren konvergieren bei freier Verfeinerung zu Werten, die sich zu 1 ergänzen. Es treten also zwei Grenzfälle der Struktur auf, wobei entweder Si3, Si4 oder Nd6 vorhanden ist (Abbildung 6.5 auf der vorherigen Seite). Beide Modelle treten bei Kristall 1 zu etwa gleichen Teilen nebeneinander auf.

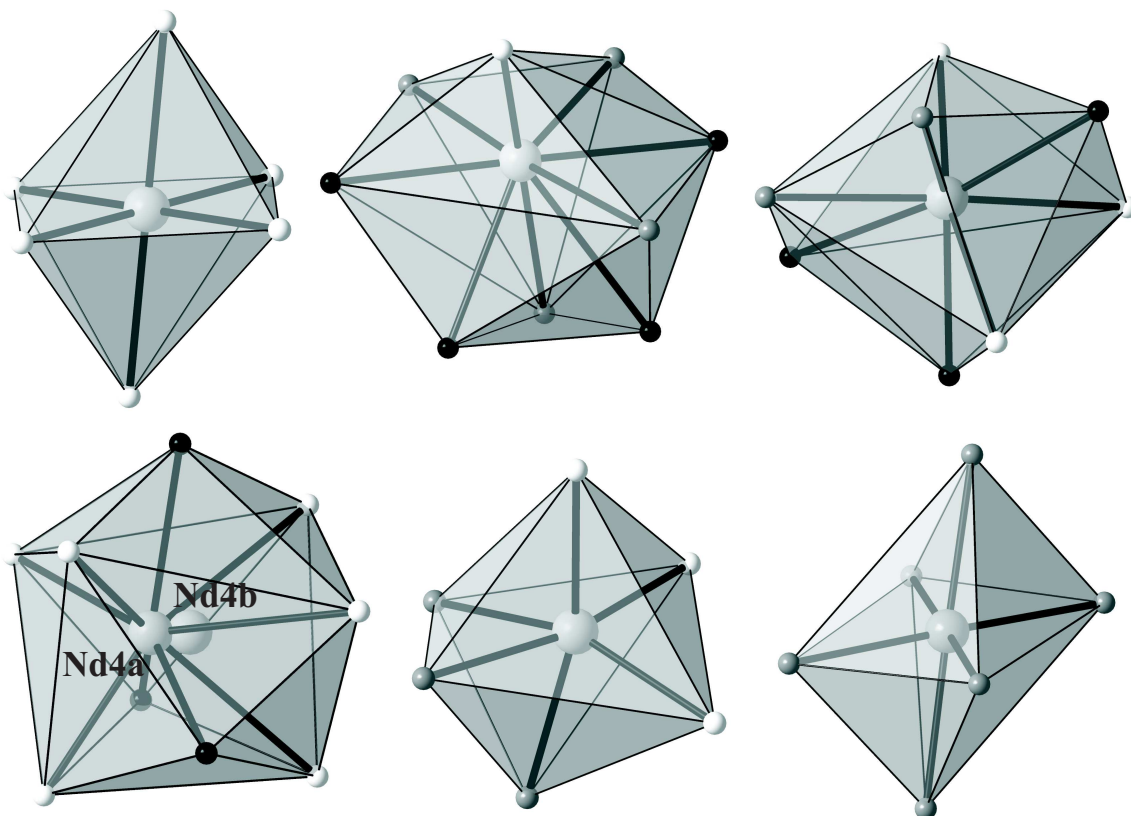


Abbildung 6.6: Umgebung der Kationen in $\text{Nd}_{62+x}[\text{Si}_{64-2x}\text{O}_{6+3x}\text{N}_{138-3x}]$. Von links oben nach rechts unten: Nd1, Nd2, Nd3, Nd4, Nd5, Nd6. Im Falle von Nd4 sind beide Splitpositionen eingezeichnet, die Bindungen zu den Liganden sind repräsentativ für Nd4a dargestellt. Nd5 ist nur zu 25% besetzt. Nd: hellgraue große Kugeln, $\text{N}^{[2]}$: schwarze Kugeln, $\text{N}^{[2]}/\text{O}, \text{N}^{[1]}$ (je nach Anwesenheit von Si3, Si4): graue Kugeln, $\text{O}, \text{N}^{[1]}$: weiße Kugeln.

Tabelle 6.4: Kristallographische Daten und Details der Einkristall-Strukturbestimmung für $\text{Nd}_{62+x}[\text{Si}_{64-2x}\text{O}_{6+3x}\text{N}_{138-3x}]$

	Kristall 1 ($x = 3.9$)	Kristall 2 ($x = 2.8$)
Diffraktometer		Stoe IPDS-I
Monochromator		Graphit
Strahlung		Mo-K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)
Temperatur / K		293(2)
Raumgruppe, Kristallsystem		$Pa\bar{3}$ (Nr. 205), kubisch
Formeleinheiten pro Elementarzelle		$Z = 1$
Modell A / Modell B	ca. 1 : 1	ca. 2 : 1
Zellparameter, a / \AA	15.3172(8)	15.3223(11)
Zellvolumen, V / \AA^3	3593.7(3)	3597.0(4)
Kristallgröße / mm^3	0.08 x 0.05 x 0.05	0.14 x 0.10 x 0.06
Kristallfarbe	hellblau	hellblau
Röntgenographische Dichte / g cm^{-3}	6.102	6.096
Messbereich / $^\circ$	$5.98 < 2\theta < 63.42$	$5.98 < 2\theta < 65.72$
Gemessene Reflexe	21052	44505
Unabhängige Reflexe	2003	2240
Beobachtete Reflexe	1246	1618
Verfeinerte Parameter	113	73
Restraints	1	1
R_{int}	0.1033	0.0974
$F(000)$	5800	5800
Extinktionskoeffizient, χ	-	0.000076(11)
Absorptionskorrektur		semi-empirisch, Multi-Scan
Absorptionskoeffizient / mm^{-1}	23.903	23.881
Min. / max. Transmission	0.213 / 0.279	0.188 / 0.396
Min. / max. Restelektronendichte / $\text{e} / \text{\AA}^3$	1.299 / -1.541	2.648 / -2.486
GooF	0.855	0.930
$R1$ [$I > 2\sigma(I)$]	0.0752 [0.0369]	0.0564 [0.0319]
$wR2$ [$I > 2\sigma(I)$]	0.0801 [0.0721]	0.0712 [0.0655]

Tabelle 6.5: Varianten der Einkristall-Strukturrechnung von $\text{Nd}_{62+x}[\text{Si}_{64-2x}\text{O}_{6+3x}\text{N}_{138-3x}]$. Hier kann die Wirkung unterschiedlicher Constraints und Restraints (= nicht-verfeinerte und verfeinerte Randbedingungen) nachvollzogen werden. Es wurde ein kristallchemisch sinnvolles Modell mit möglichst wenig freien Parametern für die abschließende Verfeinerung abgeleitet, um die Überbestimmung zu verbessern.

	Randbedingungen	Atom	<i>s.o.f.</i>	U_{eq}
I	$U(\text{Si3}) = U(\text{Si4})$	Nd4a	0.81(3)	0.023(2)
		Nd4b	0.19(2)	0.006(2)
		Nd5	0.245(5)	0.009(2)
		Nd6	0.484(6)	0.0195(6)
		Si3	0.57(2)	0.007(2)
		Si4	0.55(2)	0.007(2)
II	$U(\text{Si3}) = U(\text{Si4});$ $s.o.f.(\text{Nd4a}) + s.o.f.(\text{Nd4b}) = 1;$ $1/2 [s.o.f.(\text{Si3}) + s.o.f.(\text{Si4})] + s.o.f.(\text{Nd6}) = 1$	Nd4a	0.808(4)	0.0228(4)
		Nd4b	0.192(4)	0.0059(9)
		Nd5	0.245(5)	0.009(2)
		Nd6	0.479(3)	0.0191(5)
		Si3	0.531(9)	0.0044(8)
		Si4	0.512(9)	0.0044(8)
III	$U(\text{Si3}) = U(\text{Si4});$ $s.o.f.(\text{Nd4a}) + s.o.f.(\text{Nd4b}) = 1;$ $1/2 [s.o.f.(\text{Si3}) + s.o.f.(\text{Si4})] + s.o.f.(\text{Nd6}) = 1;$ $U(\text{Nd4a}) = U(\text{Nd4b})$	Nd4a	0.645(3)	0.0169(4)
		Nd4b	0.355(3)	0.0169(4)
		Nd5	0.244(5)	0.009(2)
		Nd6	0.478(3)	0.0191(5)
		Si3	0.528(9)	0.0044(8)
		Si4	0.516(9)	0.0044(8)
IV	$U(\text{Si3}) = U(\text{Si4});$ $s.o.f.(\text{Nd4a}) + s.o.f.(\text{Nd4b}) = 1;$ $s.o.f.(\text{Si3}) = s.o.f.(\text{Si4});$ $s.o.f.(\text{Si3},\text{Si4}) + s.o.f.(\text{Nd6}) = 1;$ $U(\text{Nd4a}) = U(\text{Nd4b});$	Nd4a	0.645(3)	0.0169(4)
		Nd4b	0.355(3)	0.0169(4)
		Nd5	0.244(5)	0.009(2)
		Nd6	0.478(3)	0.0191(5)
		Si3, Si4	0.522(3)	0.0045(8)

Tabelle 6.6: Atompositionen und isotrope Auslenkungsparameter von $\text{Nd}_{62+x}[\text{Si}_{64-2x}\text{O}_{6+3x}\text{N}_{138-3x}]$ aus der Einkristall-Strukturanalyse (Standardabweichungen in Klammern). U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des Tensors U_{ij} . * Si-Positionen, zwischen denen die Si-Si-Bindung vorliegt. ** aus den Verfeinerungen mit verschiedenen Varianten von Randbedingungen (Tabelle 6.5) abgeleitete Besetzungsfaktoren.

Atom	Wyck.	x	y	z	$s.o.f.$	U_{eq}
Nd1	4a	0	0	0	1	0.0180(2)
Nd2	24d	0.11619(3)	-0.38572(3)	0.10872(3)	1	0.01205(11)
Nd3	24d	0.12931(3)	0.36635(3)	0.35542(3)	1	0.01508(12)
Nd4a	8c	0.13900(7)	x	x	0.75**	0.0219(4)
Nd4b	8c	0.11908(16)	x	x	0.25**	0.0114(8)
Nd5	8c	0.24243(13)	x	x	0.25**	0.0112(6)
Nd6	8c	0.37196(7)	x	x	0.478(3)	0.0205(5)
Si1	24d	0.01278(16)	0.51281(16)	0.25386(14)	1	0.0069(4)
Si2	24d	0.23713(16)	0.49811(16)	0.23213(16)	1	0.0072(4)
Si3*	8c	0.3290(3)	x	x	0.522(3)	0.0059(8)
Si4*	8c	0.4155(3)	x	x	0.522(3)	0.0059(8)
N1 ^[2]	24d	0.0006(4)	0.2497(4)	0.3746(5)	1	0.0115(13)
N2 ^[2]	24d	0.3503(5)	0.4828(4)	0.4810(5)	1	0.0126(13)
N3 ^[2]	24d	0.1218(5)	0.2453(5)	0.0110(5)	1	0.0145(14)
N4 ^[2]	24d	0.2660(5)	0.3948(5)	0.2587(5)	1	0.0116(13)
(N,O)5 ^[1]	24d	0.0860(5)	0.2800(5)	0.2176(5)	0.63, 0.37	0.0153(13)
(N,O)6 ^[1]	24d	0.1546(5)	0.4747(5)	0.4649(5)	0.63, 0.37	0.0184(14)

Tabelle 6.7: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter (\AA^2) von $\text{Nd}_{62+x}[\text{Si}_{64-2x}\text{O}_{6+3x}\text{N}_{138-3x}]$ aus der Einkristall-Strukturanalyse (Standardabweichungen in Klammern). Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form $-2\pi^2[(ha^*)^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Nd1	0.0180(2)	U_{11}	U_{11}	0.0057(3)	U_{23}	U_{23}
Nd2	0.00941(18)	0.01082(19)	0.0159(2)	0.00373(15)	0.00235(16)	0.00117(15)
Nd3	0.0168(2)	0.0154(2)	0.0131(2)	0.00409(16)	-0.00374(16)	-0.00656(17)
Nd4a	0.0219(4)	U_{11}	U_{11}	0.0068(4)	U_{23}	U_{23}
Nd4b	0.0114(8)	U_{11}	U_{11}	-0.0001(9)	U_{23}	U_{23}
Nd5	0.0112(6)	U_{11}	U_{11}	-0.0008(6)	U_{23}	U_{23}
Nd6	0.0205(5)	U_{11}	U_{11}	-0.0022(4)	U_{23}	U_{23}
Si1	0.0067(10)	0.0064(9)	0.0075(10)	-0.0011(6)	-0.0002(7)	0.0011(8)
Si2	0.0058(9)	0.0095(10)	0.0064(9)	-0.0009(8)	-0.0007(8)	0.0004(8)
Si3	0.0059(8)	U_{11}	U_{11}	-0.0003(9)	U_{23}	U_{23}
Si4	0.0059(8)	U_{11}	U_{11}	-0.0003(9)	U_{23}	U_{23}
N1	0.012(3)	0.013(3)	0.010(3)	0.001(2)	0.001(3)	0.001(3)
N2	0.015(3)	0.010(3)	0.013(3)	0.007(2)	0.005(2)	0.005(2)
N3	0.004(3)	0.018(3)	0.021(4)	0.002(3)	-0.003(3)	0.000(2)
N4	0.009(3)	0.014(3)	0.012(3)	0.005(2)	0.003(2)	0.003(2)
(N,O)5	0.014(3)	0.017(3)	0.015(3)	-0.001(2)	0.000(3)	-0.001(2)
(N,O)6	0.011(3)	0.024(3)	0.020(3)	-0.002(3)	-0.007(3)	0.003(3)

Tabelle 6.8: Ausgewählte Atomabstände (Å) und Winkel (°) in der Struktur von $\text{Nd}_{62+x}[\text{Si}_{64-2x}\text{O}_{6+3x}\text{N}_{138-3x}]$ aus der Einkristall-Strukturanalyse (Standardabweichungen in Klammern).

Nd1 – (N,O)6 (6x)	2.448(7)	Nd3 – (N,O)6	2.382(7)
		Nd3 – (N,O)5	2.567(7)
Nd2 – (N,O)5	2.260(7)	Nd3 – N4	2.569(7)
Nd2 – N2	2.486(7)	Nd3 – N4	2.591(7)
Nd2 – N2	2.500(7)	Nd3 – N1	2.607(6)
Nd2 – N3	2.643(8)	Nd3 – N1	2.665(6)
Nd2 – N1	2.740(6)	Nd3 – (N,O)6	2.801(8)
Nd2 – N1	2.766(6)	Nd3 – N3	2.923(8)
Nd2 – N2	2.943(8)	Nd3 – Nd5	3.086(2)
Nd2 – N3	2.955(7)		
Nd4a – N3 (3x)	2.552(7)	Nd4b – N3 (3x)	2.535(7)
Nd4a – (N,O)5 (3x)	2.592(7)	Nd4b – (N,O)6 (3x)	2.805(8)
Nd4a – (N,O)6 (3x)	3.178(8)	Nd4b – (N,O)5 (3x)	2.922(8)
Nd4a – Nd4b	0.526(3)		
Nd4a – Nd5	2.732(4)	Nd4b – Nd5	3.259(3)
Nd5 – N4 (3x)	2.365(8)	Nd5 – Si3	2.288(8)
Nd5 – N5 (3x)	2.482(7)		
Nd6 – N4 (3x)	2.390(7)	Nd6 – Si3	1.135(7)
Nd6 – N2 (3x)	2.397(7)	Nd6 – Si4	1.149(7)
Si1 – (N,O)6	1.679(7)	Si2 – (N,O)5	1.676(8)
Si1 – N3	1.702(8)	Si2 – N4	1.686(8)
Si1 – N2	1.722(7)	Si2 – N3	1.715(8)
Si1 – N1	1.729(8)	Si2 – N1	1.726(8)
Si3 – N4 (3x)	1.754(7)	Si4 – N2 (3x)	1.745(7)
Si3 – Si4	2.285(9)		
(N,O)6 – Si1 – N2	123.6(4)	(N,O)5 – Si2 – N4	122.3(4)
(N,O)6 – Si1 – N3	110.2(4)	(N,O)5 – Si2 – N1	108.7(3)
(N,O)6 – Si1 – N1	109.1(3)	N3 – Si2 – N1	107.7(4)
N3 – Si1 – N1	108.5(4)	N4 – Si2 – N3	107.6(4)
N3 – Si1 – N2	103.0(4)	(N,O)5 – Si2 – N3	105.8(4)
N2 – Si1 – N1	101.5(3)	N4 – Si2 – N1	104.0(3)
N4 – Si3 – Si4 (3x)	109.8(3)	N2 – Si4 – Si3 (3x)	110.0(3)
N4 – Si3 – N4 (3x)	109.2(3)	N2 – Si4 – N2 (3x)	109.0(3)
Si1 – N1 – Si2	171.6(4)	Si1 – N3 – Si2	158.9(5)
Si1 – N2 – Si4	147.5(5)	Si2 – N4 – Si3	145.6(5)

6.2 $\text{Ce}_4[\text{Si}_5\text{ON}_{10}]$ — ein Gerüst–Oxonitridosilicat mit neuer Topologie

6.2.1 Synthese

Die Synthese von $\text{Ce}_4[\text{Si}_5\text{ON}_{10}]$ erfolgte im Hochfrequenzofen. Die Substanz fiel als Nebenprodukt bei Versuchen zur Optimierung der Synthese von $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$ an (Abschnitt 7.2.2 auf Seite 87). Bei sehr hohen Temperaturen (ca. 1900–2000 °C) entstand $\text{Ce}_4[\text{Si}_5\text{ON}_{10}]$ in Form vereinzelter dunkelroter stabförmiger Kristalle (Kantenlänge bis ca. 0.15 mm) neben der in Abschnitt 7.4 auf Seite 150 beschriebenen Phase, die als Hauptprodukt auftrat.

Es wurden folgende Ausgangsstoffe in einer Glove-Box (Argon–Atmosphäre) eingewogen und in einen Wolfram–Tiegel gefüllt: Ce (160 mg / 1.14 mmol, Chempur, 99.9 %, Späne), $\text{Si}(\text{NH})_2$ (116 mg / 2 mmol), CeCl_3 (200 mg / 0.81 mmol, Chempur, 99.9 %), CeO_2 (60 mg / 0.35 mmol, Chempur, 99.99 %) und CsCl (1000 mg / 6 mmol, Chempur, 99.99 %) als Flux. Der Tiegel wurde dann in das Reaktorsystem des HF–Ofens überführt und genau zentriert. Die Synthese erfolgte unter dynamischer N_2 –Atmosphäre (d.h. N_2 wurde automatisch bei Bedarf während der Reaktion nachgeführt). Die Probe wurde in 5 min auf 1200 °C und weiter in 2 h auf 1900 °C (1 h Haltephase) erwärmt. Dann wurde langsam innerhalb von 45 h auf 1200 °C abgekühlt und daraufhin der Ofen ausgeschaltet. Dadurch wurde die Probe in ca. 1 h auf Raumtemperatur abgeschreckt.

6.2.2 EDX–Analytik

Die Elementaranalyse von $\text{Ce}_4[\text{Si}_5\text{ON}_{10}]$ erfolgte mittels EDX–Analytik am bei der Röntgenstrukturbestimmung verwendeten Kristall. Der Kristall wurde mit Hilfe eines selbstklebenden Leitkohlenstoff–Pads auf einen Messingträger geklebt und mit Kohlenstoff bedampft. Bei der Untersuchung des Kristalles stellte sich heraus, dass es sich nicht um einen einzelnen Kristall (Abbildung 6.7), sondern um drei Kristall–Individuen handelte. Dennoch konnte aus dem vorliegenden Datensatz die Topologie eines neuen Strukturtyps verfeinert werden. Die EDX–Analysen bestätigten die Anwesenheit aller erwarteten Elemente und zeigen, dass in der Verbindung mehr Si als Ce vorliegt. Zusätzlich konnte belegt werden, dass kein Chlor in der Verbindung enthalten ist. Die Summenformel $\text{Ce}_4[\text{Si}_5\text{ON}_{10}]$, die aus der Einkristall–Strukturanalyse und Elektroneutralität der Verbindung abgeleitet werden kann, wird durch die EDX–Analysen gestützt.

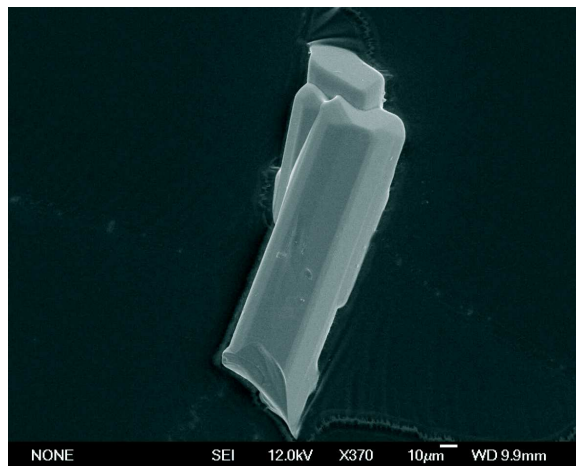


Abbildung 6.7: REM–Aufnahme des zur Einkristall–Strukturanalyse herangezogenen Kristalles von $\text{Ce}_4[\text{Si}_5\text{ON}_{10}]$.

6.2.3 Einkristallstruktur

Die Datensammlung für die Einkristall–Strukturanalyse erfolgte mit einem Stoe IPDS–I Diffraktometer (Mo– $K\alpha$ –Strahlung). Die Integration der Daten erfolgte mit der gerätespezifischen Software, wobei auffiel, dass drei Kristall–Individuen vorlagen. Es konnte jedoch keine Zwillingsintegration durchgeführt werden, da zu viele Reflexe überlappten. Deshalb wurde das größte Individuum ausgewählt und ein hkl –File erstellt, das alle zugehörigen Reflexe ohne Abzug der überlappenden Reflexe enthält. Aufgrund der beobachteten systematischen Auslöschungen bzw. der vorliegenden Reflexbedingungen $0k0$ mit $k = 2n + 1$ des monoklinen Gitters kamen die Raumgruppen $P2_1$ (Nr. 4) und $P2_1/m$ (Nr. 11) in Betracht. Die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden mit Hilfe des Programmes SHELXS [60]. Eine sinnvolle Verfeinerung gelang in der Raumgruppe $P2_1/m$ (Nr. 11). Die Verfeinerung erfolgte mit SHELXL [61] und gelang mit anisotropen thermischen Auslenkungsparametern für alle Ce– und Si–Atome. Die Leichtatome O,N wurden mit isotropen thermischen Auslenkungsparametern verfeinert. Ce besetzt in der vorliegenden Struktur 30 kristallographische Lagen (+ 4 Splitpositionen), Si besetzt 30 Lagen, N besetzt 56 Lagen (+ 3 Splitpositionen), (O,N) besetzt 20 Lagen. Die aufgespaltenen Schweratompositionen sind: Ce27: 71/39 %, Ce28: 61/39 %, Ce29: 64/36 % und Ce30: 52/48 %. Drei N–Positionen bildeten ebenfalls Splitpositionen. Diese Aufspaltungen führten zu sinnvollen Winkeln in allen $\text{Si}(\text{O,N})_4$ –Tetraedern der

Struktur. Das erhaltene Splitmodell wird im Folgenden kurz angesprochen. Die Verfeinerung konvergierte gegen die R -Werte $R1 = 0.0852 [0.1307]$, $wR2 = 0.2211 [0.2507]$ (Werte für $[I > 2\sigma(I)]$, Werte in eckigen Klammern für alle Reflexe). Für die Verfeinerung der Leichtatome O, N wurde ein Besetzungsmodell gewählt, das sich an *Paulings* Regeln orientiert [139]. Dies führte zur Besetzung aller verbrückenden Positionen mit N und zur gemischten Besetzung der terminalen Position mit O,N. Relevante kristallographische Daten finden sich in Tabelle 6.9 auf Seite 79. Die Positionen der Atome und die isotropen thermischen Auslenkungsparameter können den Tabellen 6.10, 6.11, 6.12 und 6.13 auf den Seiten 80, 81, 82 und 83 entnommen werden. Auf eine Angabe aller interatomaren Abstände und Winkel wird hier verzichtet. Die Abstände Ce–O,N liegen zwischen 2.39(6) und 2.93(4) Å, die Abstände Si–O,N zwischen 1.65(4) und 1.83(4) Å.

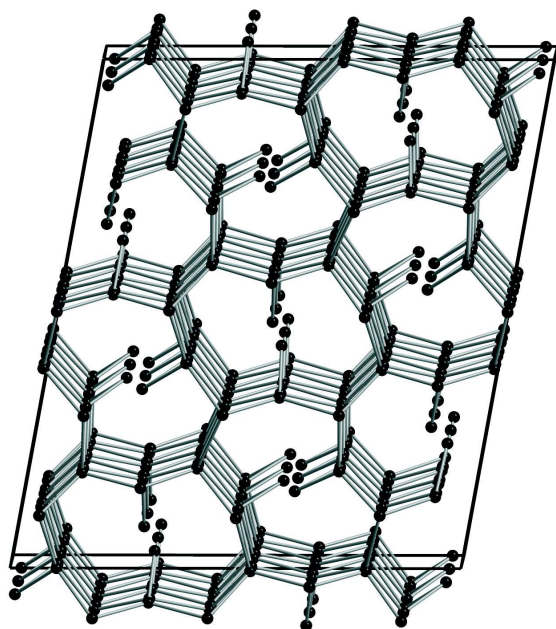


Abbildung 6.8: Topologie der Verbindung $Ce_4[Si_5ON_{10}]$. Gezeigt sind alle Si-Atome. Diese sind mit Strichen verbunden um die Verknüpfung zu verdeutlichen. Si: schwarze Kugeln. Blick entlang b .

Die Verbindung $Ce_4[Si_5ON_{10}]$ kristallisiert als dreidimensionale Raumnetzstruktur mit bisher unbekannter Topologie (Abbildung 6.8). Die Topologie der Verbindung kann durchaus mit derjenigen von Oxosilicaten verglichen werden, da auch hier nur terminale oder zweifach-verbrückende Leichtatome (O,N) vorliegen. Dennoch konnte die hier vorliegende Topologie bisher nicht bei Oxosilicaten vorgefunden werden. Dies könnte an den unterschiedlichen Ladungsverhältnissen durch den Einbau des formal gegenüber von Sauerstoff (O^{2-}) um eine negative Ladung höher negativ geladenen Stickstoffes (N^{3-}) in das Netzwerk liegen. Läge in der Verbindung $Ce_4[Si_5ON_{10}]$ anstatt O,N ausschließlich O vor, dann müssten Kationen mit der formalen Ladung $+\frac{1}{2}$ eingebaut werden. Dies erscheint schwierig. Die neue Topologie setzt sich aus Tetraedern vom Q^2 - und Q^4 -Typ im molaren Verhältnis 1:4 zusammen. Bei den Q^2 -Tetraedern handelt es sich formal um $SiON_3$ -Tetraeder mit zwei verbrückenden N-Lagen und zwei terminalen O,N-Lagen, die je zu 50 % mit O und N besetzt sind. Bei den Q^4 -Tetraedern handelt es sich um SiN_4 -Tetraeder. Das anionische Netzwerk von $Ce_4[Si_5ON_{10}]$ läßt sich gemäß der Formel ${}^3_{\infty}[(Si_5^{[4]}O_1^{[2]}N_1^{[2]}N_9^{[3]})^{12-}]$ beschreiben.

Die Verbindung $Ce_4[Si_5ON_{10}]$ kristallisiert als dreidimensionale Raumnetzstruktur mit bisher unbekannter Topologie (Abbildung 6.8). Die Topologie der Verbindung kann durchaus mit derjenigen von Oxosilicaten verglichen werden, da auch hier nur terminale oder zweifach-verbrückende Leichtatome (O,N) vorliegen. Dennoch konnte die hier vorliegende Topologie bisher nicht bei Oxosilicaten vorgefunden werden. Dies könnte an den unterschiedlichen Ladungsverhältnissen durch den Einbau des formal gegenüber von Sauerstoff (O^{2-}) um eine negative Ladung höher negativ geladenen Stickstoffes (N^{3-}) in das Netzwerk liegen. Läge in der Verbindung $Ce_4[Si_5ON_{10}]$ anstatt O,N ausschließlich O vor, dann müssten Kationen mit der formalen Ladung $+\frac{1}{2}$ eingebaut werden. Dies erscheint schwierig. Die neue Topologie setzt sich aus Tetraedern vom Q^2 - und Q^4 -Typ im molaren Verhältnis 1:4 zusammen. Bei den Q^2 -Tetraedern handelt es sich formal

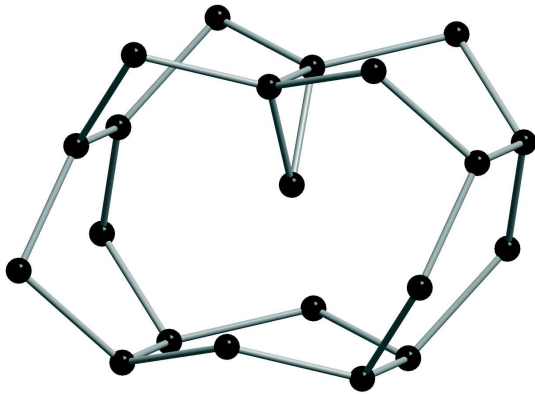


Abbildung 6.9: Topologische Darstellung eines Zehnringes aus fünf Sechseringen. Zusätzlich erkennt man einen Dreiring, der in das Innere des Zehnringes ragt. Si: schwarze Kugeln.

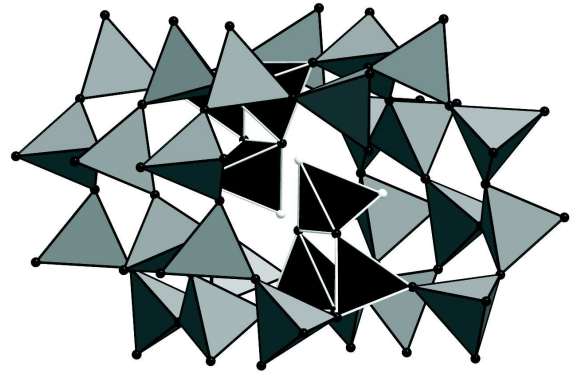


Abbildung 6.10: Ausschnitt aus dem anionischen Tetraeder-Netzwerk von $\text{Ce}_4[\text{Si}_5\text{ON}_{10}]$. Man erkennt zwei Zehnringe und zwei Dreiringe (schwarz dargestellt). Si: im Inneren der Tetraeder, N: schwarze Kugeln, O,N: weiße Kugeln.

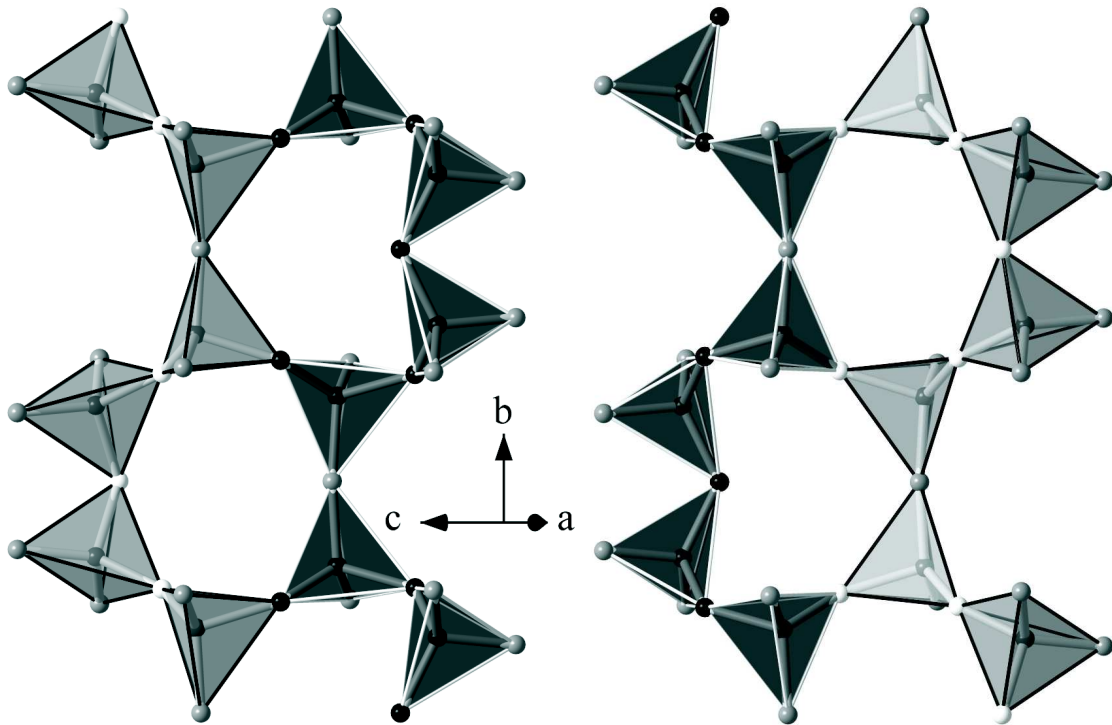


Abbildung 6.11: Zwei mögliche Varianten innerhalb der Kristallstruktur von $\text{Ce}_4[\text{Si}_5\text{ON}_{10}]$ (Ausschnitt). Schwarze Tetraeder mit Beteiligung von Splitpositionen A, graue Tetraeder mit Beteiligung von Splitpositionen B.

Es treten Dreier- und Sechseringe auf, wobei jeweils fünf Sechseringe Zehner-
ringe bilden (Abbildung 6.9 auf der vorherigen Seite). Das Kreisklassenspektrum der
Verbindung $Ce_4[Si_5ON_{10}]$, das die Häufigkeit der Ringgrößen $Si_n(O,N)_n$ angibt und so-
mit die Verknüpfung der $Si(O,N)_4$ -Tetraeder beschreibt, wurde für $n = 1,2,3\dots 10$ zu
 $\{-,0,19,0,0,77,75,18,0,412\}$ bestimmt. Entlang b erkennt man Kanäle aus Zehnerringen
(Abbildung 6.8 auf Seite 76), in die jeweils abwechselnd von zwei Seiten Dreier-
ringe (Abbildung 6.9 auf der vorherigen Seite und 6.10 auf der vorherigen Seite). Dadurch
bilden sich „Taschen“, in welchen sich die Ce-Atome befinden.

An einer Stelle der Struktur (Stränge in b -Richtung in der b,c -Ebene) kommt es
zu einer Splittung von drei N-Positionen (Abstand der teilbesetzten Splitpositionen
ca. 1 \AA), wodurch das Auftreten eines Si-N-Si-Bindungswinkels von 180° verhindert
wird [73]. Durch die Aufspaltung kommt es zur Ausbildung zweier gleichberechtigter
Strukturvarianten (Abbildung 6.11 auf der vorherigen Seite), wobei an dieser Stelle der
Struktur die Inversionssymmetrie durchbrochen wird.

Aufgrund der hohen Werte für $R1$ und $wR2$ der Röntgen-Strukturanalyse kann
nicht sicher davon ausgegangen werden, dass es sich beim hier vorgeschlagenen Struk-
turmodell um die exakte Beschreibung der vorliegenden Struktur handelt. Aufgrund
der vorgefundenen sinnvollen Abstände und Winkel zwischen den Atomen wird es als
wahrscheinlich angesehen, dass die Topologie des Tetraedernetzwerkes korrekt beschrie-
ben ist. Für eine genauere Verfeinerung, besonders der Leichtatom-Positionen und zur
Untermauerung und Konkretisierung des hier vorgeschlagenen Strukturmodells ist eine
Optimierung der Synthese und die Analyse weiterer Einkristalle nötig.

Tabelle 6.9: Kristallographische Daten und Details der Einkristall-Strukturbestimmung für $\text{Ce}_4[\text{Si}_5\text{ON}_{10}]$

Diffraktometer	Stoe IPDS-I
Monochromator	Graphit
Strahlung	Mo-K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)
Temperatur / K	293(2)
Raumgruppe	$P2_1/m$ (Nr. 11), monoklin
Zellparameter, a / \AA	22.499(5)
b / \AA	9.4736(19)
c / \AA	25.874(5)
β / $^\circ$	100.35(3)
Zellvolumen, V / \AA^3	5425.2(19)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	$Z = 20$
Kristallgröße / mm^3	0.14 x 0.04 x 0.03
Kristallfarbe	rot
Röntgenographische Dichte / g cm^{-3}	5.246
Messbereich / $^\circ$	$5.04 < 2\theta < 60.82$
Gemessene Reflexe	41292
Unabhängige Reflexe	17017
Beobachtete Reflexe	9919
Verfeinerte Parameter	729
R_{int}	0.0876
$F(000)$	7600
Absorptionskorrektur	semi-empirisch, Multi-Scan
Absorptionskoeffizient / mm^{-1}	17.024
Min. / max. Transmission	0.222 / 0.368
Min. / max. Restelektronendichte / e / \AA^3	10.619 / -5.193
GooF	0.976
$R1$ [$I > 2\sigma(I)$]	0.1307 [0.0852]
$wR2$ [$I > 2\sigma(I)$]	0.2507 [0.2211]

Tabelle 6.10: Atompositionen und isotrope Auslenkungsparameter der Ce-Atome von $\text{Ce}_4[\text{Si}_5\text{ON}_{10}]$ aus der Einkristall-Strukturanalyse (Standardabweichungen in Klammern).

Atom	Wyck.	x	y	z	$s.o.f.$	U_{eq}
Ce1	4 <i>f</i>	-0.14264(4)	0.02286(10)	0.46603(4)	1	0.01560(19)
Ce2	4 <i>f</i>	-0.21139(4)	0.03358(10)	0.10923(4)	1	0.01605(19)
Ce3	4 <i>f</i>	-0.06363(4)	0.52910(10)	0.93770(4)	1	0.0176(2)
Ce4	4 <i>f</i>	-0.27593(4)	0.52756(10)	0.34405(4)	1	0.01770(19)
Ce5	4 <i>f</i>	0.00979(4)	0.53560(10)	0.30169(4)	1	0.0179(2)
Ce6	4 <i>f</i>	-0.41235(4)	0.46841(10)	0.51553(4)	1	0.01663(19)
Ce7	2 <i>e</i>	-0.08016(6)	1/4	0.35414(6)	1	0.0172(3)
Ce8	2 <i>e</i>	-0.12374(6)	3/4	0.05782(6)	1	0.0157(3)
Ce9	2 <i>e</i>	-0.45440(6)	1/4	0.63600(5)	1	0.0162(3)
Ce10	2 <i>e</i>	-0.33062(6)	3/4	0.45953(6)	1	0.0169(3)
Ce11	2 <i>e</i>	-0.33229(6)	3/4	0.96306(6)	1	0.0177(3)
Ce12	2 <i>e</i>	-0.25647(6)	1/4	0.23550(6)	1	0.0180(3)
Ce13	2 <i>e</i>	-0.12182(7)	3/4	0.57598(7)	1	0.0251(3)
Ce14	2 <i>e</i>	-0.54225(6)	3/4	0.85213(6)	1	0.0187(3)
Ce15	4 <i>f</i>	-0.48184(4)	0.52476(10)	0.73933(4)	1	0.0183(2)
Ce16	4 <i>f</i>	-0.35093(4)	0.47794(10)	0.86363(4)	1	0.0177(2)
Ce17	4 <i>f</i>	-0.39007(4)	0.96615(10)	0.07445(4)	1	0.0200(2)
Ce18	4 <i>f</i>	0.18654(4)	0.03142(11)	0.29723(4)	1	0.0223(2)
Ce19	2 <i>e</i>	-0.28191(7)	1/4	0.75472(6)	1	0.0210(3)
Ce20	2 <i>e</i>	-0.58712(7)	3/4	0.62638(6)	1	0.0235(3)
Ce21	2 <i>e</i>	-0.07912(7)	1/4	0.82477(7)	1	0.0239(3)
Ce22	2 <i>e</i>	-0.20190(6)	3/4	0.84588(6)	1	0.0189(3)
Ce23	2 <i>e</i>	-0.45378(7)	1/4	0.97586(8)	1	0.0283(4)
Ce24	2 <i>e</i>	-0.37036(6)	3/4	0.21099(6)	1	0.0210(3)
Ce25	2 <i>e</i>	-0.13532(7)	3/4	0.21932(9)	1	0.0353(4)
Ce26	2 <i>e</i>	-0.01210(10)	3/4	0.45033(7)	1	0.0351(4)
Ce27a	2 <i>e</i>	-0.18178(12)	1/4	0.94718(10)	0.707(10)	0.0183(7)
Ce27b	2 <i>e</i>	-0.2005(3)	1/4	0.9548(3)	0.293(10)	0.0183(7)
Ce28a	2 <i>e</i>	-0.34156(12)	3/4	0.61425(12)	0.614(8)	0.0221(7)
Ce28b	2 <i>e</i>	-0.3333(2)	3/4	0.6403(2)	0.396(8)	0.0221(7)
Ce29a	2 <i>e</i>	-0.04833(11)	1/4	0.15907(13)	0.641(7)	0.0305(7)
Ce29b	2 <i>e</i>	-0.0304(2)	1/4	0.1960(2)	0.369(7)	0.0305(7)
Ce30a	2 <i>e</i>	-0.23195(13)	1/4	0.60050(13)	0.517(6)	0.0233(5)
Ce30b	2 <i>e</i>	-0.25590(14)	1/4	0.56428(14)	0.483(6)	0.0233(5)

Tabelle 6.11: Atompositionen und isotrope Auslenkungsparameter der Si-Atome von Ce₄[Si₅ON₁₀] aus der Einkristall-Strukturanalyse (Standardabweichungen in Klammern).

Atom	Wyck.	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>s.o.f.</i>	<i>U_{eq}</i>
Si1	4 <i>f</i>	-0.1068(2)	0.0868(5)	0.04963(18)	1	0.0140(8)
Si2	4 <i>f</i>	-0.32449(19)	0.0880(4)	0.98205(17)	1	0.0122(8)
Si3	4 <i>f</i>	-0.31126(18)	0.0877(4)	0.45209(17)	1	0.0118(8)
Si4	2 <i>e</i>	-0.2830(3)	3/4	0.1147(3)	1	0.0135(11)
Si5	4 <i>f</i>	0.0035(2)	0.0665(5)	0.44237(19)	1	0.0146(8)
Si6	4 <i>f</i>	-0.1216(2)	0.0866(5)	0.58716(19)	1	0.0163(8)
Si7	4 <i>f</i>	-0.46811(19)	0.5835(4)	0.61502(18)	1	0.0133(8)
Si8	4 <i>f</i>	-0.1051(2)	-0.0848(5)	0.3529(2)	1	0.0186(9)
Si9	4 <i>f</i>	-0.20647(19)	0.5712(4)	0.95516(18)	1	0.0121(8)
Si10	4 <i>f</i>	-0.41323(19)	0.5725(4)	0.35529(18)	1	0.0127(8)
Si11	2 <i>e</i>	-0.4847(3)	3/4	0.5168(3)	1	0.0142(11)
Si12	2 <i>e</i>	-0.2237(3)	1/4	0.3975(3)	1	0.0136(11)
Si13	2 <i>e</i>	-0.0248(3)	1/4	0.9941(3)	1	0.0158(12)
Si14	4 <i>f</i>	-0.32850(19)	0.0694(4)	0.64574(17)	1	0.0120(8)
Si15	2 <i>e</i>	-0.3173(3)	1/4	0.0796(3)	1	0.0149(12)
Si16	4 <i>f</i>	-0.46231(18)	0.5739(5)	0.95557(18)	1	0.0127(8)
Si17	4 <i>f</i>	-0.2519(2)	0.9291(5)	0.56009(19)	1	0.0156(8)
Si18	2 <i>e</i>	0.0772(3)	1/4	0.2913(3)	1	0.0141(12)
Si19	2 <i>e</i>	-0.1838(3)	3/4	0.4066(3)	1	0.0166(12)
Si20	4 <i>f</i>	-0.2607(2)	0.5830(5)	0.21145(18)	1	0.0145(8)
Si21	4 <i>f</i>	-0.3782(2)	0.0753(5)	0.24590(18)	1	0.0141(8)
Si22	4 <i>f</i>	-0.1974(2)	0.0672(4)	0.84255(19)	1	0.0143(8)
Si23	4 <i>f</i>	-0.51544(19)	0.0880(5)	0.84727(18)	1	0.0137(8)
Si24	2 <i>e</i>	-0.3965(3)	3/4	0.8029(3)	1	0.0162(12)
Si25	4 <i>f</i>	-0.0470(2)	0.9298(5)	0.15682(18)	1	0.0151(8)
Si26	4 <i>f</i>	-0.0823(2)	0.5861(5)	0.80974(18)	1	0.0153(8)
Si27	2 <i>e</i>	0.1206(3)	3/4	0.3107(3)	1	0.0228(15)
Si28	4 <i>f</i>	0.30571(19)	0.0883(5)	0.24023(19)	1	0.0154(8)
Si29	2 <i>e</i>	-0.4262(3)	1/4	0.7951(3)	1	0.0147(12)
Si30	4 <i>f</i>	-0.1247(2)	0.4279(5)	0.2379(2)	1	0.0171(9)

Tabelle 6.12: Atompositionen und isotrope Auslenkungsparameter der O,N-Atome (Teil 1) von $\text{Ce}_4[\text{Si}_5\text{ON}_{10}]$ aus der Einkristall-Strukturanalyse (Standardabweichungen in Klammern).

Atom	Wyck.	x	y	z	$s.o.f.$	U_{iso}
N1	2e	-0.6560(8)	$3/4$	0.5361(7)	1	0.010(3)
N2	4f	-0.3012(6)	0.4020(15)	0.0476(6)	1	0.017(3)
N3	4f	-0.5002(7)	0.5977(16)	0.5495(6)	1	0.021(3)
N4	2e	0.0048(9)	$1/4$	0.4472(8)	1	0.016(4)
N5	2e	-0.1410(12)	$1/4$	0.0563(11)	1	0.033(5)
N6	4f	-0.1734(6)	0.5972(14)	0.3728(6)	1	0.016(3)
N7	2e	-0.2004(9)	$1/4$	0.8458(8)	1	0.017(4)
N8	4f	-0.2465(6)	0.1024(15)	0.4261(6)	1	0.017(3)
N9	4f	-0.3033(6)	0.5090(15)	0.5074(6)	1	0.018(3)
N10	4f	-0.4937(7)	0.0259(16)	0.1026(6)	1	0.022(3)
N11	4f	-0.0400(7)	0.4012(16)	0.0256(6)	1	0.020(3)
N12	4f	-0.4518(6)	0.1038(15)	0.8227(6)	1	0.019(3)
N13	4f	-0.1585(7)	0.9828(16)	0.0101(6)	1	0.022(3)
N14	4f	0.3016(6)	-0.0253(15)	0.2897(6)	1	0.017(3)
N15	2e	-0.2457(9)	$3/4$	0.2380(8)	1	0.017(4)
N16	4f	-0.5118(7)	0.4719(15)	0.6440(6)	1	0.019(3)
N17	4f	-0.0239(7)	0.4973(16)	0.8483(6)	1	0.020(3)
N18	4f	-0.3667(7)	0.5080(16)	0.4106(6)	1	0.021(3)
N19	4f	-0.3781(6)	0.5986(15)	0.7731(6)	1	0.018(3)
N20	4f	-0.0979(7)	0.4977(18)	0.1087(7)	1	0.026(3)
N21	4f	-0.2765(8)	0.9924(19)	0.9513(7)	1	0.030(4)
N22	2e	-0.4568(9)	$3/4$	0.1316(9)	1	0.020(4)
N23	4f	-0.1745(7)	-0.0015(16)	0.9035(6)	1	0.022(3)
N24	2e	-0.2717(9)	$3/4$	0.7494(8)	1	0.018(4)
N25	4f	-0.3057(6)	0.4973(15)	0.2475(6)	1	0.017(3)
N26	4f	-0.3970(6)	0.9869(15)	0.6192(6)	1	0.017(3)
N27	4f	-0.1816(8)	-0.0147(19)	0.5567(7)	1	0.029(4)
N28	4f	-0.5702(7)	0.0175(16)	0.7991(6)	1	0.021(3)
N29	4f	-0.0563(11)	-0.004(3)	0.4029(11)	1	0.054(6)
N30	2e	-0.3350(10)	$1/4$	0.6378(9)	1	0.024(4)
N31	4f	-0.0678(6)	0.5144(15)	0.2146(6)	1	0.018(3)
N32	4f	-0.1958(6)	0.4971(15)	0.2084(6)	1	0.018(3)
N33	2e	-0.2126(10)	$3/4$	0.9474(9)	1	0.021(4)
N34	2e	-0.0759(13)	$3/4$	0.3353(12)	1	0.036(6)
N35	4f	0.2712(8)	0.4997(18)	0.3845(7)	1	0.027(3)
N36	4f	-0.2660(6)	0.5089(13)	0.8172(5)	1	0.012(2)
N37	4f	-0.3913(7)	0.9979(17)	0.9686(6)	1	0.023(3)
N38	4f	0.0712(6)	0.3956(15)	0.2533(6)	1	0.019(3)
N39	2e	-0.0862(11)	$3/4$	0.8416(10)	1	0.026(5)
N40	2e	-0.3397(12)	$1/4$	0.9538(11)	1	0.033(5)
N41A	4f	-0.0602(13)	-0.019(3)	0.5959(12)	0.5	0.017(4)
N41B	4f	-0.0705(12)	0.019(3)	0.5560(12)	0.5	0.017(4)
N42	4f	-0.3011(6)	0.8963(15)	0.1481(6)	1	0.017(3)
N43	2e	-0.0522(10)	$3/4$	0.1519(9)	1	0.021(4)

Tabelle 6.13: Atompositionen und isotrope Auslenkungsparameter der O,N-Atome (Teil 2) von Ce₄[Si₅ON₁₀] aus der Einkristall-Strukturanalyse (Standardabweichungen in Klammern).

Atom	Wyck.	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>s.o.f.</i>	<i>U_{iso}</i>
N44	2 <i>e</i>	-0.6271(9)	3/4	0.7694(9)	1	0.019(4)
N45	2 <i>e</i>	-0.4632(9)	3/4	0.6444(9)	1	0.020(4)
N46	4 <i>f</i>	0.1215(9)	-0.103(2)	0.3478(8)	1	0.038(4)
N47	2 <i>e</i>	-0.4001(11)	3/4	0.3477(10)	1	0.027(5)
N48	4 <i>f</i>	-0.1052(7)	0.0344(17)	0.3025(7)	1	0.024(3)
N49	4 <i>f</i>	0.1473(7)	0.5109(15)	0.1943(6)	1	0.019(3)
N50	2 <i>e</i>	-0.4570(11)	3/4	0.9693(10)	1	0.026(5)
N51	4 <i>f</i>	-0.3971(6)	0.4533(15)	0.3064(6)	1	0.018(3)
N52	2 <i>e</i>	-0.1219(12)	1/4	0.2217(11)	1	0.034(6)
N53	2 <i>e</i>	1/2	0	0	1	0.022(4)
N54A	2 <i>e</i>	-0.1070(19)	1/4	0.5617(18)	0.5	0.020(6)
N54B	2 <i>e</i>	-0.1498(19)	1/4	0.5534(18)	0.5	0.020(6)
N55	2 <i>e</i>	-0.2596(12)	3/4	0.5629(11)	1	0.032(5)
N56H	4 <i>f</i>	0.0268(11)	-0.010(3)	0.5005(11)	0.5	0.013(5)
(N,O)1	2 <i>e</i>	-0.2658(8)	1/4	0.1348(7)	0.5, 0.5	0.013(3)
(N,O)2	2 <i>e</i>	-0.2591(9)	3/4	0.4013(8)	0.5, 0.5	0.020(4)
(N,O)3	2 <i>e</i>	-0.4639(9)	1/4	0.5375(8)	0.5, 0.5	0.020(4)
(N,O)4	2 <i>e</i>	-0.3522(8)	1/4	0.8156(7)	0.5, 0.5	0.017(3)
(N,O)5	2 <i>e</i>	-0.1499(8)	1/4	0.4175(7)	0.5, 0.5	0.015(3)
(N,O)6	2 <i>e</i>	0.0555(8)	3/4	0.2659(8)	0.5, 0.5	0.020(4)
(N,O)7	2 <i>e</i>	-0.1461(8)	3/4	0.6676(8)	0.5, 0.5	0.017(3)
(N,O)8	2 <i>e</i>	-0.3343(10)	3/4	0.0580(9)	0.5, 0.5	0.028(4)
(N,O)9	2 <i>e</i>	0.0187(10)	1/4	0.3249(9)	0.5, 0.5	0.027(4)
(N,O)10	2 <i>e</i>	-0.1393(12)	3/4	0.4695(11)	0.5, 0.5	0.039(6)
(N,O)11	2 <i>e</i>	-0.0662(10)	1/4	0.9309(10)	0.5, 0.5	0.030(5)
(N,O)12	2 <i>e</i>	0.1844(12)	3/4	0.2825(11)	0.5, 0.5	0.039(6)
(N,O)13	2 <i>e</i>	-0.2452(9)	1/4	0.3298(8)	0.5, 0.5	0.023(4)
(N,O)14	2 <i>e</i>	-0.4436(8)	1/4	0.7297(7)	0.5, 0.5	0.017(3)
(N,O)15	2 <i>e</i>	-0.3924(11)	1/4	0.0787(10)	0.5, 0.5	0.032(5)
(N,O)16	2 <i>e</i>	-0.2083(11)	3/4	0.1095(11)	0.5, 0.5	0.038(6)
(N,O)17	2 <i>e</i>	-0.4743(10)	3/4	0.7895(9)	0.5, 0.5	0.027(4)
(N,O)18	2 <i>e</i>	-0.3648(11)	3/4	0.8698(10)	0.5, 0.5	0.037(5)
(N,O)19	2 <i>e</i>	-0.4097(14)	3/4	0.5127(12)	0.5, 0.5	0.048(7)
(N,O)20	2 <i>e</i>	0.0507(8)	1/4	0.0024(7)	0.5, 0.5	0.017(3)

Kapitel 7

Nitridosilicathalogenide — eine neue Substanzklasse

7.1 Einführung

Auf dem Gebiet der silicatverwandten nitridischen Verbindungen waren bisher keine halogenidhaltigen Substanzen bekannt. Bei den strukturell verwandten Oxosilicaten ist dies anders. Hier wurden sowohl einige natürlich vorkommende als auch synthetische, halogenidhaltige Verbindungen charakterisiert. Gegenüber den halogenidfreien Oxosilicaten ist jedoch die Anzahl an fluor-, chlor- oder sogar bromhaltigen Verbindungen und Strukturtypen sehr gering. In der Natur findet man als chlorhaltige Minerale z.B. die Gerüstsilicate Sodalith, Kankrinith und Scapolith. Hierbei ist Sodalith ein sehr bekannter [140] und eingehend untersuchter Vertreter [141]. Sodalith $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{Cl}_2$ kristallisiert kubisch ($P\bar{4}3n$) und enthält Chlorid in Form von $[\text{Na}_4\text{Cl}]^{3+}$ -Ionen im Inneren der β -Käfige des $(\text{Si},\text{Al})\text{O}_4$ -Tetraedernetzwerkes. Als Beispiele für fluoridhaltige silicatische Minerale seien hier Chondroit $\text{Mg}_5[\text{SiO}_4]_2(\text{OH},\text{F})_2$, Topas $\text{Al}_2[\text{SiO}_4](\text{OH},\text{F})_2$ und Apatit $\text{Na}_5[\text{SiO}_4]_3(\text{O},\text{F})$ genannt.

Im Bereich der synthetischen halogenidhaltigen Oxosilicate sind besonders die seltenerdhaltigen Verbindungen vornehmlich durch *Schleid* in erheblichem Ausmaß charakterisiert worden. Chloridhaltige Verbindungen sind hier $\text{Ln}_3\text{Cl}[\text{SiO}_4]_2$ im A- und B-Typ mit $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ [142], Nd [143] (A-Typ) und $\text{Ln} = \text{Y}$ [144], Nd [143], Sm [145], $\text{Gd} - \text{Yb}$ [146] (B-Typ), $\text{Ln}_3\text{Cl}_3[\text{Si}_2\text{O}_7]$ mit $\text{Ln} = \text{La}$ [147], Pr [148], $\text{Ln}_3\text{Cl}_5[\text{SiO}_4]$ im A- und B-Typ mit $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$ [149], Pr, Nd [150] (A-Typ) und $\text{Ln} = \text{Tb}$ [151] (B-Typ), $\text{Ln}_6\text{Cl}_{10}[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$ mit $\text{Ln} = \text{Y}$ [144], $\text{Sm}, \text{Gd} - \text{Dy}$. Auch durch *Blasse* wurden synthetische Oxosilicatchloride beschrieben z.B. $\text{Eu}_8\text{Cl}_8[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$ und $\text{Eu}_5[\text{SiO}_4]\text{Cl}_6$ [152]. Für die isotype Verbindung $\text{Ba}_5[\text{SiO}_4]\text{Cl}_6$ [153], wurde zusätzlich das isotype Silicatlithiumbromid [154] beschrieben.

Auf dem Gebiet der fluoridhaltigen, synthetischen Oxosilicate wurde, ebenfalls vornehmlich durch *Schleid*, eine Vielzahl von Verbindungen charakterisiert. Es seien hier $\text{Eu}_5\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ (Apatit-Struktur) [155], $\text{Ln}_3\text{F}[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$ mit $\text{Ln} = \text{Y}$ [156], $\text{Dy} - \text{Er}$ [157], $\text{Er}_4\text{F}_2[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4]$ [158] und $\text{La}_3\text{F}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$ [159] genannt. Zusätzlich wurden auch die

optischen Eigenschaften der Ce^{3+} -dotierten Verbindung $\text{La}_3\text{F}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]:\text{Ce}^{3+}$ [160] dokumentiert. Mit dem von *Massa* untersuchten $\text{CuAl}_2\text{F}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ [161] konnte eine strukturverwandte Verbindung zu Topas beschrieben werden.

Aufgrund der strukturellen Verwandtschaft der Oxosilicate mit den Nitridosilicaten lag die Vermutung nahe, dass auch auf dem Gebiet der silicatverwandten nitridischen Verbindungen halogenhaltige Phasen zugänglich sein sollten. Im Zuge dieser Arbeit konnten halogenidhaltige Substitutionsvarianten von $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_6]\text{O}$ [119] und jeweils vier substitutionsverwandte Verbindungen, die in zwei verschiedenen neuen Strukturtypen kristallisieren, synthetisiert und charakterisiert werden.

7.2 $Ln_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$ mit $Ln = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ und $x \approx 0.2$ — Oxonitridosilicatchloride mit hyperbolisch gewellter Schicht

7.2.1 Substitutionsverwandschaft der Verbindungen

Die im Folgenden beschriebenen Verbindungen kristallisieren isotyp als Substitutionsvarianten von $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_6]\text{O}$ [119] und repräsentieren die ersten halogenidhaltigen nitridischen Silicatverbindungen. Zusätzlich demonstrieren sie die weitreichenden Substitutionsmöglichkeiten in dieser Substanzklasse. Es ist im vorliegenden System sowohl Kationen- als auch Anionen-Substitution möglich. Dadurch können Substitutionsvarianten mit $Ln = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ dargestellt werden. Durch den Einbau von Chlor kommt es zu einer konzertierten Substitution von O durch Cl sowie von O durch N (im Tetraedernetzwerk). Der Strukturtyp bleibt dabei erhalten.

7.2.2 Synthese

Die Synthese von $Ln_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$ mit $Ln = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ erfolgte im Hochfrequenzofen. Als typische Gemenge wurden folgende Ausgangsstoffe in einer Glove-Box (Argon-Atmosphäre) eingewogen und in einen Wolfram-Tiegel gefüllt: $Ln = \text{Ce}$: Ce (160 mg / 1.14 mmol, Goodfellow, 99.9 %, Pulver), $\text{Si}(\text{NH})_2$ (116 mg / 2 mmol), CeCl_3 (200 mg / 0.81 mmol, Chempur, 99.9 %), CeO_2 (60 mg / 0.35 mmol, Chempur, 99.99 %) und CsCl (1000 mg / 6 mmol, Chempur, 99.99 %) als Flux; $Ln = \text{Pr}$: Pr (160 mg / 1.14 mmol, Chempur, 99.9 %, Späne), $\text{Si}(\text{NH})_2$ (116 mg, 2 mmol), PrCl_3 (200 mg / 0.81 mmol, Chempur, 99.9 %), PrO_2 (60 mg / 0.35 mmol, Auer-Remy, 99.9 %) und CsCl (1000 mg / 6 mmol, Chempur, 99.99 %); $Ln = \text{Nd}$: Nd (160 mg / 1.11 mmol, Chempur, 99.99 %, Späne), $\text{Si}(\text{NH})_2$ (116 mg / 2 mmol), NdCl_3 (200 mg / 0.80 mmol, Chempur, 99.9 %), Nd_2O_3 (80 mg / 0.24 mmol) und CsCl (1000 mg / 6 mmol, Chempur, 99.99 %).

Der Tiegel wurde in das Reaktorsystem des HF-Ofens überführt und genau zentriert. Die Synthese erfolgte unter dynamischer N_2 -Atmosphäre (d.h. N_2 wurde automatisch bei Bedarf während der Reaktion nachgeführt). Die Proben wurden in 5 min auf 1100 °C und weiter in 2 h auf 1850 °C (1 h Haltephase) erwärmt. Dann wurde langsam innerhalb von 45 h auf 1100 °C abgekühlt und daraufhin der Ofen ausgeschaltet. Dadurch wurden die Proben in ca. 1 h auf Raumtemperatur abgeschreckt.

Auf diese Weise konnten recht große Einkristalle (kugelige Gestalt: Durchmesser ca. 0.2 mm; Stäbe: Länge bis zu 3 mm) erhalten werden. Sie zeigten je nach Seltenerd-Element typische Farben, die Ce-Verbindung war orange, die Pr-Verbindung hellgrün und die Nd-Verbindung lila (Abbildung 7.1 auf der nächsten Seite). Zusätzlich zu $Ln_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$ mit $Ln = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ traten jeweils Nebenprodukte auf, die jedoch aufgrund unterschiedlichen Aussehens mit Hilfe einer Pinzette und einem Lichtmikroskop abgetrennt werden konnten. Meist handelte es sich bei den Nebenprodukten um $Ln_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ [74, 77, 95] und Melilith-Phasen [162–165], es traten aber auch amorphe



Abbildung 7.1: Kristalle von $Ln_4[Si_4O_{3+x}N_{7-x}]Cl_{1-x}O_x$ mit $Ln = Ce$ (links), Pr (mitte), Nd (rechts); Maßstab: der schwarze Pfeil misst ca. 0,45 mm.

Nebenprodukte auf. Die Art und Menge der Nebenprodukte hing stark von der Temperaturführung und der Zusammensetzung des Eduktgemenges ab. Die Entstehung der Nebenprodukte ließ sich trotz Optimierung der Synthese nicht vollständig unterdrücken.

7.2.3 Einkristallstruktur

Die Verbindungen $Ln_4[Si_4O_{3+x}N_{7-x}]Cl_{1-x}O_x$ mit $Ln = Ce, Pr, Nd$ repräsentieren die ersten halogenidhaltigen nitridischen Silicatverbindungen und kristallisieren isotyp zu $Ce_4[Si_4O_4N_6]O$ [119].

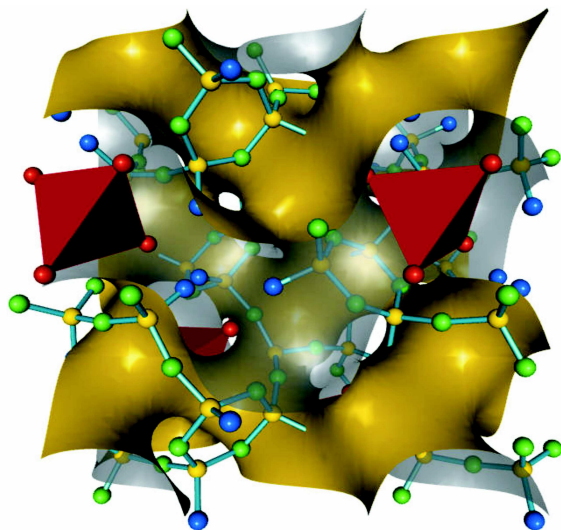


Abbildung 7.2: Hyperbolisch gewellte Schichtstruktur von $Ce_4[Si_4O_4N_6]O$ mit der periodischen Knotenfläche $PNS FX_{xxx}$ [119], Blick entlang $[100]$, Si: gelbe Kugeln, N: grüne Kugeln, O: blaue Kugeln, Cer-Atome sind als Ecken der roten Tetraeder abgebildet.

Die Struktur zeigt kubische Symmetrie, ist aber dennoch eine Schichtstruktur. Es liegt der für Schichtstrukturen typische Verknüpfungsgrad $\kappa = \frac{T}{X} = 2 : 5 = 0,4$ vor. Dies deutet auf einen Aufbau aus Q^3 -Tetraedern hin, der auch tatsächlich in der Struktur vorliegt. Der vermeintliche Widerspruch „kubische Symmetrie \leftrightarrow Schicht“ lässt sich durch die Existenz einer hyperbolisch gewellten Schicht auflösen. Diese Schicht besteht aus Dreier-Ringen (Ringen aus drei Tetraedern), die eckenverknüpft an jedem ihrer drei Tetraeder über ein weiteres Tetraeder mit je zwei (insgesamt sechs) weiteren Dreier-Ringen verknüpft sind (Abbildung 7.3 auf der nächsten Seite). Eine periodische Knotenfläche $PNS FX_{xxx}$, die die hyperbolische Form der Schicht bestätigt, ließ sich anpassen (Abbildung 7.2). Die $[Si_4O_4N_6]^{10-}$ -Schicht umschließt dabei komplexe Kationen aus vier Cer-Atomen und einem O-Atom $[OCe_4]^{10+}$. Solche komplexe

nen $[OM_4]^{n+}$ -Ionen kommen in vielen Verbindungen [166] vor. In den hier beschriebenen neuen Verbindungen tritt ein partieller Austausch des Sauerstoffes in den komplexen Kationen durch Chlor auf, was zur Existenz von $[Cl_{1-x}O_xLn_4]^{(11-x)+-}$ -Ionen führt. In den komplexen Kationen tritt eine Splitlage ($Ln2/Ln3$) sowohl bei $Ln_4[Si_4O_{3+x}N_{7-x}]Cl_{1-x}O_x$ mit $Ln = Ce, Pr, Nd$ als auch bei $Ce_4[Si_4O_4N_6]O$ auf (hier konnte die Splitlage durch DFT-Rechnungen bestätigt werden [167]). Tetraedrisch koordiniertes Chlor wurde bisher nur in Sodalith $[Na_4Cl]^{3+}$, in binären und ternären Metallchloriden wie z.B. $NdCl_2$ [168] oder $Sr_9Nd_5Cl_7$ [169] gefunden bzw. in der Verbindung $Pr_7S_6Cl_9$ [170] aus Elektroneutralitätsgründen postuliert.

Die Datensammlung für die Einkristall-Strukturanalysen erfolgte mit einem Stoe Stadi 4 Vier-Kreis-Diffraktometer (Mo- $K\alpha$ -Strahlung). Es erfolgte eine Korrektur der Daten aufgrund des Intensitätsverlustes der Röntgenröhre (Ce: 12.5 %, Pr: 8.0 %, Nd: 5.1 %) mit der mitgelieferten Software StoeXRed. Aufgrund der beobachteten systematischen Auslöschungen bzw. der vorliegenden Reflexbedingung $00l$ mit $l = 2n$, des kubischen Gitters wurde die Raumgruppe $P2_13$ (Nr. 198) bestimmt. Die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden mit Hilfe des Programmes SHELXS [60]. Die Verfeinerung erfolgte mit SHELXL [61] und gelang mit anisotropen thermischen Auslenkungsparametern für alle Atome (Ausnahme: Ce2 Splitposition). Die Besetzungsfaktoren der Splitpositionen der Schweratome ($Ln2/Ln3$) und die Mischbesetzung der Cl,O2-Position wurden unter der Bedingung der vollständigen Besetzung der jeweiligen Lage frei verfeinert. Hinweise auf Unterbesetzung der Schweratomlagen konnten nicht gefunden werden. Für die Besetzungsfaktoren der gemischten

O3,N3a-Position (die Mischbesetzung gerade dieser Lage resultiert aus den Neutronenbeugungsdaten; Abschnitt 7.2.4 auf Seite 95) wurden Beschränkungen abhängig von der Besetzung der Cl,O2-Lage eingeführt, die die Elektroneutralität der Verbindungen garantierten. Die Benennung der Lagen wurde analog der Publikation über die Verbindung $Ce_4[Si_4O_4N_6]O$ durchgeführt [119]. Relevante kristallographische Daten finden sich in Tabelle 7.1 auf Seite 91. Die Positionen der Atome können Tabelle 7.2 auf Seite 92, die thermischen Auslenkungsparameter Tabelle 7.3 auf Seite 93 entnom-

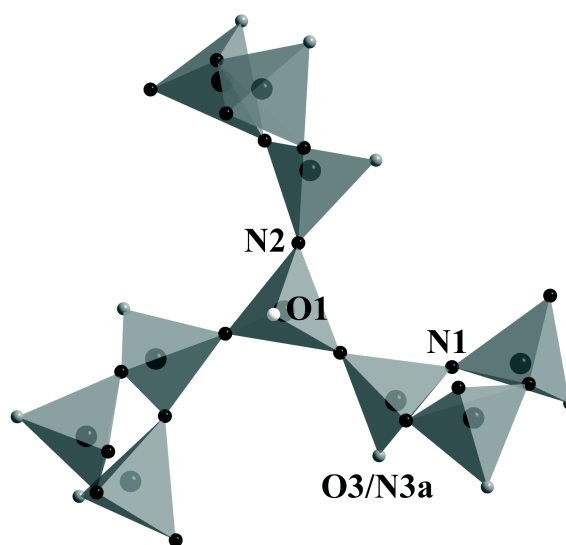


Abbildung 7.3: Fragment des anionischen Netzwerkes $[Si_4O_{3+x}N_{7-x}]^{(11-x)-}$ von $Ln_4[Si_4O_{3+x}N_{7-x}]Cl_{1-x}O_x$ mit den vier kristallographisch unterscheidbaren Positionen für O,N-Atome. Si: im Inneren der Tetraeder, O1 (terminal am verbrückenden Tetraeder): weiße Kugeln, O3/N3a (terminal am Dreier-Ring-Tetraeder): graue Kugeln, N1,N2 (zweifach verbrückend im Dreier-Ring, bzw. zwischen Dreier-Ring und verbrückendem Tetraeder): schwarze Kugeln.

men werden. In Tabelle 7.4 auf Seite 94 sind ausgewählte interatomare Abstände und Winkel aufgelistet. Bei der Auswertung der Röntgen-Einkristall-Strukturanalysen fiel auf, dass sich die Besetzung der Schweratom-Splitlage durch den Einbau von Chlor stark ändert ($\text{Ln2}:\text{Ln3} = 5:1$ bei $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_6]\text{O}$ im Vergleich zu $\text{Ln2}:\text{Ln3} = 1:10$ bei $\text{Ln}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$ mit $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$). Dieses könnte auf die größere räumliche Ausdehnung des Cl-Atoms gegenüber dem O-Atom zurückzuführen sein. In den chlorhaltigen Verbindungen wird die weiter vom Zentralatom entfernt liegende Splitposition stärker besetzt. Diese Besetzung korreliert im Rahmen von 1.5 Standardabweichungen mit dem ebenfalls aus den Röntgendaten ermittelten Chlorgehalt der Verbindungen. Da der Chlorgehalt bei der Pr-Verbindung aus vier verschiedenen Methoden abgeleitet werden konnte, eignet sich diese für einen Vergleich der Methoden: $x = 0.792(7)$ aus der Pulver-Neutronenbeugung, $x = 0.69(2)$ aus der Einkristall-Röntgenbeugung, $x = 0.79(2)$ aus der chemischen Analytik und $x = 0.83(3)$ aus der Mikrosonden-Analytik. Hierbei muss jedoch auch beachtet werden, dass je nach Methode ein einziger Einkristall betrachtet oder aber über ein Pulver gemittelt wurde. Die recht gute Übereinstimmung der Ergebnisse zeigt jedoch, dass bei ähnlichen Synthesbedingungen dargestellte Proben auch einen ähnlichen Chlorgehalt aufweisen. Dies gilt nicht für Proben, die bei stark unterschiedlichen Reaktionsbedingungen (Menge an eingewogenem CeCl_3) dargestellt wurden, was im Abschnitt 7.2.8.2 auf Seite 110 diskutiert wird.

Tabelle 7.1: Kristallographische Daten und Details der Einkristall-Strukturbestimmung für $Ln_4[Si_4O_{3+x}N_{7-x}]Cl_{1-x}O_x$ mit $Ln = Ce, Pr, Nd$

Seltenerdelement, Chloranteil	Ce, x = 0.07	Pr, x = 0.31	Nd, x = 0.04
Diffraktometer, Monochromator		Stoe Stadi 4, Graphit	
Strahlung		Mo-K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)	
Temperatur / K		293(2)	
Raumgruppe		$P2_13$ (Nr. 198), kubisch	
Zellparameter, $a / \text{\AA}$	10.4461(12)	10.3720(12)	10.3618(12)
Zellvolumen, $V / \text{\AA}^3$	1139.9(2)	1115.8(2)	1112.5(2)
Formeleinheiten pro Zelle		Z = 4	
Kristallgröße / mm ³	0.130 x 0.125 x 0.116	0.115 x 0.057 x 0.050	0.115 x 0.107 x 0.103
Kristallfarbe	orange	blassgrün	blassviolett
Röntgenogr. Dichte / g cm ⁻³	4.971	5.072	5.194
Messbereich / °	$3 < 2\theta < 70$	$3 < 2\theta < 70$	$3 < 2\theta < 70$
Gemessene Reflexe	7558	5516	4589
Unabhängige Reflexe	1679	1645	1641
Beobachtete Reflexe	1449	1513	1588
Verfeinerte Parameter/ Restraints	66 / 3	67 / 3	67 / 3
R_{int}	0.0962	0.0481	0.0261
$F(000)$	1510	1518	1542.6
Extinktionskoeffizient, χ	0.0029(2)	0.00091(9)	0.00155(7)
Absorptionskorrektur		semi-empirisch, Ψ -Scans	
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	16.320	17.765	19.028
Min. / max. Transmission	0.120 / 0.151	0.355 / 0.411	0.141 / 0.103
Flack Parameter	-0.06(4)	-0.01(3)	0.00(2)
Min. / max. Restelektronen- dichte / e / \AA^3	-1.626 / 1.833	-2.347 / 2.531	-1.342 / 2.656
GooF	1.101	1.146	1.102
$R1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0524 [0.0365]	0.0415 [0.0340]	0.0257 [0.0242]
$wR2 [I > 2\sigma(I)]$	0.0746 [0.0682]	0.0621 [0.0596]	0.0517 [0.0512]

Tabelle 7.2: Atompositionen und isotrope Auslenkungsparameter von $Ln_4[Si_4O_{3+x}N_{7-x}]Cl_{1-x}O_x$ mit $Ln = Ce, Pr, Nd$ aus der Einkristall-Strukturanalyse (Standardabweichungen in Klammern). U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des Tensors U_{ij} . Benennung der Atome analog zu [119]

Atom	Wyck.	x	y	z	$s.o.f.$	U_{eq}
Ce1	12b	-0.81503(4)	-0.69243(4)	-0.04433(4)	1	0.00887(11)
Ce2	4a	-0.0375(18)	x	x	0.035(4)	0.026(7)
Ce3	4a	-0.10470(4)	x	x	0.965(4)	0.00946(18)
Si1	12b	-0.07913(18)	-0.74540(19)	-0.1963(2)	1	0.0057(3)
Si2	4a	-0.42787(19)	x	x	1	0.0052(6)
O1 ^[1]	4a	-0.3360(5)	x	x	1	0.0116(18)
Cl,O2 ^[0]	4a	-0.9274(2)	x	x	0.928(10), 0.072(10)	0.0137(7)
O3,N3a ^[1]	12b	-0.9286(5)	-0.7884(5)	-0.2364(6)	0.690(4), 0.310(4)	0.0086(10)
N1 ^[2]	12b	-0.1290(6)	-0.6519(6)	-0.3244(6)	1	0.0084(11)
N2 ^[2]	12b	-0.0585(7)	-0.6357(6)	-0.0766(6)	1	0.0126(13)
Pr1	12b	-0.81623(4)	-0.69734(4)	-0.04081(4)	1	0.01317(9)
Pr2	4a	-0.03181(16)	x	x	0.246(3)	0.0149(7)
Pr3	4a	-0.10631(5)	x	x	0.754(3)	0.01076(19)
Si1	12b	-0.07718(16)	-0.74803(16)	-0.19673(18)	1	0.0062(3)
Si2	4a	-0.42776(17)	x	x	1	0.0066(5)
O1 ^[1]	4a	-0.3353(5)	x	x	1	0.0114(15)
Cl,O2 ^[0]	4a	-0.9257(2)	x	x	0.693(10), 0.307(10)	0.0171(8)
O3,N3a ^[1]	12b	-0.9278(5)	-0.7948(6)	-0.2318(6)	0.769(4), 0.231(4)	0.0195(12)
N1 ^[2]	12b	-0.1267(6)	-0.6528(5)	-0.3255(6)	1	0.0119(10)
N2 ^[2]	12b	-0.0576(6)	-0.6370(6)	-0.0756(6)	1	0.0128(11)
Nd1	12b	0.81585(3)	0.69352(3)	0.04398(3)	1	0.00971(7)
Nd2	4a	0.0321(4)	x	x	0.071(3)	0.0167(19)
Nd3	4a	0.10539(3)	x	x	0.929(3)	0.0103(2)
Si1	12b	0.07784(12)	0.74595(12)	0.19680(13)	1	0.0053(2)
Si2	4a	0.42871(13)	x	x	1	0.0057(4)
O1 ^[1]	4a	0.3365(4)	x	x	1	0.0096(11)
Cl,O2 ^[0]	4a	0.92482(14)	x	x	0.956(10), 0.044(10)	0.0153(5)
O3,N3a ^[1]	12b	0.9274(4)	0.7899(4)	0.2367(4)	0.681(4), 0.319(4)	0.0105(7)
N1 ^[2]	12b	0.1280(4)	0.6509(4)	0.3251(4)	1	0.0095(7)
N2 ^[2]	12b	0.0551(5)	0.6342(4)	0.0787(4)	1	0.0108(7)

Tabelle 7.3: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter (\AA^2) von $Ln_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$ mit $Ln = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ aus der Einkristall-Strukturanalyse (Standardabweichungen in Klammern). Benennung der Atome analog zu [119]. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form $-2\pi^2[(ha^*)^2U_{11} + \dots 2hka^*b^*U_{12}]$. Für Ce2 konnten die anisotropen Auslenkungsparameter nicht bestimmt werden.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ce1	0.00896(19)	0.01008(19)	0.00756(19)	-0.00157(14)	0.00081(14)	-0.00005(15)
Ce3	0.00946(18)	U_{11}	U_{11}	0.00054(15)	U_{23}	U_{23}
Si1	0.0044(7)	0.0065(8)	0.0062(7)	-0.0014(7)	-0.0001(7)	-0.0001(6)
Si2	0.0052(6)	U_{11}	U_{11}	0.0007(6)	U_{23}	U_{23}
O1 ^[1]	0.0116(18)	U_{11}	U_{11}	-0.0011(19)	U_{23}	U_{23}
Cl, O2 ^[0]	0.0137(7)	U_{11}	U_{11}	0.0008(7)	U_{23}	U_{23}
O3, N3a ^[1]	0.007(2)	0.007(2)	0.012(2)	-0.0029(19)	-0.0001(18)	0.0014(17)
N1 ^[2]	0.007(3)	0.012(3)	0.006(2)	0.002(2)	-0.001(2)	-0.005(2)
N2 ^[2]	0.017(3)	0.009(3)	0.012(3)	-0.006(2)	-0.004(2)	0.002(2)
Pr1	0.00912(16)	0.01856(19)	0.01182(17)	-0.00760(14)	0.00064(12)	0.00039(13)
Pr2	0.0149(7)	U_{11}	U_{11}	-0.0014(6)	U_{23}	U_{23}
Pr3	0.01076(19)	U_{11}	U_{11}	0.00152(16)	U_{23}	U_{23}
Si1	0.0056(6)	0.0078(7)	0.0052(6)	0.0004(6)	-0.0003(5)	-0.0008(5)
Si2	0.0066(5)	U_{11}	U_{11}	0.0011(6)	U_{23}	U_{23}
O1 ^[1]	0.0114(15)	U_{11}	U_{11}	-0.0024(15)	U_{23}	U_{23}
Cl, O2 ^[0]	0.0171(8)	U_{11}	U_{11}	0.0044(8)	U_{23}	U_{23}
O3, N3a ^[1]	0.010(2)	0.029(3)	0.019(3)	-0.019(2)	-0.0014(18)	0.002(2)
N1 ^[2]	0.016(3)	0.009(2)	0.011(2)	0.0000(18)	-0.003(2)	-0.0040(19)
N2 ^[2]	0.018(3)	0.012(2)	0.011(2)	-0.0046(19)	-0.004(2)	0.003(2)
Nd1	0.00865(11)	0.01171(12)	0.00877(11)	-0.00272(9)	0.00083(8)	0.00021(9)
Nd2	0.0167(19)	U_{11}	U_{11}	-0.0059(13)	U_{23}	U_{23}
Nd3	0.01034(12)	U_{11}	U_{11}	0.00172(10)	U_{23}	U_{23}
Si1	0.0042(5)	0.0062(5)	0.0053(5)	0.0005(4)	0.0000(4)	-0.0009(4)
Si2	0.0057(4)	U_{11}	U_{11}	0.0000(4)	U_{23}	U_{23}
O1 ^[1]	0.0096(11)	U_{11}	U_{11}	-0.0005(11)	U_{23}	U_{23}
Cl, O2 ^[0]	0.0153(5)	U_{11}	U_{11}	0.0013(4)	U_{23}	U_{23}
O3, N3a ^[1]	0.0057(14)	0.0134(16)	0.0124(16)	-0.0065(13)	0.0005(12)	0.0021(12)
N1 ^[2]	0.0119(18)	0.0077(15)	0.0089(17)	0.0022(13)	-0.0004(13)	-0.0005(13)
N2 ^[2]	0.0169(19)	0.0094(17)	0.0062(15)	-0.0035(12)	0.0001(14)	0.0020(15)

Tabelle 7.4: Ausgewählte Atomabstände (Å) und Winkel (°) in der Struktur von $Ln_4[Si_4O_{3+x}N_{7-x}]Cl_{1-x}O_x$ mit $Ln = Ce, Pr, Nd$ aus der Einkristall-Strukturanalyse (Standardabweichungen in Klammern). * kürzester Abstand zwischen [(O/Cl)Ln₄]-Tetraedern; ** Abstand innerhalb des Tetraeders

Ce1 – Ce2	3.861(19)* 4.289(19)**	Pr1 – Pr 2	3.862(2)* 4.128(2)**	Nd1 – Nd2	3.8381(6)* 4.165(4)**
Ce1 – Ce1	3.945(1)* 4.571(1)**	Pr 1 – Pr 1	3.944(1)* 4.431(1)**	Nd1 – Nd1	3.917(1)* 4.515(1)**
Ce2 – Ce3	1.22(3)	Pr 2 – Pr 3	1.338(3)	Nd2 – Nd3	1.316(7)
Ce1 – Ce3	4.109(1)* 5.301(1)**	Pr 1 – Pr 3	4.122(1)* 5.245(1)**	Nd1 – Nd3	4.092(1)* 5.255(1)**
Ce1 – O/Cl	2.9823(18)	Pr 1 – O/Cl	2.885(2)	Nd1 – O/Cl	2.9230(12)
Ce2 – O/Cl	1.99(3)	Pr 2 – O/Cl	1.906(5)	Nd2 – O/Cl	1.925(7)
Ce3 – O/Cl	3.208(4)	Pr 3 – O/Cl	3.245(4)	Nd3 – O/Cl	3.241(3)
Si1 – N1	1.718(6)	Si1 – N1	1.707(6)	Si1 – N1	1.715(5)
Si1 – N1	1.738(7)	Si1 – N1	1.739(6)	Si1 – N1	1.734(4)
Si1 – N2	1.709(7)	Si1 – N2	1.716(6)	Si1 – N2	1.701(4)
Si1 – O3/N3a	1.689(6)	Si1 – O3/N3a	1.664(6)	Si1 – O3/N3a	1.675(4)
Si2 – O1	1.662(10)	Si2 – O1	1.662(9)	Si2 – O1	1.655(7)
Si2 – N2 (3 x)	1.696(7)	Si2 – N2 (3 x)	1.681(6)	Si2 – N2 (3 x)	1.694(4)
Si1 – N1 – Si1	122.0(4)	Si1 – N1 – Si1	121.8(3)	Si1 – N1 – Si1	121.4(3)
Si1 – N2 – Si2	157.2(5)	Si1 – N2 – Si2	157.7(4)	Si1 – N2 – Si2	155.3(3)

7.2.4 Neutronen–Pulverdiffraktometrie

In $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_6]\text{O}$ liegt eine geordnete Besetzung der O– und N–Positionen innerhalb der anionischen Schicht vor. Bei $\text{Ln}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$ mit $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ kann dies nicht mehr der Fall sein, da für den erforderlichen Ladungsausgleich bei der Substitution von O^{2-} durch Cl^- der Einbau von zusätzlichen N^{3-} –Ionen in das anionische Gerüst nötig wurde. Aus diesem Grund stellte sich die Frage, auf welche der beiden zur Verfügung stehenden in $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_6]\text{O}$ allein durch O besetzten Positionen der zusätzliche Stickstoff eingebaut worden sein könnte. Oder ob evtl. sogar eine Mischung von O,N auf den N–Positionen auftreten konnte. Für die Bearbeitung dieser Fragestellung eignet sich grundsätzlich die Neutronenbeugung, da hier O und N im Gegensatz zur Röntgenbeugung aufgrund stark verschiedener Streulängen gut unterscheidbar sind. In Ermangelung genügend großer Einkristalle (der Test eines Einkristalles der Cer–Verbindung mit $0.120 \times 0.05 \times 0.05$ mm Kantenlänge am Forschungsreaktor FRM–II, Beamline RESI schlug fehl) wurde auf die Pulvermethode zurückgegriffen. Die Messung einer phasenreinen Probe aus aussortierten, gemörserten Einkristallen aus ca. 20 Ansätzen (ca. 520 mg) $\text{Pr}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$ erfolgte am GEM Diffraktometer am ISIS, Rutherford Appleton Laboratory, Chilton, UK. Die Probe wurde in einem Vanadiumzylinder bei Raumtemperatur ca. 8 h dem Neutronenstrahl der Spallationsquelle (ToF–Methode) ausgesetzt. Relevante kristallographische Daten finden sich in Tabelle 7.5 auf der nächsten Seite. Die Bearbeitung der erhaltenen Daten aus 5 von 6 Detektorbänken (2θ : $18.0^\circ, 35.0^\circ, 63.3^\circ, 91.3^\circ, 154.4^\circ$; relevante Auflösung in $d = 0.53 - 6.74$ Å) erfolgte mit dem Programm GSAS [58]. Als Strukturmodell wurden die Daten aus der Einkristallröntgenbeugung von $\text{Pr}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$ verwendet. Für die *Rietveld*–Verfeinerung wurden zuerst alle O,N–Lagen und die Cl,O–Lage jeweils mit beiden Atomsorten besetzt und die Besetzungsfaktoren dann frei verfeinert (einzige Beschränkung: Vollbesetzung der Lage). Es konnten so die Besetzungsfaktoren der Cl,O– und der O,N–Lagen bestimmt werden. Sie können, zusammen mit den Positionen der Atome und ihren thermischen Auslenkungsparametern Tabelle 7.6 auf der nächsten Seite entnommen werden. Die freie Verfeinerung des Besetzungsfaktors der Lage N2,O2 konvergierte gegen $s.o.f. = 0.998(7)$ für Stickstoff und wurde deshalb auf 1 gesetzt. Da die thermischen Auslenkungsparameter der beiden Si–Atome auf negative Werte konvergierten, wurden diese U_{iso} auf sinnvollen positiven Werten festgehalten. Dieses Verhalten von Si ist nicht ungewöhnlich, da es im Neutronenfall sehr schlecht streut und deshalb U_{iso} kaum bestimmt werden kann. Die Absorption des schweren Seltenerdelementes Praseodym verstärkt diese Schwierigkeit zusätzlich. In Abbildung 7.4 auf Seite 97 ist das Ergebnis der *Rietveld*–Verfeinerung am Beispiel der Rückstreudaten (Bank 6, 5–17 ms, $d = 0.53 - 1.88$ Å, $2\theta = 154.4^\circ$) gezeigt. Aus den Ergebnissen der Neutronen–Pulverdiffraktometrie wird ersichtlich, dass der Einbau des zusätzlichen Stickstoffes hauptsächlich auf der Position O3,N3a erfolgt. Dies ist in Abbildung 7.3 auf Seite 89 dargestellt.

Tabelle 7.5: Kristallographische Daten und Details der Neutronen-Pulverdiffraktometrie und der *Rietveld*-Verfeinerung von $\text{Pr}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$

Diffraktometer	GEM, ISIS
Temperatur / K	293(2)
Zellparameter, a / Å	10.37901(8)
Zellvolumen, V / Å ³	1118.067(14)
Röntgenographische Dichte / g cm ⁻³	5.076
Detektorpositionen 2θ / °	17.98, 4.96, 63.62, 91.30, 154.40
Scan-Modus	ToF
Anzahl der Reflexe (Bank 2–6)	15, 42, 218, 521, 1269
Beobachtete Reflexe (gesamt)	2065
Verfeinerte Parameter	142
GooF (alle Daten)	2.65
R_{wp} (Bank 2–6)	0.0242, 0.0255, 0.0212, 0.0177, 0.0198
R_{F2} (Bank 2–6)	0.0131, 0.0245, 0.0343, 0.0309, 0.0355
Red. χ^2	7.012

Tabelle 7.6: Atompositionen und isotrope thermische Auslenkungsparameter (Å, Standardabweichungen in Klammern) aus der *Rietveld*-Multibank-Verfeinerung der Neutronen-Pulverdaten von $\text{Pr}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$ bei Raumtemperatur. * Die isotropen Auslenkungsparameter konnten nicht bestimmt werden und wurden deshalb bei einem sinnvollen Wert festgehalten.

Atom	<i>Wyck.</i>	x	y	z	U_{iso}	<i>s.o.f.</i>
Pr1	12b	0.81507(16)	0.69399(14)	0.04351(15)	0.0048(4)	1
Pr2	4a	0.037(2)	x	x	0.0048(4)	0.116(5)
Pr3	4a	0.10595(18)	x	x	0.0048(4)	0.884(5)
Si1	12b	0.07872(18)	0.74610(15)	0.19591(14)	0.0015*	1
Si2	4a	0.42728(15)	x	x	0.0015*	1
O1,N1a ^[1]	4a	0.33591(10)	x	x	0.0041(8)	0.929(11), 0.071(11)
Cl,O2 ^[0]	4a	0.92544(8)	0.92544(8)	0.92544(8)	0.0097(5)	0.792(7), 0.208(7)
O3,N3a ^[1]	12b	0.92767(11)	0.78900(10)	0.23610(10)	0.0077(4)	0.705(7), 0.295(7)
N1,O1a ^[2]	12b	0.12773(6)	0.65231(7)	0.32540(6)	0.0019(3)	0.941(8), 0.059(8)
N2 ^[2]	12b	0.05701(8)	0.63547(8)	0.07774(8)	0.0064(3)	1

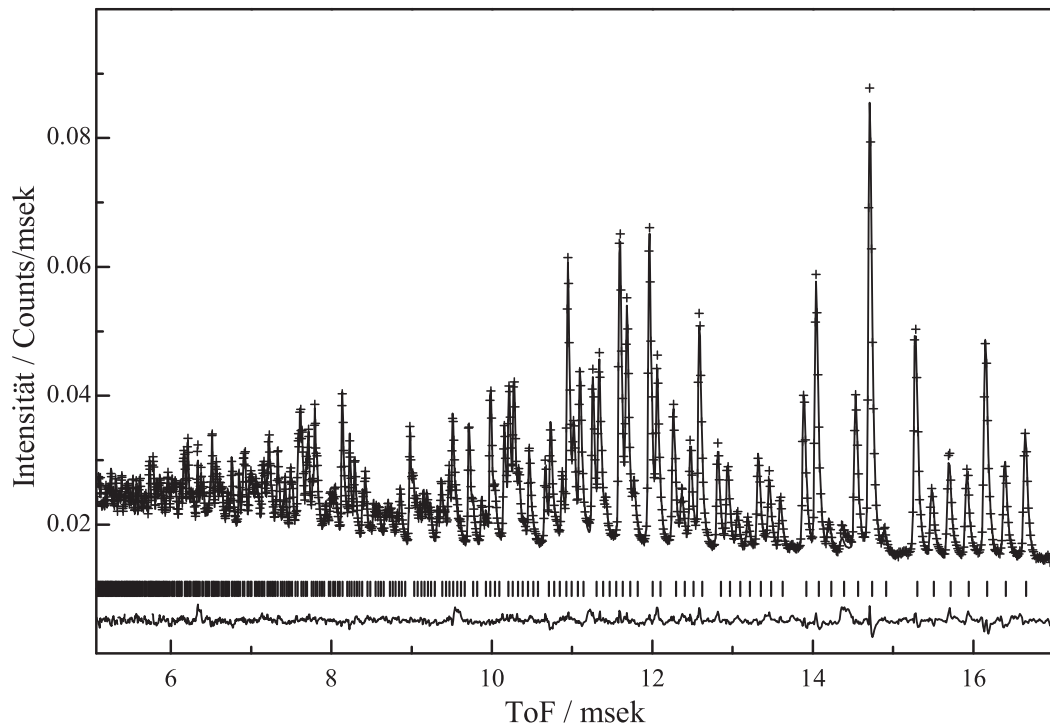


Abbildung 7.4: *Rietveld*-Verfeinerung der Rückstreudaten (Bank 6, 5–17 ms, $d = 0.53 - 1.88 \text{ \AA}$, $2\theta = 154.4^\circ$) der Neutronen-Pulverdiffraktometrie an $\text{Pr}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$ bei Raumtemperatur. Gezeigt sind das gemessene (Kreuze) und das berechnete (durchgezogene Linie) Pulverdiffraktogramm und der Differenzplot (untere durchgezogene Linie). Die senkrechten Striche markieren die erlaubten Positionen der Reflexe.

7.2.5 *Rietveld*–Verfeinerung der Röntgen–Pulverdaten

Relevante Daten der *Rietveld*–Verfeinerung der Röntgen–Pulverdaten sind in Tabelle 7.7 zusammengefasst. Die Atompositionen und isotropen thermischen Auslenkungsparameter können Tabelle 7.8 auf der nächsten Seite entnommen werden. Die *Rietveld*–Verfeinerungen sind grafisch in Abbildung 7.5 auf Seite 100 zusammengestellt.

Tabelle 7.7: Kristallographische Daten und Details der Röntgen–Pulverdiffraktometrie für $Ln_4[Si_4O_{3+x}N_{7-x}]Cl_{1-x}O_x$ mit $Ln = Ce, Pr, Nd$

Seltenerdelement	Ce	Pr	Nd
Diffraktometer		Stoe Stadi P	
Monochromator		Germanium	
Strahlung		Mo–K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)	
Temperatur / K		293(2)	
Probengefäß		Glaskapillare	
Untergrund		fixiert	
Zellparameter, a / \AA	10.42939(7)	10.38570(6)	10.35226(6)
Zellvolumen, V / \AA^3	1134.427(14)	1120.230(11)	1109.444(11)
Röntgenographische Dichte / g cm^{-3}	5.002	5.084	5.213
Messbereich / $^\circ$	$3 < 2\theta < 65$	$3 < 2\theta < 65$	$3 < 2\theta < 65$
Beobachtete Reflexe	787	777	771
Verfeinerte Parameter	38	28	31
GooF	0.94	0.96	1.17
R_{F^2}	0.0387	0.0538	0.0547
wR_p	0.0362	0.0450	0.0457
Red. χ^2	0.8804	0.9201	1.376

Tabelle 7.8: Atompositionen und thermische Auslenkungsparameter (Å, Standardabweichungen in Klammern) aus der *Rietveld*-Verfeinerung der Pulverröntgendaten (Raumtemperaturmessung) der Verbindungen $Ln_4[Si_4O_{3+x}N_{7-x}]Cl_{1-x}O_x$ mit $Ln = Ce, Pr, Nd$. * Die isotropen Auslenkungsparameter konnten nicht bestimmt werden und wurden deshalb bei einem sinnvollen Wert festgehalten.

Atom	Wyck	x	y	z	U_{iso}	$s.o.f.$
Ce1	12b	0.81552(7)	0.69394(6)	0.04368(5)	0.01289(7)	1
Ce2	4a	0.038(1)	x	x	0.01289(7)	0.066(2)
Ce3	4a	0.10490(7)	x	x	0.01289(7)	0.934(2)
Si1	12b	0.0780(3)	0.7452(2)	0.1982(3)	0.0143(8)	1
Si2	4a	0.4282(4)	x	x	0.0150(13)	1
O1	4a	0.3304(7)	x	x	0.0150*	1
Cl	4a	0.9275(3)	x	x	0.0247(13)	1
O3,N3a	12b	0.9273(6)	0.7915(6)	0.2347(5)	0.0074(19)	$2/3, 1/3$
N1	12b	0.1255(6)	0.6511(5)	0.3204(6)	0.0031(18)	1
N2	12b	0.0611(7)	0.6362(7)	0.0779(7)	0.009(2)	1
Pr1	12b	0.81582(9)	0.69450(9)	0.04359(7)	0.01139(8)	1
Pr2	4a	0.034(1)	x	x	0.01139(8)	0.086(2)
Pr3	4a	0.10492(9)	x	x	0.01139(8)	0.914(2)
Si1	12b	0.0768(4)	0.7447(4)	0.1984(4)	0.0151(9)	1
Si2	4a	0.4274(4)	x	x	0.0151(9)	1
O1	4a	0.3304(9)	x	x	0.0150*	1
Cl	4a	0.9266(4)	x	x	0.0209(16)	1
O3,N3a	12b	0.9275(8)	0.7881(9)	0.2353(8)	0.0150*	$2/3, 1/3$
N1	12b	0.1232(9)	0.6484(8)	0.3237(10)	0.0150*	1
N2	12b	0.0562(10)	0.6340(10)	0.0822(10)	0.013(4)	1
Nd1	12b	0.81620(9)	0.69347(9)	0.04443(8)	0.01278(8)	1
Nd2	4a	0.029(2)	x	x	0.01278(8)	0.063(2)
Nd3	4a	0.10512(9)	x	x	0.01278(8)	0.937(2)
Si1	12b	0.0778(4)	0.7467(4)	0.1978(5)	0.0161(12)	1
Si2	4a	0.4291(5)	x	x	0.0203(21)	1
O1	4a	0.3335(9)	x	x	0.0150*	1
Cl	4a	0.9260(4)	x	x	0.027(3)	1
O3,N3a	12b	0.9281(8)	0.7878(9)	0.2376(8)	0.010(3)	$2/3, 1/3$
N1	12b	0.1269(8)	0.6495(7)	0.3277(9)	0.002(3)	1
N2	12b	0.0530(11)	0.6342(10)	0.0824(10)	0.012(4)	1

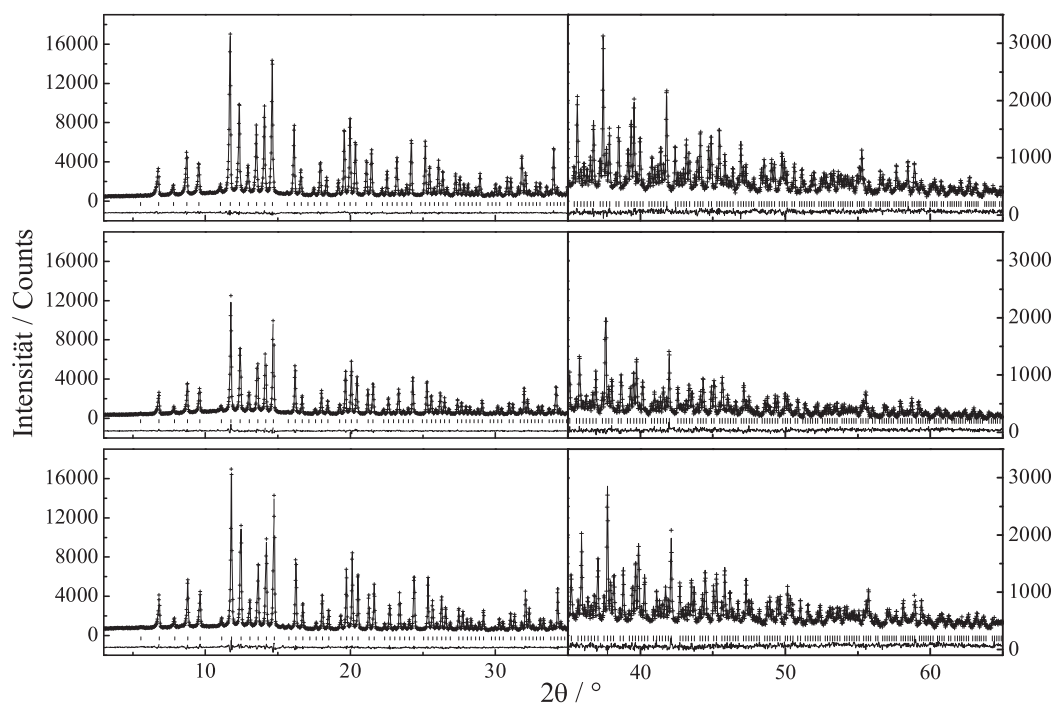


Abbildung 7.5: *Rietveld*-Verfeinerung der Röntgen-Pulverdaten ($Mo-K\alpha$) von $Ln_4[Si_4O_{3+x}N_{7-x}]Cl_{1-x}O_x$ mit $Ln = Ce$ (oben), Pr (Mitte), Nd (unten) bei Raumtemperatur. Gezeigt sind das gemessene (Kreuze) und das berechnete (durchgezogene Linie) Pulverdiffraktogramm und der Differenzplot (untere durchgezogene Linie). Die senkrechten Striche markieren die erlaubten Positionen der Reflexe.

7.2.6 Temperaturabhängige Röntgen–Pulverdiffraktometrie

Zur Untersuchung des Verhaltens von $Ln_4[Si_4O_{3+x}N_{7-x}]Cl_{1-x}O_x$ mit $Ln = Ce, Pr, Nd$ unter erhöhter Temperatur wurde temperaturabhängige Röntgen–Pulverdiffraktometrie angewendet.

Hierbei wurden phasenreine Proben aus aussortierten, zerriebenen Einkristallen in einer Glove–Box (Ar–Atmosphäre) in Silicatglaskapillaren (Durchmesser: 0.2 mm) eingefüllt. Diese wurden auf etwa 2 cm Länge gekürzt und ihrerseits in eine weitere Silicatglaskapillare eingebracht (Durchmesser: 0.5 mm). Diese wurde dann mit der bei *Rannabauer* [171] beschriebenen Methode verschlossen und in den Ofen des Mo–K α –Pulverdiffraktometers eingeführt. Zusätzlich zu den Messungen unter Schutzgasatmosphäre wurden Messungen unter Luft durchgeführt, um das Zersetzungsverhalten der Verbindungen zu untersuchen. Das Verhalten der Proben unter Argonatmosphäre ist in den Abbildungen 7.9, 7.10 auf Seite 104 und 7.11 auf Seite 105 dargestellt. Man erkennt, dass keine Phasenübergänge stattfinden. Die Elementarzellen weiten sich erwartungsgemäß bis zur maximalen Temperatur (1000 °C) auf und kontrahieren sich beim Abkühlen wieder zu den vorherigen Werten. Dieses Verhalten ist in Abbildung 7.6 dokumentiert. Für die Gewinnung der Zellparameter aus den temperaturabhängig gemessenen Diffraktogrammen wurde der Reflex (300) ausgewählt und mit Hilfe des Programmes Origin [172] mit einer Pseudovoigt–Funktion (Pseudovoigt 1) gefittet und aus der so erhaltenen Reflexposition der Gitterparameter berechnet. Versuche der Indizierung *aller* Reflexe zur Verfeinerung der Gitterparameter schlugen aufgrund der niedrigen Intensitäten fehl. Dies ist für temperaturabhängige Daten nicht ungewöhnlich, da die Absorption des Ofens die Intensitäten vermindert und lange Messzeiten eventuelle Phasenübergänge nicht zeitlich auflösen können.

Aus den Regressionsgeraden, die die Expansion und Kontraktion der Einheitszellen repräsentieren, lassen sich die linearen Ausdehnungskoeffizienten extrahieren. Der lineare Ausdehnungskoeffizient α ist definiert als die relative Änderung der Länge l eines Materials pro Grad Temperaturänderung (Gleichung 7.1).

$$\alpha = \frac{1}{l} \cdot \frac{\Delta l}{\Delta T} \quad (7.1)$$

Die Regressionsgerade für die Ce–Verbindung ist $a = T \cdot 6.6(2) \cdot 10^{-5} \text{ \AA/K} + 10.408(2) \text{ \AA}$, für die Pr–Verbindung: $a = T \cdot 6.29(7) \cdot 10^{-5} \text{ \AA/K} + 10.370(1) \text{ \AA}$ und für die Nd–

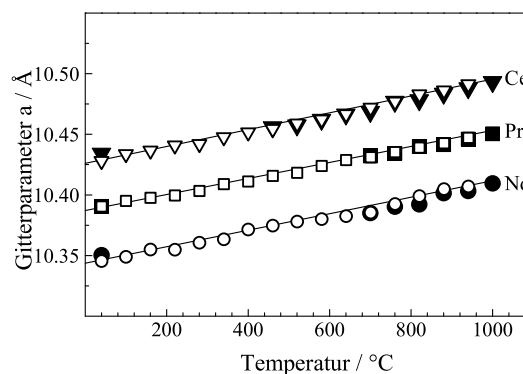


Abbildung 7.6: Verhalten der Zellparameter der Verbindungen $Ln_4[Si_4O_{3+x}N_{7-x}]Cl_{1-x}O_x$ mit $Ln = Ce, Pr, Nd$ beim Erhitzen und Abkühlen unter Argon. Die Aufheizphase wurde durch gefüllte, die Abkühlphase durch offene Symbole dargestellt. Die durchgezogenen Linien sind Regressionsgeraden. Ce: Dreiecke, Pr: Vierecke, Nd: Kreise.

Verbindung: $a = T \cdot 6.5(2) \cdot 10^{-5} \text{ \AA}/\text{K} + 10.326(2) \text{ \AA}$. Hier gibt der Achsenabschnitt der Gerade den Zellparameter a_0 am absoluten Nullpunkt an. Aus der Steigung dieser Geraden dividiert durch a_0 berechnet sich der lineare Ausdehnungskoeffizient. Für die Verbindungen mit den jeweiligen Kationen ist dieser $\alpha_{Ce} = 6.3(2) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{Pr} = 6.1(1) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und $\alpha_{Nd} = 6.3(2) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Die linearen Ausdehnungskoeffizienten der drei Verbindungen stimmen im Rahmen der Fehler überein. Verglichen mit Silicatglas ($\alpha = 0.45 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), Duranglas ($\alpha = 3.2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) und Aluminium ($\alpha = 23.8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [173] ist der erhaltene lineare Ausdehnungskoeffizient als mittelgroß einzustufen.

Der volumenspezifische Ausdehnungskoeffizient γ ist definiert als die relative Änderung des Volumens mit der Temperatur T (Gleichung 7.2).

$$\gamma = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \quad (7.2)$$

Für isotrope Festkörper gilt folgende Gleichung 7.3.

$$\gamma = 3 \cdot \alpha \quad (7.3)$$

Für $Ln_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$ mit $Ln = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ist der volumenspezifische Ausdehnungskoeffizient somit $1.86 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-3}$.

Unter Lufteinwirkung erfolgt bei hohen Temperaturen eine Zersetzung der Proben (Abbildungen 7.12, 7.13 auf Seite 106 und 7.14 auf Seite 107). Abhängig vom Seltenerd-Element zersetzten sich die Proben bei unterschiedlichen Temperaturen bzw. Temperzeiten. Die Cer-Verbindung erwies sich dabei als die empfindlichste Substanz (Zersetzung ab 650°C) gefolgt von der Pr-Verbindung (Zersetzung ab 900°C) und der Nd-Verbindung. Da diese bis 1000°C nur eine Verringerung der Intensitäten zeigte und keine Zersetzung eingetreten war, wurde die Probe bei 1000°C getempert. Nach ca. 2 h trat dann die Zersetzung ein. Nach der Zersetzung traten abhängig vom Seltenerd-Element verschiedene Produkte auf. Bei $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$ (Zersetzung ab 650°C) war nach erfolgter Zersetzung hauptsächlich CeO_2 [174] (PDF2-ICDD [81-792]) im Diffraktogramm deutlich erkennbar (Abbildung 7.7 auf der nächsten Seite). Anhand der Reflexform kann auf das Vorliegen einer mikro- bis nanokristallinen Phase geschlossen werden. Einige sehr kleine weitere Reflexe deuten die Anwesenheit geringer Mengen weiterer Zersetzungsprodukte an die jedoch nicht identifiziert werden konnten. Bei $\text{Pr}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$ und $\text{Nd}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$ traten nach der Zersetzung deutlich verschiedene Reflexmuster zu $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$ auf. Untereinander waren sie jedoch recht ähnlich (Abbildung 7.8 auf der nächsten Seite). Bei $\text{Pr}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$ handelte es sich vorwiegend um $\text{Pr}_3[\text{SiO}_4]_2\text{Cl}$ [175] (PDF2-ICDD [86-532]), Pr_2O_3 [176] (PDF2-ICDD [47-111]), $\text{PrO}_{1.99}$ [177] (PDF2-ICDD [75-77]) und SiO_2 [178] (PDF2-ICDD [81-68]), wobei die genaue Zuordnung wegen der insgesamt geringen Intensität der Messung nicht gewährleistet ist. Bei $\text{Nd}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$ traten ähnliche Phasen auf: $\text{Nd}_3[\text{SiO}_4]_2\text{Cl}$ [179] (PDF2-ICDD [42-679]), Nd_2O_3 [180] (PDF2-ICDD [75-2255]), SiO_2 [181] (PDF2-ICDD

[82–1570]). Auch hier behinderte die schlechte Datenqualität die Zuordnung. Insgesamt zeigen die drei untersuchten Verbindungen abhängig von der Kationensubstitution ein unterschiedliches Zersetzungsverhalten beim Erhitzen in Gegenwart von Luft.

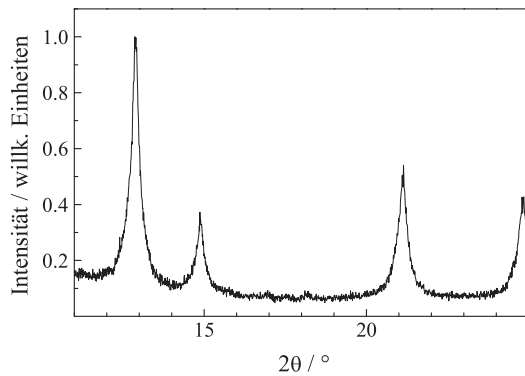


Abbildung 7.7: Zersetzungsprodukte von $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$ bei $900\text{--}1000^\circ\text{C}$. Die einzelnen Messungen in diesem Temperaturbereich wurden addiert, um ein besseres Reflex/Untergund-Verhältnis zu erzielen. Die Positionen der Reflexmaxima unterschieden sich kaum.

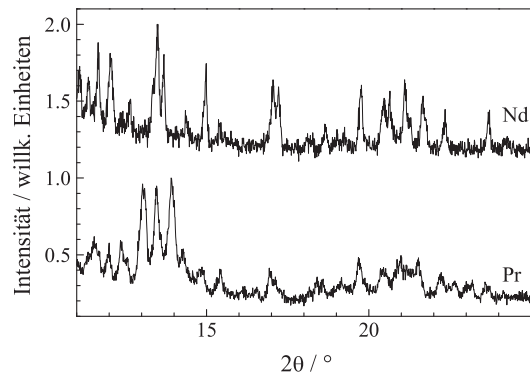


Abbildung 7.8: Zersetzungsprodukte von $\text{Pr}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$ bei $900\text{--}1000^\circ\text{C}$ und $\text{Nd}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$ bei 1000°C (Tempern). Es wurden mehrere Messungen addiert, um ein besseres Reflex/Untergund-Verhältnis zu erzielen. Die Positionen der Reflexmaxima unterschieden sich kaum.

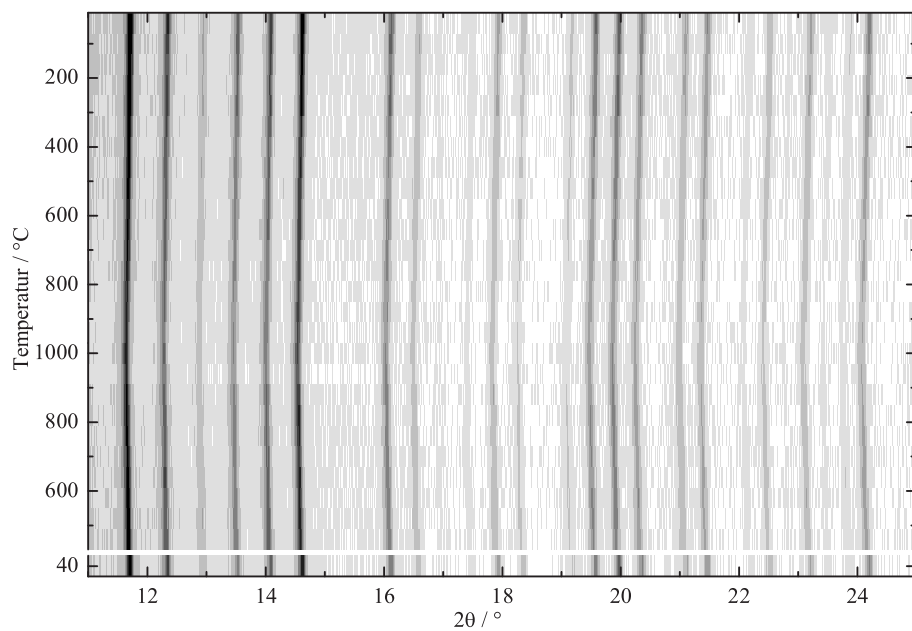


Abbildung 7.9: Temperaturabhängige Röntgen-Pulverdiffraktogramme (Argon-Atmosphäre) der Verbindung $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$.

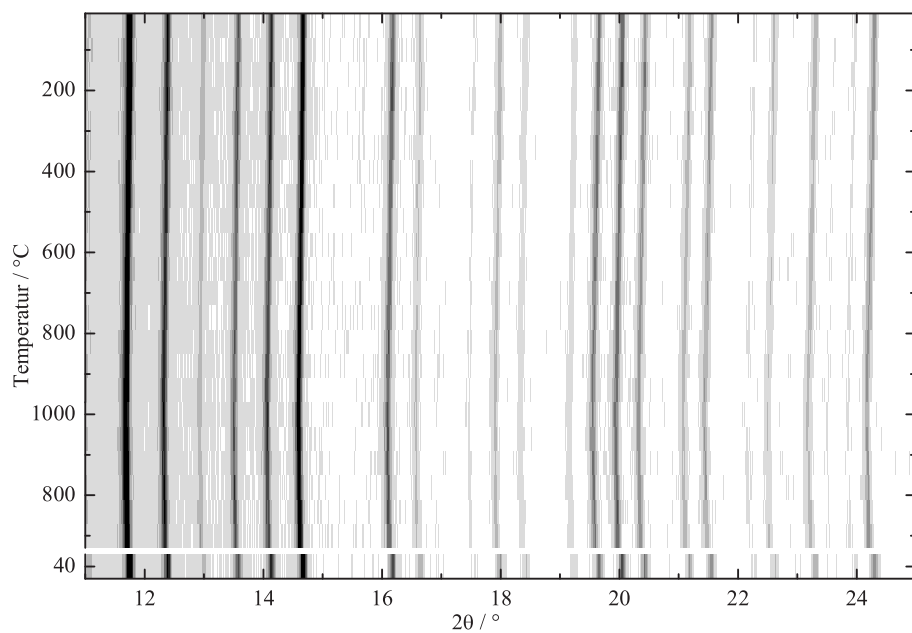


Abbildung 7.10: Temperaturabhängige Röntgen-Pulverdiffraktogramme (Argon-Atmosphäre) der Verbindung $\text{Pr}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$.

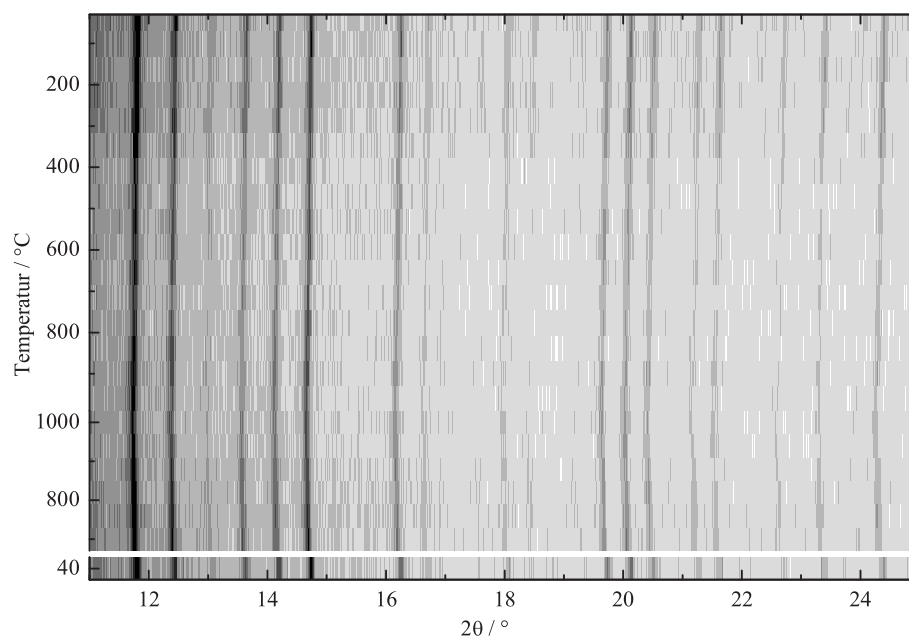


Abbildung 7.11: Temperaturabhängige Röntgen-Pulverdiffraktogramme (Argon-Atmosphäre) der Verbindung $\text{Nd}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$.

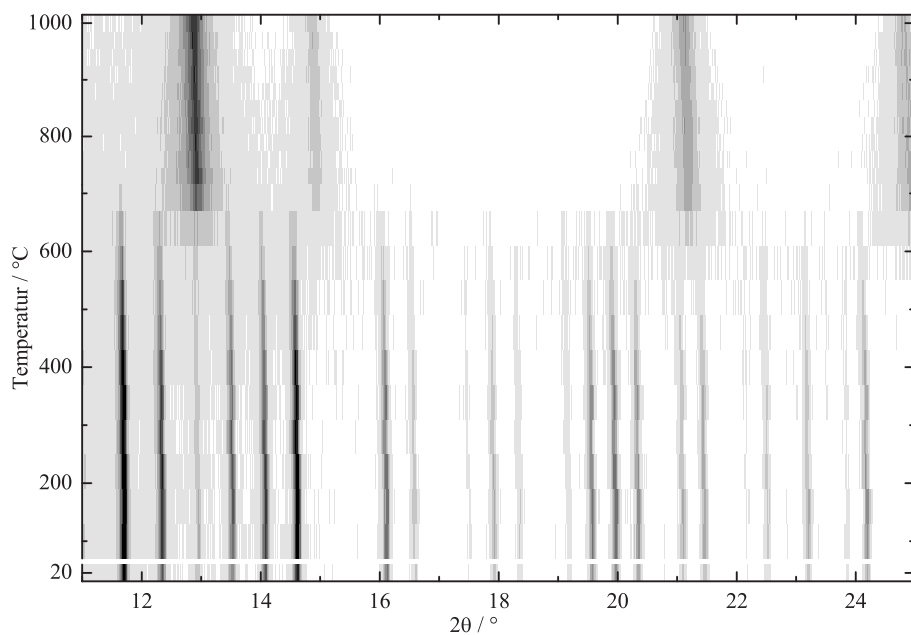


Abbildung 7.12: Temperaturabhängige Röntgen-Pulverdiffraktogramme (unter Luft) der Verbindung $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$. Die Zersetzung ist ab ca. 650 °C erkennbar.

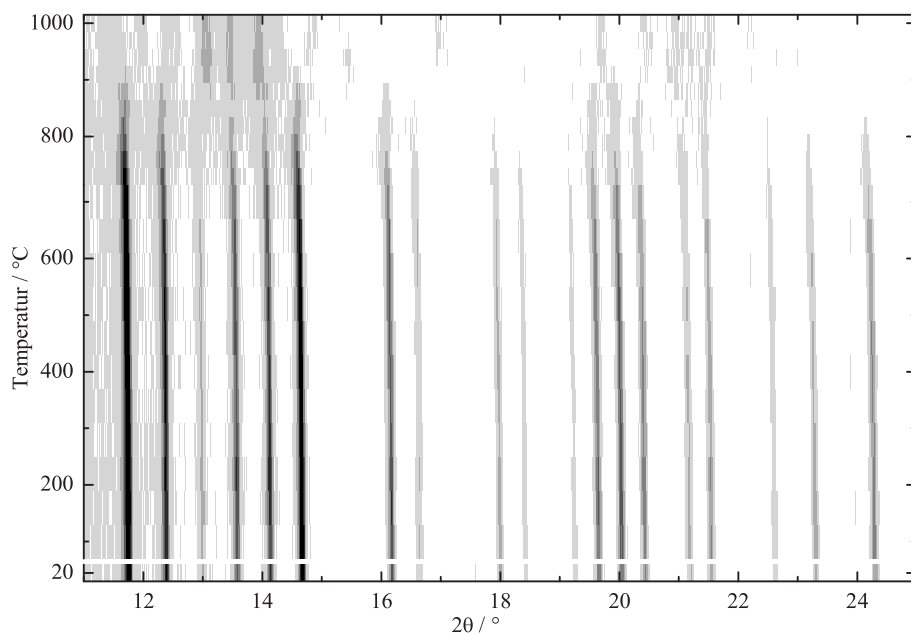


Abbildung 7.13: Temperaturabhängige Röntgen-Pulverdiffraktogramme (unter Luft) der Verbindung $\text{Pr}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$. Die Zersetzung ist ab ca. 900 °C erkennbar.

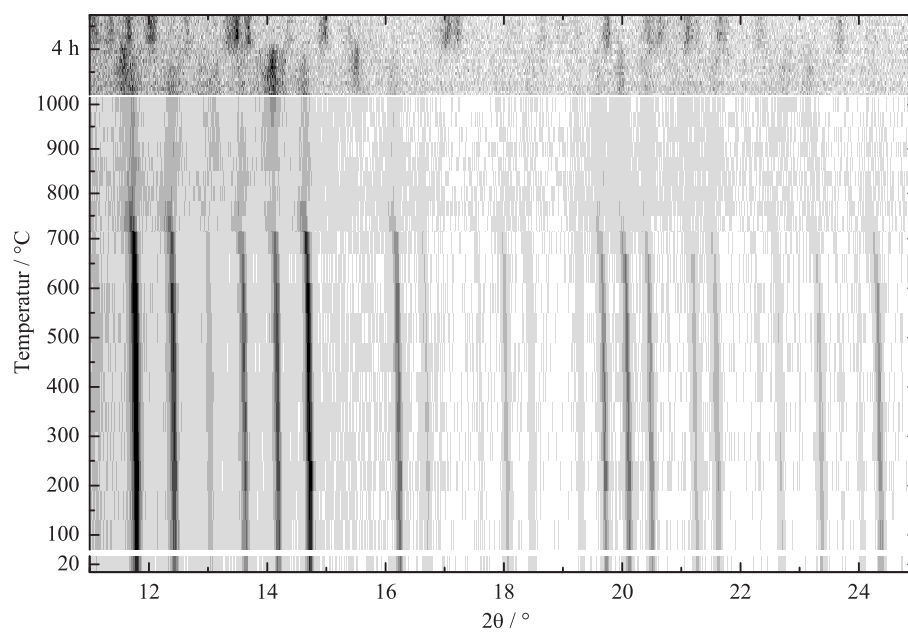


Abbildung 7.14: Temperaturabhängige Röntgen-Pulverdiffraktogramme (unter Luft) der Verbindung $\text{Nd}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$. Zersetzung nach ca. 2 h bei 1000 °C.

7.2.7 Untersuchung des Magnetismus

Das magnetische Verhalten der Verbindungen $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$ (31.90 mg) und $\text{Pr}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$ (22.30 mg) wurde untersucht. Für die Berechnung der magnetischen Suszeptibilitäten wurde $x = 0.2$ angenommen (Veränderungen um ± 0.1 zeigten nahezu keinen Einfluss). Die Messungen erfolgten in einem Temperaturbereich von 2–300 K und mit magnetischen Flussdichten bis zu 5.5 T. Die Proben wurden langsam bis 2 K abgekühlt und dann langsam bei angelegtem externen Feld auf Raumtemperatur erhitzt. Die Temperaturabhängigkeit der inversen magne-

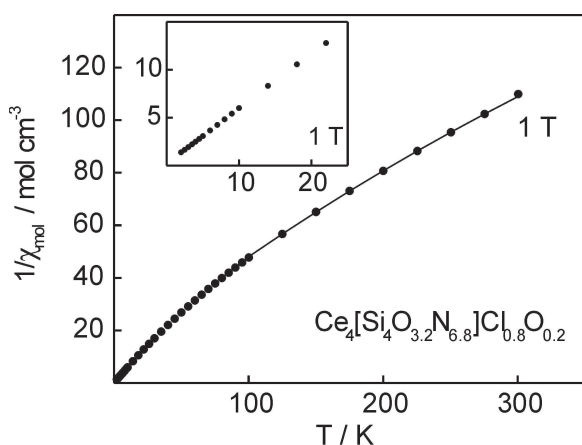


Abbildung 7.15: Temperaturabhängigkeit der inversen magnetischen Suszeptibilität von $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$ mit $x = 0.2$ gemessen bei einem externen Feld von 1 T. Die durchgezogene Linie zeigt den *Curie-Weiss*-Fit. Das Inset zeigt das Tieftemperaturverhalten der Probe.

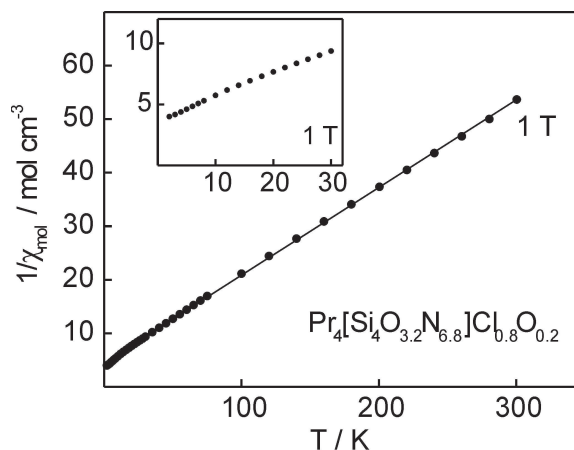


Abbildung 7.16: Temperaturabhängigkeit der inversen magnetischen Suszeptibilität von $\text{Pr}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$ mit $x = 0.2$ gemessen bei einem externen Feld von 1 T. Die durchgezogene Linie zeigt den *Curie-Weiss*-Fit. Das Inset zeigt das Tieftemperaturverhalten der Probe.

tischen Suszeptibilität von $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$ und $\text{Pr}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$ mit $x = 0.2$ ist in Abbildung 7.15 und in Abbildung 7.16 dargestellt. Der Hochtemperaturteil der Auftragungen von $\frac{1}{\chi}$ gegen die Temperatur T (Datenpunkte oberhalb von 100 K) verhält sich fast linear. Die Auswertung der Daten für die Cer-Verbindung mit Hilfe des modifizierten *Curie-Weiss*-Gesetzes $\chi = \chi_0 + \frac{C}{(T-\Theta)}$ führte zu einem experimentellen magnetischen Moment von $2.15(5) \mu_B$ pro Ce-Atom, einem temperaturunabhängigen Anteil $\chi_0 = 2.0(1) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{mol}$ und einer paramagnetischen *Curie*-Temperatur (*Weiss*-Konstante) von $\Theta = -23(1) \text{ K}$. Das experimentelle magnetische Moment ist geringfügig kleiner als der erwartete Wert von $\mu_{\text{eff}} = 2.54 \mu_B$ für das freie Ce^{3+} -Ion [182]. Der $\frac{1}{\chi}$ -Plot zeigt unterhalb von 100 K eine signifikante Abweichung vom *Curie-Weiss*-Verhalten, die wahrscheinlich auf die Kristallfeldaufspaltung des $J = 5/2$ Grundzustandes des Ce^{3+} -Ions zurückgeführt werden kann. Es kann keine magnetische Ordnung bis unterhalb von 2 K festgestellt werden. Das magnetische Verhalten von $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$ mit $x = 0.2$ ist dem von $\text{Ce}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ [74] sehr ähnlich. Der $\frac{1}{\chi}$ -Plot von $\text{Pr}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$ mit

$x = 0.2$ zeigt eine viel geringere Krümmung und die Daten oberhalb von 14 K konnten mit dem *Curie-Weiss*-Gesetz angepasst werden. Daraus wurde ein experimentelles magnetisches Moment von $3.50(5) \mu_B$ pro Pr-Atom und eine paramagnetischen *Curie*-Temperatur (*Weiss*-Konstante) von $\Theta = -27(1) \text{ K}$ berechnet. Der μ_{exp} -Wert entspricht annähernd dem Wert $\mu_{eff} = 3.58 \mu_B$ für das freie Pr^{3+} -Ion [182] (Grundzustand $J = 4$). Dies zeigt, dass die $4f$ -Elektronen des Pr nahezu lokalisiert sind. Der Einfluss des Kristallfeldes ist also bei $\text{Pr}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$ geringer als bei $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$. Die Magnetisierung in Abhängigkeit vom externen Feld der Verbindung $\text{Pr}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$ mit $x = 0.2$ ist in Abbildung 7.17 gezeigt. Bei 50 K zeigt die Magnetisierung einen linearen Anstieg, wie es für ein paramagnetisches Material erwartet wird. Bei 2 K kann ein steilerer Anstieg der Magnetisierung beobachtet werden. Bei der höchsten gerätetechnisch möglichen Feldstärke von 5.5 T zeigt sich ein magnetisches Moment von $1.82(5) \mu_B/\text{Pr-Atom}$, welches kleiner ist als der maximal erreichbare Wert $3.20 \mu_B/\text{Pr-Atom}$ (nach $g \cdot J$ [182]). Solch kleine Werte für die Magnetisierung von Pr wurden ebenfalls bei zahlreichen intermetallischen Pr-Verbindungen gefunden [183]. Aus der Messung der Magnetisierung ergibt sich kein Hinweis auf einen feldinduzierten magnetischen Übergang (magnetische Ordnung).

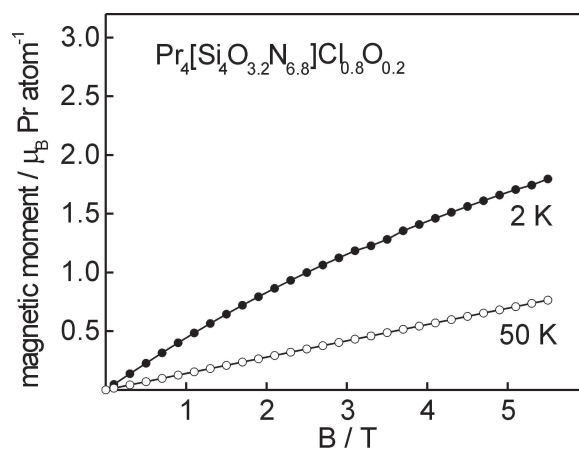


Abbildung 7.17: Magnetisierung in Abhängigkeit vom externen Feld von $\text{Pr}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$ mit $x = 0.2$ bei 2 und bei 50 K.

7.2.8 Chemische Analytik

7.2.8.1 Analytik durch Fa. Pascher

Es wurden ca. 30 mg $\text{Pr}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$ für Doppelanalysen jedes in der Probe enthaltenen Elementes (Pr, Si, O, N, Cl) herangezogen. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 7.9 zusammengefasst. Die erhaltenen Werte stimmen alle gut mit der Annahme überein, dass $x \approx 2$ ist. Eine genauere Bestimmung von x ist hierbei nicht möglich.

Tabelle 7.9: Ergebnis der chemischen Analysen von $\text{Pr}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$ (alle Werte in Gew.-%)

	Pr	Si	O	N	Cl	Summe
gemessen	64.3 / 64.1	13.1 / 13.2	7.94 / 7.55	12.0 / 12.0	3.24 / 3.32	
Mittelwert	64.2	13.15	7.75	12.0	3.28	100.4
berechnet						
für $x = 0.2$	66.0	13.2	6.37	11.1	3.33	100

7.2.8.2 Mikrosonden-Analytik (EPMA)

Um möglichst gute elementanalytische Ergebnisse zu bekommen, war eine erhebliche Optimierung der Mikrosonden-Messungen nötig (siehe Abschnitt 3.5.2 auf Seite 43). Bei Beachtung aller dort genannten Besonderheiten und unter Verwendung der in Tabelle 7.10 auf Seite 112 genannten Parameter, ließen sich die Fehler minimieren. So konnte der Chlorgehalt der untersuchten Verbindungen recht genau bestimmt werden (Tabelle 7.12 auf Seite 113). Zum Vergleich wurden auch die quantitativen Ergebnisse der beiden bekannten und als Standards verwendeten Verbindungen $\text{Ce}_3[\text{Si}_6\text{N}_{11}]$ und $\text{Pr}_3[\text{Si}_6\text{N}_{11}]$ angegeben. Weiterhin wurden sogenannte „Line-Scans“ auf stäbchenförmigen Kristallen aller Kationensubstitutionsvarianten der Verbindung $\text{Ln}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$ durchgeführt. Dadurch konnte festgestellt werden, dass die Kristalle homogen aufgebaut waren und keine Gradienten hinsichtlich des Chloreinbaus auftraten. Um das Vorhandensein einer Phasenbreite zu überprüfen, wurden von $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$ verschiedene Proben hergestellt, wobei der Gehalt von CeCl_3 bei der Einwaage der Edukte stark variiert wurde (800, 200, 0 mg). Alle anderen Parameter der Synthese (Tiegel, Menge der weiteren Ausgangsstoffe, Temperaturführung mit $T_{max} = 1820^\circ\text{C}$) wurden gleich gehalten. Zusätzlich wurde der Ansatz ohne CeCl_3 -Einwaage noch zweimal wiederholt. Die erhaltenen Proben wurden für die Mikrosonde präpariert und ihr Chlorgehalt bestimmt (Tabelle 7.11 auf Seite 112). Es konnte festgestellt werden, dass bei einer Einwaage von 800 mg CeCl_3 nicht mehr die Zielphase $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$, sondern CeOCl entsteht. Bei 200 mg CeCl_3 entstand die Zielphase mit dem üblichen Chlorgehalt von ca. 0.8 Atom-%. Bei den Ansätzen ohne

CeCl₃-Einwaage findet man die Zielverbindung mit deutlich verringertem Chlorgehalt. Es wird angenommen, dass der Chlorid-Einbau aus Verunreinigungen im Tiegel herrührt. Die Herstellung von Proben mit noch niedrigerem Chlorgehalt gelang nicht. Aufgrund der Mikrosonden-Analysen wird bei Ce₄[Si₄O_{3+x}N_{7-x}]Cl_{1-x}O_x eine Phasenbreite von ungefähr $0.1 \leq x \leq 0.4$ angenommen. Dies bedeutet, dass zwischen ca. 60 % und ca. 90 % Chlor auf der Cl,O-Lage vorliegen.

Um die Verunreinigung des Tiegels durch Chlorid zu überprüfen wurden aus drei verschieden behandelten gebrauchten Tiegeln Proben entnommen und EDX-Analysen unterzogen. Gegenübergestellt wurden Proben aus einem nicht gereinigten, einem ausgeheizten ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar, 2100 °C, 15 min) und einem ausgeschliffenen und ausgeheizten Tiegel. Es konnte jedoch in den Proben aus den beiden letztgenannten Tiegeln nur Wolfram nachgewiesen werden. In der Probe aus dem ungereinigten Tiegel konnte noch, passend zum vorher verwendeten Eduktgemenge, Cer, Sauerstoff und Stickstoff gefunden werden, aber kein Chlor.

Nun kommt evtl. auch Si(NH)₂ als Quelle für Chlor in Frage, da bei *Graf* [137] in den Elementaranalysen Chlor nachgewiesen werden konnte, jedoch stellt dies einen Widerspruch zu der Tatsache dar, dass Köllisch Ce₄[Si₄O₄N₆]O unter Einsatz von Siliciumdiimid chlorfrei herstellen konnte. Durch EDX-Analysen konnte in Proben von Si(NH)₂ kein Chlorgehalt nachgewiesen werden, wobei aber nicht sicher davon ausgegangen werden kann, dass enthaltenes Chlor nicht beim Auftreffen des Elektronenstrahls auf die Probe in die Gasphase übergeht und sich somit der Messung entzieht. Für dieses Verhalten spricht die Beobachtung, dass bei einer ähnlichen Messung am ausgeheizten Reaktionsprodukt von Si₂Cl₆ mit NH₃ ein anfänglich detektierter geringer Chlorgehalt im Lauf der Messung niedriger wurde [184]. Allerdings spricht gegen einen Einbau von Chlorid aus Si(NH)₂ die Tatsache, dass die Herstellung der von Ce₄[Si₄O_{3+x}N_{7-x}]Cl_{1-x}O_x aus Si(NH)₂, Ce und CeO₂ in einem neuen Tiegel nicht gelang. Die Zielphase konnte nur unter direktem Einsatz von CeCl₃ oder in durch CeCl₃ verunreinigten Tiegeln hergestellt werden.

Zur weiteren Untersuchung des Bildungsverhaltens und der Phasenbreite der Verbindung Ce₄[Si₄O_{3+x}N_{7-x}]Cl_{1-x}O_x wurde bei der bereits etablierten Synthese die maximale Temperatur variiert. Die Synthesen wurden nun bei T_{max} = 1800 °C, 1820 °C (Standard) und 1840 °C durchgeführt. Diese Variation der Temperaturführung hatte jedoch keinen erkennbaren Einfluss auf den Chlorgehalt der Zielverbindung. Erhöhte man die Temperatur weiter, dann konnte ab ca. 1850 °C die Bildung einer neuen Phase festgestellt werden, deren Struktur jedoch nicht vollständig aufgeklärt werden konnte. Die Phase konnte durch eine kubisch F-zentrierte Elementarzelle mit $a \approx 24.4 \text{ \AA}$ indiziert werden (nähere Erläuterungen im Abschnitt 7.4 auf Seite 150 dieser Arbeit). Im festgestellten Entstehungsbereich von Ce₄[Si₄O_{3+x}N_{7-x}]Cl_{1-x}O_x (ca. 1800–1840 °C) hängt die Besetzung der Cl,O-Mischlage von der vorhandenen Menge an Cerchlorid ab, nicht von der Synthesetemperatur.

Tabelle 7.10: Parameter der EPMA-Analysen von $Ln_4[Si_4O_{3+x}N_{7-x}]Cl_{1-x}O_x$ mit $Ln = Ce, Pr, Nd$

Element, Röntgenlinie	Standard	Spektrometer- kristall	Messzeit (Peak) / sek	Messzeit (Untergrund) / sek
Ce, $L\alpha$	$Ce_3Si_6N_{11}$	PET	90	45+45
Pr, $L\alpha$	$Pr_3Si_6N_{11}$	PET	60	30+30
Nd, $L\alpha$	$NdPO_4$	PET	60	30+30
Si, $K\alpha$	$Ce_3Si_6N_{11}$	TAP	90	90
N, $K\alpha$	$Ce_3Si_6N_{11}$	LDE1	120	60+60
O, $K\alpha$	Albit	LDE1	40	20+20
Cl, $K\alpha$	Scapolith	PETH	180	90+90

Tabelle 7.11: Quantitative Ergebnisse der Mikrosonden-Analyse von $Ce_4[Si_4O_{3+x}N_{7-x}]Cl_{1-x}O_x$, dass bei Einwaage verschiedener Mengen von $CeCl_3$ synthetisiert wurde. 200 mg repräsentiert die Standard-einwaage und führt temperaturunabhängig zu einem ähnlichen Chlorgehalt wie in Tabelle 7.12 auf der nächsten Seite. Es wurden Mittelwerte aus jeweils ca. 20–30 Messpunkten ermittelt.

CeCl ₃ - Einwaage	Synthese- temperatur		Ce	Si	O	N	Cl
800 mg	1820 °C	Atomverh.	34.3(2)	–	33.3(2)	–	32.3(2)
		Stöchiom. Formel	1		1		1
200 mg	1820 °C	Atomverh.	21.4(1)	21.1(1)	16.7(2)	36.2(2)	4.63(3)
		Stöchiom. Formel	4	4	3.2	6.9	0.87
0 mg	1820 °C	Atomverh.	20.6(1)	20.9(2)	20.0(4)	35.4(3)	3.1(2)
		Stöchiom. Formel	4	4	3.8	6.8	0.60
0 mg	1820 °C	Atomverh.	20.8(1)	20.7(1)	18(1)	36.1(7)	3.9(7)
		Stöchiom. Formel	4	4	3.6	7	0.75
0 mg	1820 °C	Atomverh.	20.8(1)	20.8(1)	20.1(7)	35.3(4)	3.2(4)
		Stöchiom. Formel	4	4	3.9	6.8	0.59
200 mg	1800 °C	Atomverh.	21.3(2)	21.1(1)	17.0(3)	36.2(2)	4.4(1)
		Stöchiom. Formel	4	4	3.2	6.8	0.84
200 mg	1820 °C	Atomverh.	21.4(1)	21.1(1)	16.7(2)	36.2(2)	4.63(3)
		Stöchiom. Formel	4	4	3.2	6.9	0.87
200 mg	1840 °C	Atomverh.	21.29(6)	21.04(7)	16.7(3)	36.4(2)	4.6(2)
		Stöchiom. Formel	4	4	3.2	6.9	0.87

Tabelle 7.12: Quantitative Ergebnisse der Mikrosonden-Analysen von $Ln_4[Si_4O_{3+x}N_{7-x}]Cl_{1-x}O_x$ mit $Ln = Ce, Pr, Nd$

		Si	Pr	Ce	Cl	N	Nd	O	Summe
Ce₄[Si₄O_{3+x}N_{7-x}]Cl_{1-x}O_x (60 Messpunkte)									
Gew.-%	Mittelwert	13.25		66.33	3.59	11.43		5.91	100.49
	σ	0.09		0.22	0.09	0.12		0.13	0.42
Atomverh.	Mittelwert	21.14		21.22	4.53	36.57		16.54	
	σ	0.10		0.11	0.14	0.21		0.28	
Stöchiom. Formel		3.99		4.01	0.86	6.91		3.12	
Pr₄[Si₄O_{3+x}N_{7-x}]Cl_{1-x}O_x (59 Messpunkte)									
Gew.-%	Mittelwert	13.19	64.72		3.51	11.46		5.93	98.81
	σ	0.09	0.11		0.06	0.15		0.08	0.3
Atomverh.	Mittelwert	21.19	20.72		4.47	36.91		16.71	
	σ	0.17	0.13		0.08	0.25		0.18	
Stöchiom. Formel		4.04	3.95		0.85	7.03		3.18	
Nd₄[Si₄O_{3+x}N_{7-x}]Cl_{1-x}O_x (50 Messpunkte)									
Gew.-%	Mittelwert	13.16			3.79	11.42	66.48	5.59	100.49
	σ	0.05			0.03	0.11	0.1	0.05	0.16
Atomverh.	Mittelwert	21.28			4.86	37.04	20.95	15.86	
	σ	0.1			0.04	0.2	0.1	0.11	
Stöchiom. Formel		4.03			0.92	7.02	3.97	3.00	
Ce₃Si₆N₁₁ (3 Messpunkte)									
Gew.-%	Mittelwert	22.36		56.66	0.01	20.78		0.24	100.1
	σ	0.17		0.19	0.00	0.14		0.01	0.21
Atomverh.	Mittelwert	29.49		14.98	0.01	54.96		0.56	
	σ	0.23		0.07	0.00	0.32		0.03	
Stöchiom. Formel		5.95		3.03		11.10		0.11	
Pr₃Si₆N₁₁ (3 Messpunkte)									
Gew.-%	Mittelwert	22.49	56.66			21.28		0.17	100.60
	σ	0.11	0.07			0.18		0.02	0.37
Atomverh.	Mittelwert	29.29	14.72			55.59		0.40	
	σ	0.07	0.08			0.13		0.05	
Stöchiom. Formel		5.99	3.01			11.36		0.08	

7.2.9 Bestimmung der Härte

An drei für die Mikrosonden-Messungen eingebetteten Proben wurde nach den Elementaranalysen und Entfernen der Kohlenstoffschicht die mechanische Härte bestimmt. Da die Einbettmasse bei kleinen Kristallen harter Materialien eine große Rolle spielt, treten relativ große Fehler bei der Messung auf. Im Rahmen dieser Fehler ist die Härte der drei untersuchten Verbindungen $Ln_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$ mit $Ln = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ als gleich zu betrachten. Die Werte können Tabelle 7.13 entnommen werden.

Tabelle 7.13: Ergebnisse der Härtebestimmung an $Ln_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$ mit $Ln = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$. Es sind jeweils die Mittelwerte aus 4 (Ce) bzw. 5 (Pr, Nd) Messungen angegeben.

Verbindung	Eindruckhärte / GPa	Eindruckmodul / GPa	äquivalente Härte nach Vickers / kp/mm^2
$\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$	11.78 ± 1.8	91.36 ± 13	1114.0 ± 168
$\text{Pr}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$	12.30 ± 0.91	99.35 ± 7.1	1163.0 ± 90
$\text{Nd}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$	11.25 ± 0.44	99.56 ± 4.3	1063.0 ± 42

7.2.10 Röntgen–Absorptionsspektroskopie (XAS) an $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$

Um den Oxidationszustand des Ce in $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$ zu untersuchen, wurde ein Röntgenabsorptionsspektrum an der Ce- L_{III} -Kante aufgenommen. Die Messungen erfolgten am Hasylab/DESY, Hamburg, im Rahmen der XAS-Messungen unter hohem Druck. Es wurde ein Si(111)-Monochromator verwendet, was zu einer Auflösung von 1.5 eV (FWHM) führte. Um eine homogene Absorption zu gewährleisten, wurden die Proben mit B_4C -Pulver verrieben. Wie Abbildung 7.18 zeigt, liegt die Absorptionskante von Ce^{4+} im Vergleich zu der von Ce^{3+} in $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$ stark verschoben vor. Zudem zeigt sie eine deutlich andere Form. Daraus lässt sich schließen, dass Cer in der untersuchten Verbindung in der Oxidationsstufe +III vorliegt.

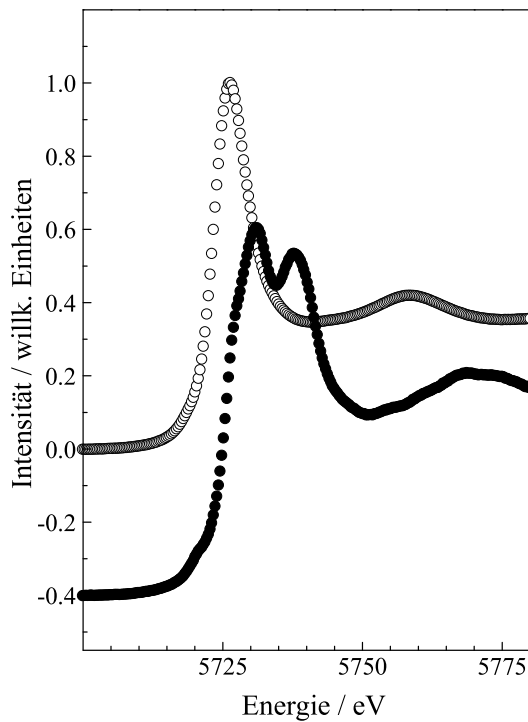


Abbildung 7.18: XAS-Spektrum an der Ce- L_{III} -Kante von $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$ (offene Kreise) und $\text{Ce}^{\text{IV}}\text{O}_2$ zum Vergleich.

7.2.11 Infrarot–Spektroskopie

Um die Abwesenheit von Wasserstoff (N–H) in $Ln_4[Si_4O_{3+x}N_{7-x}]Cl_{1-x}O_x$ mit $Ln = Ce, Pr, Nd$ zu überprüfen, wurden FTIR–Spektren angefertigt. Die Proben wurden dazu mit getrocknetem KBr innig vermengt und verrieben (1 mg Probe auf 250 mg KBr) und zu Pellets gepresst (ca. 10 t Druck). Die Messungen zeigten keine Schwingungen, die auf N–H hinweisen würden (Abbildung 7.19). Es konnten aber bei $Ce_4[Si_4O_{3+x}N_{7-x}]Cl_{1-x}O_x$ um 2100 cm^{-1} zwei sehr schwache Banden detektiert werden, die auf elektronische Übergänge hinweisen. Dieses Verhalten konnte bei den raman-spektroskopischen Untersuchungen unter erhöhtem Druck (Abschnitt 7.2.16 auf Seite 126) nachvollzogen werden.

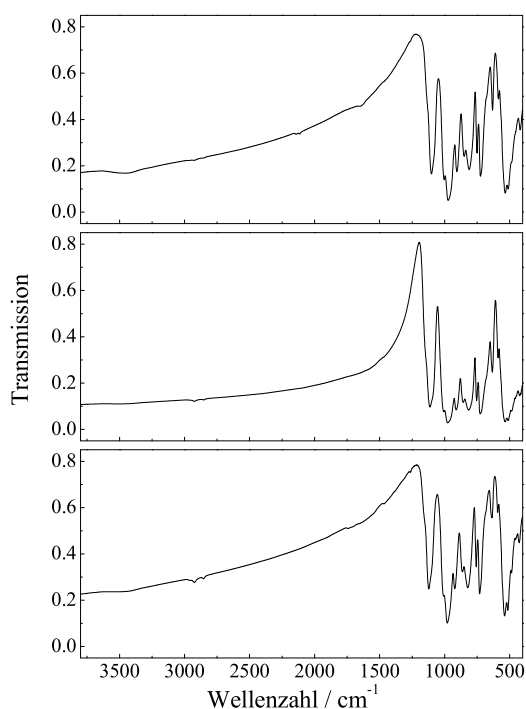


Abbildung 7.19: FTIR–spektroskopische Daten von $Ln_4[Si_4O_{3+x}N_{7-x}]Cl_{1-x}O_x$ mit $Ln = Ce$ (oben), Pr (Mitte), Nd (unten). Die Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen. Bei ca. 2100 cm^{-1} zeigen sich die schwachen Peaks der elektronischen Übergänge der Ce –Verbindung. Die schwachen Banden bei ca. 2900 cm^{-1} wurden durch die Präparation verursacht ($-CH_3$).

7.2.12 Hochdruck–Pulverdiffraktometrie

an $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$

Zur Untersuchung der Hochdruck–Eigenschaften von $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$ wurde die Substanz druckabhängigen pulverdiffraktometrischen Messungen unterzogen. Die Auswertung der Daten wurde von Frau Dr. Alexandra Friedrich, J.W.-Goethe Universität Frankfurt, im Rahmen des DFG SPP 1136 durchgeführt [185].

Für die Hochdruck–Untersuchungen wurden zwei Proben mit $x = 0.18$ und $x = 0.12$ dargestellt (Abbildung 7.20) und deren Element–Zusammensetzung mit Mikrosonden–Analytik bestimmt. Die Probenpräparation für die EPMA erfolgte wie in Abschnitt 3.5.2 auf Seite 43 beschrieben. Es wurde eine Beschleunigungsspannung von 15 kV, ein Probenstrom von 60 nA und ein Strahldurchmesser von $3\ \mu\text{m}$ angewendet. Die verwendeten Standards und weitere Parameter der Messungen sind in Tabelle 7.10 auf Seite 112 in Abschnitt 7.2.8.2 aufgelistet. Die Ergebnisse der Messungen können Tabelle 7.14 entnommen werden.

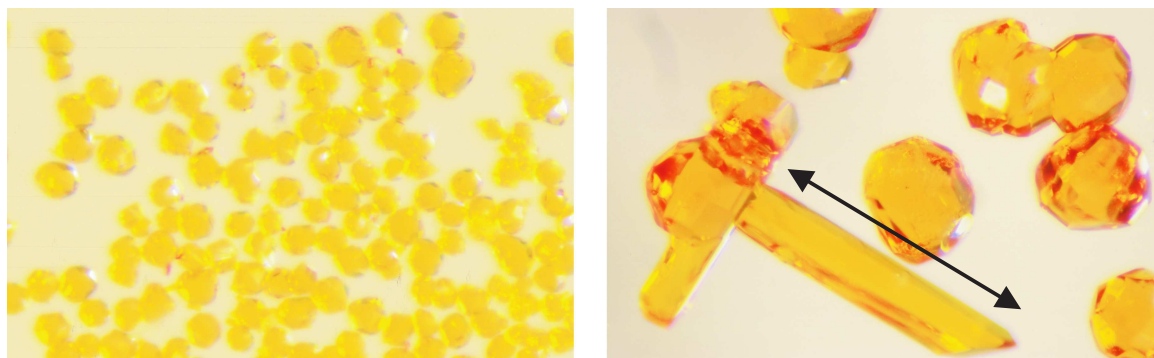


Abbildung 7.20: $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$ mit $x = 0.18$ (Probe 1, links) und $x = 0.12$ (Probe 2, rechts). Der schwarze Pfeil misst ca. 1 mm.

Tabelle 7.14: Quantitative Ergebnisse der Mikrosonden–Analyse von $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$ mit $x = 0.18$ (Probe 1) und $x = 0.12$ (Probe 2) (Mittelwerte aus jeweils ca. 20 Messpunkten)

		Ce	Si	O	N	Cl	Summe
Probe 1	Gew.–%	64.8(4)	13.3(1)	6.1(2)	11.5(2)	3.4(1)	99.2(4)
	Stöchiom. Formel	3.90(5)	4	3.23(6)	6.95(6)	0.82(3)	
Probe 2	Gew.–%	66.2(2)	13.3(1)	6.0(1)	11.6(2)	3.7(1)	100.6(3)
	Stöchiom. Formel	4.00(5)	4	3.15(5)	7.00(6)	0.88(2)	

Die Messung der Hochdruck–Pulverdiffraktogramme erfolgte an der Beamline ID09 am ESRF, Grenoble, Frankreich, wobei Drücke bis 28 GPa erreicht werden konnten. Für die Druckerzeugung wurden *LeToulec*–Diamantstempelzellen (Membranzellen) mit Inconel–Gaskets, die zuerst auf $40\ \mu\text{m}$ Dicke vorgedrückt worden waren, verwendet.

Als Probenkammer diente ein Loch mit einem Durchmesser von $150\ \mu\text{m}$, das mit Hilfe einer Funkenerosions-Bohrmaschine in das Gasket gebohrt worden war. Als Medium zur Übertragung des Druckes von den Diamanten auf die Probe diente Neon. Um eine Druckbestimmung zu ermöglichen wurde ein Rubin zusätzlich zur Probe in die Probenkammer eingebracht. Die Druckbestimmung erfolgte *in-situ* vor und nach jeder Messung mit der Laser-induzierten Rubin-Fluoreszenz-Technik [186]. Für die Aufnahme der Pulverdiffraktogramme (Detektor: MAR345 Image Plate Scanner) wurde Synchrotron-Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 0.4138\ \text{\AA}$ gewählt. Diese Wellenlänge erlaubte, bei einem Proben-Detektor-Abstand von $362\ \text{mm}$ die Datensammlung bis zu $2\theta = 24^\circ$ (maximale Auflösung $\sin\theta/\lambda$ von $0.502\ \text{\AA}^{-1}$). Die Integration der Daten erfolgte mit dem Programm FIT2D [187], die erhaltenen Pulverdiffraktogramme wurden mit dem Programm DatLab [188] korrigiert und *Rietveld*-Verfeinerungen mit dem Programm GSAS [58] unterzogen.

Die untersuchten Verbindungen zeigen bei Normaldruck leicht verschiedene Zellparameter: $10.4255(1)\ \text{\AA}$ (Probe 1 mit $x = 0.18$) und $10.43169(8)\ \text{\AA}$ (Probe 2 mit $x = 0.12$). Das Verhalten der Zellparameter als Funktion des Druckes ist in den Tabellen 2 und 3 in Literatur [185] dokumentiert. Wie bereits durch DFT-Rechnungen für die chlorfreie Verbindung $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_6]\text{O}$ postuliert, erwies sich die hyperbolisch gewellte Schichtstruktur bei Druckerhöhung als instabil und es trat ein reversibler Phasenübergang erster Ordnung mit diskontinuierlicher Änderung der Zellparameter auf. Bei diesem wurde die Symmetrie von kubisch ($P2_13$) nach orthorhombisch ($P2_12_12_1$) reduziert, es handelt sich um einen translationengleichen Übergang vom Index 3. Das Zellvolumen wurde dabei um ca. 5% erniedrigt. Die orthorhombische Elementarzelle wies bei $10.24(2)\ \text{GPa}$ (Probe 1) folgende Zellparameter auf: $a = 8.9573(5)\ \text{\AA}$, $b = 10.4580(6)\ \text{\AA}$, $c = 10.7469(5)\ \text{\AA}$. Innerhalb eines Druckbereiches von ca. $2\ \text{GPa}$ traten jeweils bei beiden Proben die kubische und die orthorhombische Phase gleichzeitig auf. Bei Probe 1 trat die Hochdruckphase erstmalig bei ca. $8.3\ \text{GPa}$ auf, ab $9.5\ \text{GPa}$ wurde sie dominant und ab $10.2\ \text{GPa}$ war die kubische Normaldruckphase völlig verschwunden. Bei Probe 2 begann der Phasenübergang bei leicht höherem Druck um ca. $9.1\ \text{GPa}$, die Hochdruckphase wurde dominant ab ca. $9.9\ \text{GPa}$ und ab $11.3\ \text{GPa}$ lag nur noch die Hochdruckphase vor. Es wird angenommen, dass diese Verschiebung des Phasenüberganges zu höheren Drücken vom höheren Chlorgehalt der Probe 2 herrührt. Beim Entspannen der Proben konnte eine Hysterese bis hinab zu $8.8\ \text{GPa}$ beobachtet werden, was für Phasenübergänge erster Ordnung typisch ist.

Die Abhängigkeit des Zellvolumens der Verbindungen vom Druck wurde mit Hilfe einer Birch-Murnaghan-Zustandsgleichung 3. Ordnung (BM-EOS) (Gleichung 7.4) und des Programms EOS-FIT [189] angepasst.

$$P = \frac{2}{3}B_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \left\{ 1 - \frac{3}{4} [4 - B'] \cdot \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\} \quad (7.4)$$

Für diese Anpassung wurden die Daten beider Proben zusammen verwendet. Es resul-

tierten die Kompressionsmoduln $B_0 = 124(5)$ GPa mit $B' = 5(1)$ bei einem Volumen von $V_0 = 1134.3(4)$ Å³ für die kubische Normaldruckphase und $B_0 = 153(10)$ GPa mit $B' = 3.0(6)$ bei einem Volumen von $V_0 = 1071(3)$ Å³ für die orthorhombische Hochdruckphase. Der Kompressionsmodul der Normaldruckphase entspricht mit $B_0 = 131(2)$ GPa mit $B' = 5.0(2)$ bei einem Volumen $V_0 = 1113.9$ Å³ ungefähr dem berechneten Wert für $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_6]\text{O}$ [167]. Der leicht größere Kompressionsmodul von $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_6]\text{O}$ im Vergleich zu $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$ lässt sich einerseits auf das kleinere Zellvolumen bei Normaldruck zurückführen, passt aber auch zu der Annahme, dass größere Kationen kompressibler sind als kleinere [190], denn das komplexe Kation $[\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x\text{Ln}_4]^{(11-x)+}$ in $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$ ist größer als $[\text{OCe}_4]^{10+}$ in $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_6]\text{O}$.

7.2.13 Hochdruck–Einkristalldiffraktometrie

an $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$

Zur Untersuchung der strukturellen Änderungen von $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$ beim Phasenübergang erster Ordnung wurden Hochdruck–Einkristall–Strukturanalysen durchgeführt. Die Messungen und die Auswertung der Daten wurde von Frau Dr. Alexandra Friedrich, J.W.–Goethe Universität Frankfurt, im Rahmen des DFG SPP 1136 übernommen.

Die Messungen wurden an der Beamline D3 am Hasylab/DESY, Hamburg mit Hilfe von ETH–Diamantstempelzellen an einem Huber–Diffraktometer (mit Punktdetektor) vorgenommen. Es wurden insgesamt zwei Kristalle untersucht, wobei ein Kristall (Kristall A: $150 \times 100 \times 60$ µm³) bei leicht erhöhtem Druck (3.0 GPa) und ein weiterer Kristall (Kristall B: $112 \times 105 \times 35$ µm³) bei zwei verschiedenen Drücken leicht unterhalb (8.5 GPa) und leicht oberhalb (8.6 GPa) des Phasenüberganges untersucht wurde. Die Diamantstempelzellen waren mit Stahl–Gaskets, die zuerst auf 100 µm Dicke vorgeedrückt worden waren, ausgerüstet. Als Probenkammer diente ein Loch mit einem Durchmesser von 220 µm, das mit Hilfe einer Funkenerosions–Bohrmaschine in das Gasket gebohrt worden war. Zur Übertragung des Druckes auf die Probe wurde eine Methanol–Ethanol–Mischung (4:1) verwendet. Für die Druckbestimmung wurde zusätzlich zu den untersuchten Einkristallen ein Rubin in die Probenkammer eingebracht. Die Druckbestimmung erfolgte *ex-situ* mit der Laser–induzierten Rubin–Fluoreszenz–Technik [186]. Für die diffraktometrischen Untersuchungen wurde eine Wellenlänge von $\lambda = 0.45$ Å mit Hilfe eines Si(111)–Doppelkristall–Monochromators ausgewählt. Die Intensitäten der Reflexe wurden mit Hilfe von ω –Scans und der „fixed- ϕ “–Technik [191] gesammelt um jeweils die Reflexe mit der geringsten Schwächung durch die Diamantstempelzelle zu verwenden. So wurden alle erreichbaren Reflexe innerhalb der halben Ewald–Kugel und bei $\phi = 0$ bis zu $2\theta \approx 30^\circ$ gemessen. Die Reflexe des Kristalles B bei 8.6 GPa (Hochdruckphase) waren verbreitert und schwächer als die Reflexe der Normaldruckphase. Es konnte aber trotzdem die Zelle aus den pulverdiffraktometrischen Messungen (Abschnitt 7.2.12 auf Seite 117) bestätigt werden mit $a = 8.967(3)$ Å, $b = 10.479(3)$ Å und $c = 10.824(9)$ Å. Die aus den Hochdruck–Messungen erhaltenen Reflexintensitäten wurden aus den Messdaten mit Hilfe des

Lehmann–Larsen–Algorithmus, der im Programm REDUCE [192] implementiert war, extrahiert und einer *Lorentz–* und *Polarisationskorrektur* unterzogen. Es wurden gleichzeitig auch *Intensitätsverschiebungen* des Primärstrahls korrigiert. Die *Absorption* des Röntgenstrahls durch die Probe, die *Diamanten* und die *Berylliumplatten* der *Diamantstempelzelle* wurden mit Hilfe des Programmes ABSORB, Version 6.0 [189] durchgeführt. Die *Strukturlösungen* und *–verfeinerungen* wurden mit den Programmen SHELXS97–2 [60] und SHELXL97–2 [61] ausgeführt. Als *Startparameter* für die *Strukturverfeinerung* der *Normaldruckphase* wurden die Werte der *Einkristall–Strukturverfeinerung* aus dieser Arbeit (Abschnitt 7.2.3 auf Seite 88) verwendet. Alle *Atome* in den drei *Hochdruck–Datensätzen* wurden mit *isotropen Auslenkungsparametern* verfeinert, mit Ausnahme der *Splitposition* Ce2/Ce3, die mit Hilfe eines *anisotropen Auslenkungsparameters* verfeinert wurde. Die *Auslenkungsparameter* von Atomen, die eine *Split–* oder *Mischlage* besetzten, wurden jeweils gleich gesetzt. Die *Restraints* bezüglich der *Kopplung* der *Besetzungsfaktoren* der *Lagen* Cl/O2 und O3/N3a, die auf der *Elektroneutralität* der *Verbindung* basierten, wurden entsprechend angewendet. Für die *orthorhombische Hochdruckphase* wurden keine *Besetzungsfaktoren* der *Leichtatom–Lagen* verfeinert, sondern die Werte aus dem *Datensatz* von *Kristall B* bei 8.5 GPa (vor dem *Phasenübergang*) übernommen. Um die *Hochdruck–Struktur* mit der *Normaldruck–Struktur* vergleichen zu können, wurde bei der *Hochdruck–Struktur* eine *Ursprungsverschiebung* und eine *Transformation* mit der *Matrix* (0 0 -1, 0 1 0, 1 0 0) angewendet. Dadurch wurde die *orthorhombische Zelle* mit $a > b > c$ aufgestellt. Tabellen mit den *verfeinerten Lagen* der *Kristallstrukturen* und *ausgewählten Atomabständen* und *Winkeln* können *Literatur* [193] entnommen werden. Bei der *Phasenumwandlung* wird die *Symmetrie* von $P2_13$ nach $P2_12_12_1$ reduziert. Diese *translationengleiche Gruppe–Untergruppe–Beziehung* vom *Index 3* führt zu einem *Verlust* der *dreizähligen Drehachsen* des *kubischen Systems*. Aufgrund dieses *Phasenüberganges* kommt es zur *Bildung dreier Domänen* mit *unterschiedlicher Orientierung* im *Orthorhombischen* (*Drillingsbildung*). Diese *Verdrillingung* wurde mit Hilfe eines *4–Kreisdiffraktometers* (XCalibur3, Fa. Oxford Diffraction, Abingdon, UK) mit *CCD–Detektor* an der *J.W.–Goethe Universität Frankfurt* überprüft. Die *drei Domänen* konnten dabei *aufgefunden* und *indiziert* werden. Sie liegen zwischen 120° – 125° bzw. zwischen 240° – 245° rotiert um $[1 \bar{1} \bar{1}]$ vor. Bei den *Hochdruck–Messungen* am *HASYLAB* waren vor allem *Reflexe* eines der *Drillingsindividuen* zugänglich, so dass nur diese für die *Verfeinerung* verwendet werden konnten. Deshalb musste dort kein *Drillingsgesetz* angewendet werden. Es kommt jedoch, *unabhängig* von der *Verdrillingung*, durch den *Symmetrieverlust* beim *Übergang* vom *Kubischen* ins *Orthorhombische* zur *Aufspaltung* einiger *Lagen* (abhängig von ihrer *ursprünglichen Symmetrie* in der *Normaldruckphase*). Bei den so *entstandenen neuen Lagen* wurden die *ursprünglichen Lagenbezeichnungen* zusätzlich mit den *Buchstaben A, B und C* versehen. *Darstellungen* der *Atomordnungen* in der *Elementarzelle* der *Normaldruck–* und der *Hochdruckphase* sind in *Abbildung 7.21* auf der *nächsten Seite* gezeigt. *Details* der *Umgebung* der *komplexen Kationen* $[Cl_{1-x}O_xLn_4]^{(11-x)+}$ können *Abbildung 7.22* auf der *nächsten Seite* entnommen werden.

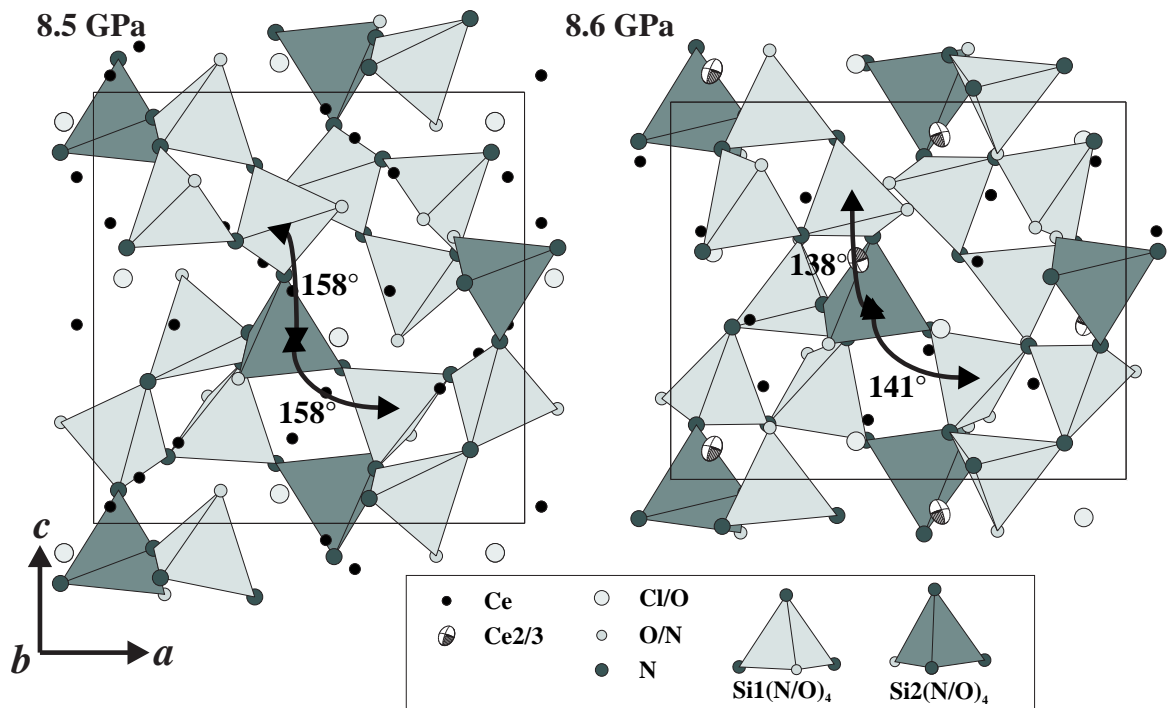


Abbildung 7.21: Elementarzelle der kubischen Normaldruckphase und der orthorhombischen Hochdruckphase von $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$ zum Vergleich [193].

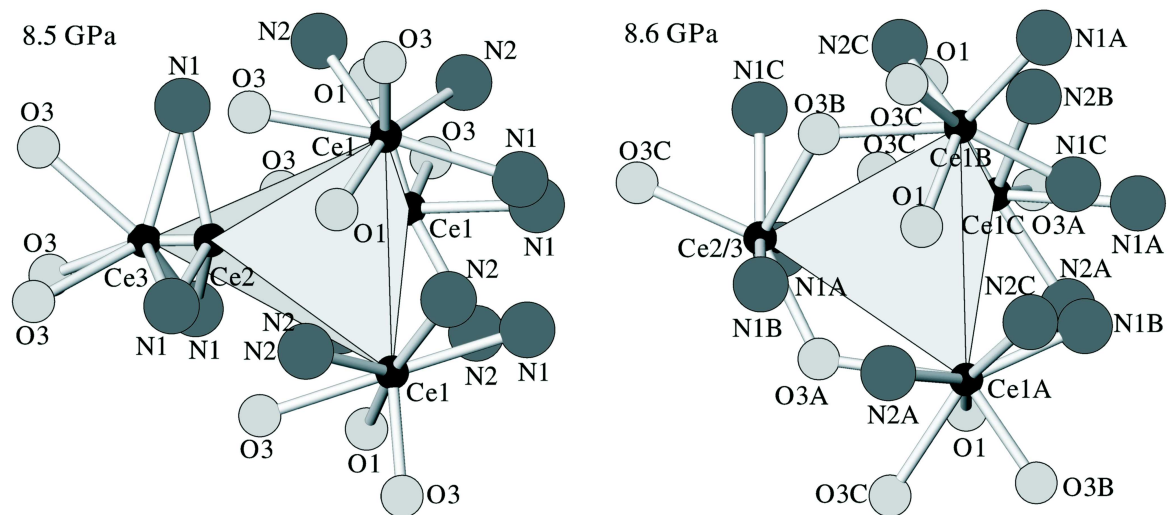


Abbildung 7.22: Änderungen in der Umgebung des komplexen Kations $[\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x\text{Ln}_4]^{(11-x)+}$ von $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$ durch den Phasentübergang zwischen 8.5 und 8.6 GPa [193].

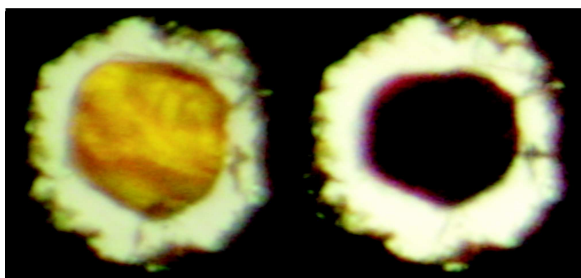


Abbildung 7.23: Farbänderung von orange (links, 8.5 GPa) nach rot (rechts, 8.6 GPa) beim Phasenübergang von $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$ [193].

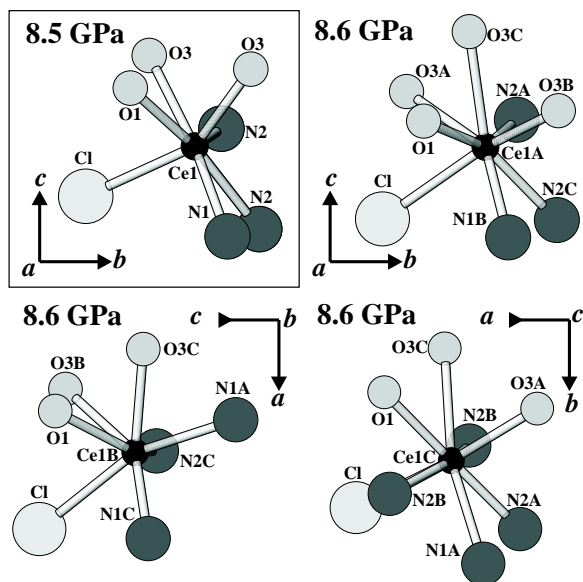


Abbildung 7.24: Koordinationssphären der durch den Phasenübergang aufgespaltenen Position Ce1 (\rightarrow Ce1A, Ce1B, Ce1C). Die Koordination von Ce1 in der Normaldruckphase ist schwarz umrahmt [193].

und Ce1C auf. Diese zeigen nun im Falle von Ce1A und Ce1B eine 8-fache Koordination, Ce1B zeigt eine 7-fache Koordination, jedoch mit anderen Nachbarn, als in der Normaldruckphase (Abbildung 7.24).

Beim Phasenübergang kam es zu einer spontanen Änderung der Kristallfarbe (Abbildung 7.23). Bei der Kompression der kubischen Ausgangsverbindung kommt es vornehmlich zur Verkürzung von Bindungen, da durch die hohe Symmetrie die Rotation von Tetraedern (Veränderung von inter-tetraedralen Winkeln) sehr eingeschränkt ist. Am meisten von der Volumenreduktion und Bindungsverkürzung sind die komplexen $[\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x\text{Ln}_4]^{(11-x)+}$ -Kationen betroffen. Hierbei wird vor allem der Abstand zwischen der Splitposition Ce3 und der Mischlage Cl/O2, der auf der dreizähligen Drehachse liegt, stark verkürzt (um $0.119(5)$ Å). Die TX_4 -Tetraeder in silicatverwandten Verbindungen (hier SiON_3 - und SiN_4 -Tetraeder) repräsentieren ebenso wie die SiO_4 -Tetraeder in Silicaten [190] recht steife und rigide Einheiten. Das Volumen der Tetraeder ändert sich beim Übergang in die Hochdruckphase innerhalb der Standardabweichungen nicht. Es kommt jedoch zur Verkleinerung einiger inter-tetraedraler Si-N-Si-Winkel im Zusammenhang mit der Rotation von $\text{Si}(\text{O},\text{N})_4$ -Tetraedern (Abbildung 7.21 auf der vorherigen Seite). Auch die Koordination der Ce^{3+} -Ionen ändert sich deutlich. Dies ist vor allem bei Ce1 auffällig. Ursprünglich zeigt Ce1 in der kubischen Normaldruckphase eine 7-fache Koordination durch O, N und Cl. In der orthorhombischen Hochdruckphase spaltet die Ce1-Lage in die Lagen Ce1A, Ce1B

7.2.14 Hochdruck-Pulver-XAS-Messungen an $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$

Zur Untersuchung der Farbänderung von $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$ beim Phasenübergang wurden spektroskopische Untersuchungen durchgeführt.

Um zu klären, ob eine Änderung des Oxidationszustandes der Ce^{3+} -Ionen beim Phasenübergang auftritt, wurden druckabhängig Röntgenabsorptionskantenspektren an der Ce- L_{III} -Kante aufgenommen. Die Messungen am Hasylab/DESY und die Auswertung der Daten wurde von Herrn Dr. Rainer Niewa, MPI für Chemische Physik fester Stoffe, Dresden, durchgeführt. Mit Hilfe eines Si(111)-Monochromators wurde eine Auflösung von 1.5 eV (FWHM) erzielt. Um eine homogene Absorption zu gewährleisten, wurden die Proben mit B_4C -Pulver verrieben. Für die Druckerzeugung wurde eine Diacell DXR-6 Diamantstempelzelle (Diacell Products Ltd., Leicester, UK) verwendet. Das Druckmedium war Paraffin. Zum Vergleich und zur Energie-Kalibrierung wurde simultan zu $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$ eine Probe von CeO_2 gemessen. Wie Abbildung 7.25 zeigt, liegt die Absorptionskante von Ce^{4+} im Vergleich zu der von Ce^{3+} in $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$ stark verschoben vor, und zusätzlich zeigt sie eine deutlich andere Form. Bei Erhöhung des Druckes verändert sich die Form und Lage der Absorptionskante von $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$ nicht. Auch das Überschreiten des Phasenüberganges, der ungefähr zwischen 8 und 10 GPa auftritt, hat keinen Einfluss auf das Absorptionskantenspektrum. Dies führt zu dem Schluss, dass sich beim Phasenübergang von $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$ am Oxidationszustand der Cer-Atome nichts oder nur extrem wenig ändert, es bleibt bei der Oxidationsstufe +III.

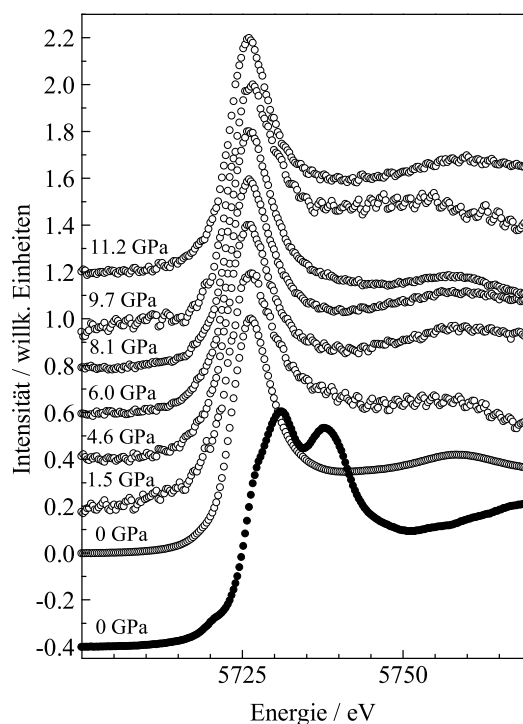


Abbildung 7.25: XAS-Spektren an der Ce- L_{III} -Kante von $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$ (offene Kreise) und $\text{Ce}^{\text{IV}}\text{O}_2$ (gefüllte Kreise) zum Vergleich. Bei Druckerhöhung ändert sich das Spektrum von $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$ kaum.

7.2.15 Hochdruck–Einkristall–Lumineszenzmessungen an $Ln_4[Si_4O_{3+x}N_{7-x}]Cl_{1-x}O_x$ mit $Ln = Ce, Pr$

Zur genaueren Untersuchung der optischen Eigenschaften von $Ce_4[Si_4O_{3+x}N_{7-x}]Cl_{1-x}O_x$ beim Phasenübergang wurde die Methode der Lumineszenzspektroskopie unter hohem Druck angewendet. Zusätzlich wurden auch Experimente an $Pr_4[Si_4O_{3+x}N_{7-x}]Cl_{1-x}O_x$ durchgeführt. Die Messungen wurden von Frau Dr. Alexandra Friedrich in Kooperation mit Herrn Dr. Ulrich Schwarz am MPI für Chemische Physik fester Stoffe in Dresden vorgenommen.

Die Anregungswellenlänge betrug 488 nm. Zur Druckerzeugung wurden DXR-6 Diamantstempelzellen (Diacell Products Ltd., Leicester, UK) mit Methanol–Ethanol–Mischung (Vol.–Verhältnis 4:1) als Druckmedium benutzt. Die Probenkammer im Inconel–Gasket hatte 125 μm Durchmesser. Es wurden spezielle, im geeigneten Wellenlängenbereich optisch durchlässige Diamanten (Typ IIa) verwendet.

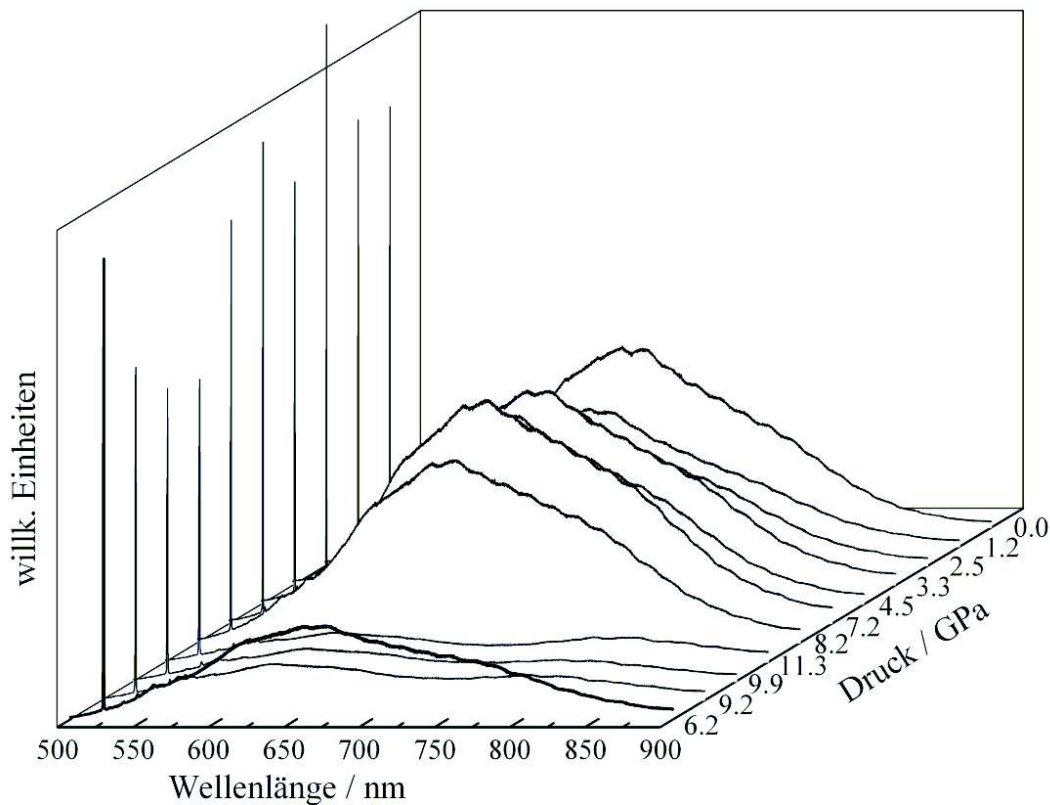


Abbildung 7.26: Druckabhängige Lumineszenzspektroskopie an $Ce_4[Si_4O_{3+x}N_{7-x}]Cl_{1-x}O_x$. Dargestellt ist von hinten nach vorne die Druckerhöhung und nachfolgende Entspannung. Die Messung bei 6.2 GPa ist durch eine stärkere Linie dargestellt, die flachen Banden nach der Phasenumwandlung sind dahinter sichtbar.

Das Lumineszenzspektrum von $Ce_4[Si_4O_{3+x}N_{7-x}]Cl_{1-x}O_x$ (Abbildung 7.26) zeigt eine breite Bande mit einem Maximum bei ca. 660 nm bei Normaldruck. Es wird angenommen, dass diese Bande auf die Überlagerung von $5d \rightarrow 4f$ Übergängen der

beiden mit Ce^{3+} besetzten Atomlagen von $Ce_4[Si_4O_{3+x}N_{7-x}]Cl_{1-x}O_x$ zurückzuführen ist. Bei Druckerhöhung ist keine Verschiebung der Bande zu beobachten. Durch den Phasenübergang verliert die Bande an Intensität und wird durch zwei sehr schwache Banden mit Maxima bei ca. 620 und ca. 800 nm ersetzt. Bei Entspannung tritt die vorherige Bande wieder auf.

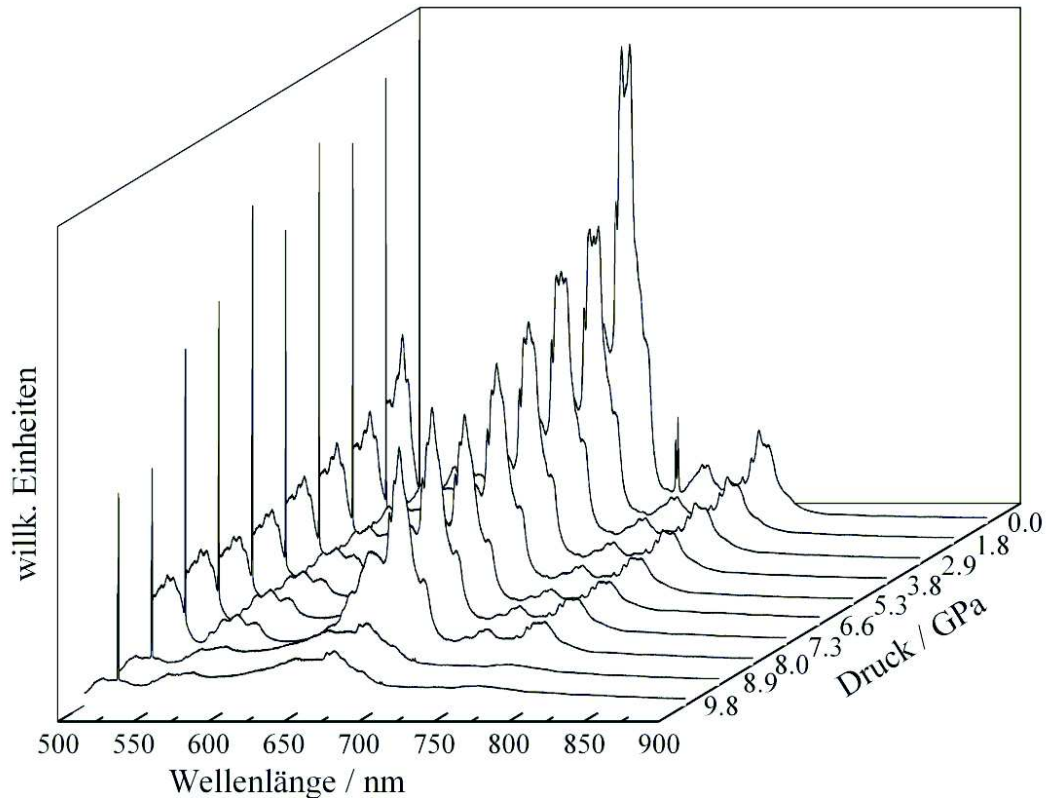


Abbildung 7.27: Druckabhängige Lumineszenzspektroskopie an $Pr_4[Si_4O_{3+x}N_{7-x}]Cl_{1-x}O_x$. Der Druck steigt von hinten nach vorne an, der vermutete Phasenübergang liegt zwischen 8 und 8.9 GPa.

Auch im Lumineszenzspektrum von $Pr_4[Si_4O_{3+x}N_{7-x}]Cl_{1-x}O_x$ (Abbildung 7.27) ist eine deutliche Abnahme der Intensitäten (Beginn zwischen 8.0 und 8.9 GPa) zu erkennen. Daraus kann geschlossen werden, dass auch bei $Pr_4[Si_4O_{3+x}N_{7-x}]Cl_{1-x}O_x$ ein Phasenübergang stattfindet.

7.2.16 Hochdruck–Einkristall–Raman–Spektroskopie an $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$

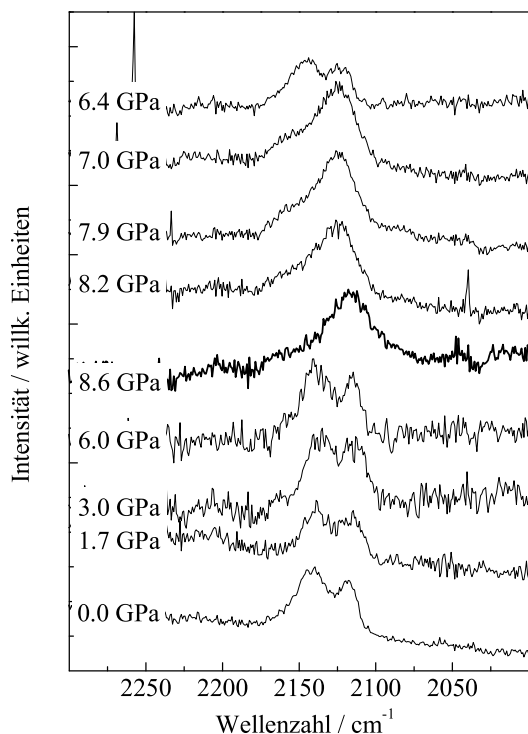


Abbildung 7.28: Hochdruck–Raman–Spektren von $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$. Gezeigt ist hier die Steigerung des Druckes bis zum Phasenübergang (0–8.6 GPa, stärkere Linie) und die anschließende Entspannung (bis 6.4 GPa).

wandlung bei 8.6 GPa verliert A_2 stark an Intensität und A_1 verschiebt sich zu höheren Wellenzahlen. Es wird angenommen, dass dieses Verhalten von der Veränderung der Koordination (siehe Abschnitt 7.2.13 auf Seite 119) und damit auch der Änderung im Ligandenfeld der Ce–Atome verursacht wird.

Um die bereits im IR–Spektrum bei Normaldruck bei ca. 2100 cm^{-1} auftretenden sehr schwachen Banden einer genaueren Untersuchung zu unterziehen, wurden Raman–Spektren (Anregungswellenlänge 633 nm; HeNe–Laser) an Einkristallen aufgenommen. Die Druckerzeugung erfolgte wie bei der Hochdruck–Einkristall–Diffraktometrie (Abschnitt 7.2.13 auf Seite 119). Die zu analysierenden Banden lagen genau im Wellenzahlenbereich, in dem auch die Diamanten der ETH–Diamantstempelzelle optisch durchlässig waren. Die Messungen wurden von Frau Dr. Alexandra Friedrich an der J.W.–Goethe Universität Frankfurt vorgenommen.

Es zeigte sich, dass sich die Intensitäten der zwei bei Raumdruck beobachteten Banden (Maxima bei 2116 und 2146 cm^{-1}) in Abhängigkeit vom Druck stark ändern (Abbildung 7.28). Der Doppelpeak konnte den elektronischen $f \rightarrow f$ –Übergängen A_1 (rechtes Maximum) und A_2 (linkes Maximum) des ${}^2F_{7/2}$ Zustands von Ce^{3+} zugeordnet werden. Bei Druckerhöhung verschieben sich die Maxima leicht zu niedrigeren Wellenzahlen. Nach der Phasenum-

7.3 Substitutionsverwandte Einfach-Schichtsilicathalogenide mit neuer Schichttopologie — $Ln_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]X$ mit $Ln = \text{Ce}, \text{Nd}$ und $X = \text{Cl}, \text{Br}$ und $\text{Pr}_{10}[\text{Si}_{10-x}\text{Al}_x\text{O}_{9+x}\text{N}_{17-x}]\text{Cl}$ mit $x \approx 1$

7.3.1 Substitutionsverwandschaft der Verbindungen

Im Zuge systematischer Untersuchungen auf dem Gebiet der halogenidhaltigen Nitridosilicate konnten die bromid- und chloridhaltigen Verbindungen $\text{Ce}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{Br}$, $\text{Nd}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{Br}$, $\text{Nd}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{Cl}$ und $\text{Pr}_{10}[\text{Si}_{10-x}\text{Al}_x\text{O}_{9+x}\text{N}_{17-x}]\text{Cl}$ dargestellt werden. Dabei ist besonders interessant, dass nicht nur die Darstellung verschiedener kationensubstituierter Verbindungen, sondern auch der Austausch von Si gegen Al gelang und zusätzlich zwei Substitutionsvarianten in Bezug auf das Halogenid (Cl, Br) dargestellt werden konnten. Die substitutionsverwandten Verbindungen kristallisieren isotyp.

Die Verbindungen repräsentieren einen neuen Strukturtyp mit Einfach-Silicatschichten. Bisher konnten nur sehr wenige Verbindungen mit Schichtstrukturen auf dem Gebiet der Nitridosilicate gefunden werden, da Stickstoff eine hohe Tendenz zur Ausbildung von höher vernetzten, dreidimensional verknüpften Tetraeder-Netzwerkstrukturen zeigt. In der Literatur wird nur von fünf Schicht-Strukturtypen auf dem Gebiet der nitridischen Silicate und Aluminosilicate berichtet. Es handelt sich dabei um $M[\text{SiN}_2]$ mit $M = \text{Sr}, \text{Ba}$ [50] mit gewellten Schichten aus an ihren verbleibenden Ecken weiter verbrückten Paaren von kantenverknüpften Tetraedern, $Ln_2[\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4]$ mit $Ln = \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$ [115, 163–165] und $Ln_2[\text{Si}_{2.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{3.5}\text{N}_{3.5}]$ mit $Ln = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ [131] (Melilith-Phasen), die planare Schichten aufweisen, die vollständig aus Fünfferringen aufgebaut sind, $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_6]\text{O}$ [119] und $Ln_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$ mit $Ln = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ (Abschnitt 7 auf Seite 85 dieser Arbeit) mit einer hyperbolisch gewellten Schicht, $\text{Ca}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ [122] mit Schichten wie in Sinoit $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ [111] und zusätzlichen interkalierten Kationen und $\text{Sr}_{10}\text{Sm}_6[\text{Si}_{30}\text{Al}_6\text{O}_7\text{N}_{54}]$, das aus Doppelschichten aufgebaut ist.

Die hier beschriebenen neuen Verbindungen zeigen Schichten mit neuartiger Topologie, die auch auf dem Gebiet der Oxosilicate bisher nicht beobachtet werden konnte.

7.3.2 Synthese

Die Synthese von $Ln_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]X$ mit $Ln = \text{Ce}, \text{Nd}$ und $X = \text{Cl}, \text{Br}$ erfolgte im Hochfrequenzofen. Als typische Gemenge wurden folgende Ausgangsstoffe in einer Glove-Box (Argon-Atmosphäre) eingewogen und in einen Wolfram-Tiegel gefüllt: $Ln = \text{Ce}$, $X = \text{Br}$: Ce (146 mg / 1.0 mmol, Chempur, 99.9 %, Späne), $\text{Si}(\text{NH})_2$ (116 mg / 2 mmol), CeBr_3 (298 mg / 0.8 mmol, Chempur, 99.9 %), CeO_2 (154 mg / 0.9 mmol, Chempur, 99.9 %) und CsBr (1000 mg / 4.7 mmol, Chempur, 99.9 %) als Flux; $Ln = \text{Nd}$, $X = \text{Br}$: Nd (108 mg / 0.7 mmol, Chempur, 99.9 %, Späne), $\text{Si}(\text{NH})_2$ (116 mg, 2 mmol), NdBr_3 (300 mg / 0.8 mmol, Chempur, 99.9 %), Nd_2O_3 (200 mg / 0.6 mmol, Chempur, 99.9 %) und CsBr (1000 mg / 4.7 mmol, Chempur, 99.9 %); $Ln = \text{Nd}$ und $X = \text{Cl}$: Nd (108 mg / 0.7 mmol, Chempur, 99.9 %, Späne), $\text{Si}(\text{NH})_2$ (116 mg / 2 mmol), NdCl_3 (196 mg / 0.8 mmol, Chempur, 99.9 %), Nd_2O_3 (200 mg / 0.6 mmol) and CsCl (1000 mg / 6 mmol, Chempur, 99.9 %). Für die Herstellung von $\text{Pr}_{10}[\text{Si}_{10-x}\text{Al}_x\text{O}_{9+x}\text{N}_{17-x}]\text{Cl}$ wurden folgende Ausgangsstoffe eingewogen: Pr (120 mg / 0.85 mmol, Chempur, 99.9 %, Späne), $\text{Si}(\text{NH})_2$ (58 mg / 1 mmol), PrCl_3 (50 mg / 0.2 mmol, Chempur, 99.9 %), Al_2O_3 (30 mg / 0.3 mmol) und AlN (50 mg / 1.2 mmol). Der jeweilige Tiegel wurde dann in das Reaktorsystem des HF-Ofens überführt und genau zentriert. Die Synthesen erfolgten unter dynamischer N_2 -Atmosphäre (d.h. N_2 wurde automatisch bei Bedarf während der Reaktion nachgeführt). Es wurden insgesamt drei unterschiedliche Temperatur-Programme angewendet. Die Verbindungen $\text{Ce}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{Br}$ und $\text{Nd}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{Br}$ wurden mit derselben Temperaturführung hergestellt (Programm A). Die Darstellung von $\text{Nd}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{Cl}$ und $\text{Pr}_{10}[\text{Si}_{10-x}\text{Al}_x\text{O}_{9+x}\text{N}_{17-x}]\text{Cl}$ erforderte leicht geänderte Temperatur-Programme (Programm B und Programm C). Bei Programm A wurden die Proben in 5 min auf 1030 °C und weiter in 2 h auf 1830 °C (1 h Haltephase). Dann wurde langsam innerhalb von 45 h auf 1030 °C abgekühlt und daraufhin der Ofen ausgeschaltet. Bei Programm B wurde die Probe in 5 min auf 1030 °C und weiter in 2 h auf 1780 °C (1 h Haltephase). Dann wurde langsam innerhalb von 45 h auf 1030 °C abgekühlt und daraufhin der Ofen ausgeschaltet. Bei Programm C wurde die Probe in 1 h auf 1500 °C und weiter in 2 h auf 1830 °C (1 h Haltephase). Dann wurde langsam innerhalb von 60 h auf 1200 °C abgekühlt und daraufhin der Ofen ausgeschaltet. Durch das Ausschalten der Öfen nach dem Abkühlschritt des Temperaturprogrammes wurden die Proben jeweils in ca. 1 h auf Raumtemperatur abgeschreckt.

Auf diese Weise konnten recht große Einkristalle von den Oxonitridosilicathalogeniden $\text{Ce}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{Br}$, $\text{Nd}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{Br}$ und $\text{Nd}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{Cl}$ erhalten werden. Diese traten in kleinen Bündeln in quader- bis stäbchenförmiger Gestalt mit Kantenlängen bis max. 2 mm auf. Das Sialonchlorid $\text{Pr}_{10}[\text{Si}_{10-x}\text{Al}_x\text{O}_{9+x}\text{N}_{17-x}]\text{Cl}$ kristallisierte in eher kleineren Einkristallen (max. ca. 300 μm), die recht fest miteinander verwachsen waren. Zusätzlich traten bei der Herstellung von Sialonen auch erstarrte Schmelzen von glasartigen Phasen auf. Die Verbindungen (Abbildung 7.29 auf der nächsten Seite) zeigen je nach Seltenerd-Element typische Farben, die Ce-Verbindung ist orange, die Nd-Verbindungen sind lila und die Pr-Verbindung hellgrün. Von der Pr-Verbindung konnten keine brauchbaren Fotos angefertigt werden, da die Kristalle kaum zerstörungsfrei aus dem Tiegel zu entnehmen waren.



Abbildung 7.29: Kristalle von $\text{Ce}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{Br}$ (links), $\text{Nd}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{Br}$ (Mitte) und $\text{Nd}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{Cl}$ (rechts). Der weiße Pfeil misst ca. 1 mm.

Zusätzlich zu den Zielverbindungen traten jeweils Nebenprodukte auf, die bei den Nitridosilicathalogeniden jedoch aufgrund unterschiedlichen Aussehens und geringer Anhaftung mit Hilfe einer Pinzette und einem Lichtmikroskop abgetrennt werden konnten. Bei $\text{Pr}_{10}[\text{Si}_{10-x}\text{Al}_x\text{O}_{9+x}\text{N}_{17-x}]\text{Cl}$ war dies nicht so einfach möglich, es gelang jedoch für Einkristall-Strukturuntersuchung und Mikrosonden-Analytik geeignete Kristalle zu erhalten. Bei den auftretenden Nebenprodukten handelte es sich meist um $\text{Ln}_3[\text{Si}_6\text{N}_{11}]$ [74, 77, 95], $\text{Ln}_2[\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4]$ [162–165] bzw. $\text{Pr}_2[\text{Si}_{2.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{3.5}\text{N}_{3.5}]$ [131] (Melilith-Phasen) und $\text{Ln}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ [115, 194] (Cuspidin- oder J-Phasen), es traten aber auch amorphe Nebenprodukte auf, die nicht identifiziert werden konnten. Die Art und Menge der Nebenprodukte hing von der Temperaturführung und dem Eduktgemenge ab. In den Entstehungsbereichen der Zielphasen konnte die Bildung von Nebenphasen nicht unterdrückt werden.

7.3.3 Einkristallstruktur

Die Datensammlung für die Einkristall-Strukturanalysen erfolgte mit einem Stoe IPDS-I Diffraktometer (Mo-K α -Strahlung). Die Integration der Daten erfolgte mit der gerätespezifischen Software. Aufgrund der beobachteten systematischen Auslöschungen bzw. der vorliegenden Reflexbedingungen $0kl$ mit $k=2n$ und $h0l$ mit $h=2n$ des orthorhombischen Gitters wurde die Raumgruppe *Pbam* (Nr. 55) bestimmt. Die zweite mögliche Raumgruppe *Pba2* (Nr. 32) führte zu einer Strukturverfeinerung, die auf ein fehlendes Inversionszentrum hindeutete. Die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden mit Hilfe des Programmes SHELXS [60]. Die Verfeinerung erfolgte mit SHELXL [61] und gelang mit anisotropen thermischen Auslenkungsparametern für alle Atome. Für die Verfeinerung der Leichtatome O, N wurde ein Besetzungsmodell gewählt, das sich an *Paulings* Regeln orientiert [139]. Es wurden alle verbrückenden Positionen mit Stickstoff besetzt und Sauerstoff wurde gleichmäßig auf die terminalen Positionen verteilt, so dass die Elektroneutralität der Verbindungen gewährleistet war. Dieses Modell wurde angewendet, da O und N durch Röntgenstrahlung nicht unterscheidbar sind und keine ausreichenden Mengen phasenreiner Proben für Neutronenbeugungsuntersuchungen zur Verfügung standen. Im Falle des Sialons wurde hinsichtlich von O, N wie gerade beschrieben verfahren, zusätzlich wurden Si und Al gleichmäßig auf allen in Frage kommenden Positionen (Si-Positionen der Oxonitridosilicathalogenide) verteilt, da auch Si und Al nicht durch die Röntgenmethode unterschieden werden können. Relevante kristallographische Daten finden sich in Tabelle 7.15 auf der nächsten Seite. Die Positionen der Atome können den Tabellen 7.16 und 7.17 auf den Seiten 132 und 133, die thermischen Auslenkungsparameter den Tabellen 7.18 und 7.19 auf den Seiten 134 und 135 entnommen werden. In den Tabellen 7.20 – 7.23 auf den Seiten 136 – 139 sind ausgewählte interatomare Abstände und Winkel aufgelistet.

Tabelle 7.15: Kristallographische Daten und Details der Einkristall-Strukturbestimmung für $\text{Ce}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{Br}$, $\text{Nd}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{Br}$, $\text{Nd}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{Cl}$ und $\text{Pr}_{10}[\text{Si}_{10-x}\text{Al}_x\text{O}_{9+x}\text{N}_{17-x}]\text{Cl}$

Seltenerdelement, Halogenid	Ce, Br	Nd, Br	Nd, Cl	Pr, Cl
Diffraktometer			Stoe IPDS-I	
Monochromator			Graphit	
Strahlung			Mo-K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)	
Temperatur / K			293(2)	
Raumgruppe			<i>Pbam</i> (Nr. 55)	
Kristallsystem			orthorhombisch	
Zellparameter,				
$a / \text{Å}$	10.6117(9)	10.523(2)	10.534(2)	10.5973(8)
$b / \text{Å}$	11.2319(10)	11.101(2)	11.109(2)	11.1687(6)
$c / \text{Å}$	11.6288(8)	11.546(2)	11.543(2)	11.6179(7)
Zellvolumen, $V / \text{Å}^3$	1386.0(2)	1348.8(4)	1350.8(4)	1375.07(15)
Formeleinheiten pro Elementarzelle			Z = 2	
Kristallgröße / mm^3	0.299 x 0.162 x 0.159	0.144 x 0.111 x 0.075	0.113 x 0.099 x 0.067	0.300 x 0.167 x 0.148
Kristallfarbe	orange	blasslila	blasslila	hellgrün
Röntgenogr. Dichte / g cm^{-3}	5.138	5.381	5.264	5.092
Messbereich / °	$5.28 < 2\theta < 60.82$	$5.34 < 2\theta < 60.62$	$5.32 < 2\theta < 60.54$	$6.39 < 2\theta < 63.04$
Gemessene Reflexe	13935	13676	13468	15467
Unabh. Reflexe	2176	2020	2103	2384
Beob. Reflexe	1919	1823	1839	2222
Verf. Parameter	122	122	122	122
R_{int}	0.0531	0.0377	0.0344	0.0768
$F(000)$	1892	1932	1896	1876
Extinktionskoeff., χ	0.0077(3)	0.0134(2)	0.00167(7)	0.00169(11)
Abs.-korr.		semi-empirisch, Multi-Scan		
Abs.-koeff. / mm^{-1}	17.975	20.866	19.457	17.939
Min. / max. Transmission	0.031 / 0.057	0.142 / 0.209	0.163 / 0.272	0.027 / 0.070
Min. / max. Restelektr.-dichte / $\text{e} / \text{Å}^3$	-2.786 / 3.689	-2.472 / 1.924	-2.654 / 2.905	-2.574 / 2.818
GooF	1.017	1.098	1.030	1.206
$R1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0356 [0.0308]	0.0239 [0.0206]	0.0253 [0.0193]	0.0337 [0.0305]
$wR2 [I > 2\sigma(I)]$	0.0802 [0.0782]	0.0520 [0.0512]	0.0448 [0.0437]	0.0775 [0.0763]

Tabelle 7.16: Atompositionen und isotrope Auslenkungsparameter von $\text{Ce}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{Br}$ und $\text{Nd}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{Br}$ aus der Einkristall-Strukturanalyse (Standardabweichungen in Klammern). U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des Tensors U_{ij} . * entspricht im Rahmen des Fehlers 0.5

Atom	Wyck.	x	y	z	$s.o.f.$	U_{eq}
Ce1	8i	0.64253(3)	0.10224(3)	0.23527(3)	1	0.00659(11)
Ce2	4h	0.87413(4)	0.12318(4)	0.5000	1	0.00832(12)
Ce3	4e	0	0	0.16742(3)	1	0.00665(12)
Ce4	4g	0.61555(4)	-0.12723(4)	0	1	0.00998(12)
Si1	8i	0.88471(13)	0.25734(12)	0.24655(11)	1	0.0048(3)
Si2	8i	0.65113(13)	0.35632(12)	0.36481(12)	1	0.0051(3)
Si3	4g	0.78242(19)	0.11189(16)	0	1	0.0052(4)
N1	8i	0.8346(4)	0.1834(4)	-0.1228(4)	1	0.0071(8)
N2	8i	0.0218(4)	0.1940(4)	0.2892(4)	1	0.0088(8)
N3	8i	0.7697(4)	0.2533(4)	0.3502(3)	1	0.0056(7)
N4	4h	0.6041(6)	0.3920(6)	1/2	1	0.0080(12)
(N,O)5	8i	0.6817(4)	0.4901(3)	0.3090(3)	0.25, 0.75	0.0070(7)
(N,O)6	8i	0.9171(4)	0.3957(3)	0.2048(3)	0.25, 0.75	0.0059(7)
(N,O)7	4g	0.8498(5)	-0.0249(5)	0	0.25, 0.75	0.0091(10)
(N,O)8	4g	0.6228(6)	0.0916(6)	0	0.25, 0.75	0.0150(12)
Br1	4h	0.5375(3)	0.0270(2)	1/2	0.492(6)*	0.0423(10)
<hr/>						
Nd1	8i	0.642553(18)	0.102941(18)	0.23372(2)	1	0.00533(8)
Nd2	4h	0.87129(3)	0.11979(3)	1/2	1	0.00771(9)
Nd3	4e	0	0	0.16675(3)	1	0.00574(8)
Nd4	4g	0.61370(3)	-0.12753(3)	0	1	0.00874(9)
Si1	8i	0.88506(9)	0.25752(9)	0.24611(10)	1	0.0035(2)
Si2	8i	0.65170(9)	0.35605(8)	0.36467(10)	1	0.0035(2)
Si3	4g	0.78224(13)	0.11056(12)	0	1	0.0039(3)
N1	8i	0.8335(3)	0.1833(3)	-0.1227(3)	1	0.0063(6)
N2	8i	0.0253(3)	0.1939(3)	0.2840(3)	1	0.0077(6)
N3	8i	0.7710(3)	0.2512(3)	0.3521(3)	1	0.0044(6)
N4	4h	0.6008(5)	0.3891(4)	1/2	1	0.0078(9)
(N,O)5	8i	0.6822(3)	0.4923(2)	0.3108(3)	0.25, 0.75	0.0060(5)
(N,O)6	8i	0.9166(3)	0.3980(2)	0.2041(3)	0.25, 0.75	0.0048(5)
(N,O)7	4g	0.8517(4)	-0.0276(4)	0	0.25, 0.75	0.0079(8)
(N,O)8	4g	0.6207(4)	0.0910(4)	0	0.25, 0.75	0.0159(10)
Br1	4h	0.54130(18)	0.02938(16)	1/2	0.495(4)*	0.0360(6)

Tabelle 7.17: Atompositionen und isotrope Auslenkungsparameter von $\text{Nd}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{Cl}$ und $\text{Pr}_{10}[\text{Si}_{10-x}\text{Al}_x\text{O}_{9+x}\text{N}_{17-x}]\text{Cl}$ aus der Einkristall-Strukturanalyse (Standardabweichungen in Klammern). U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des Tensors U_{ij} . * entspricht im Rahmen der Fehler 0.5

Atom	Wyck.	x	y	z	$s.o.f.$	U_{eq}
Nd1	8i	0.643253(19)	0.103366(19)	0.234124(18)	1	0.00592(6)
Nd2	4h	0.87075(3)	0.11974(3)	1/2	1	0.00853(7)
Nd3	4e	0	0	0.16699(2)	1	0.00542(7)
Nd4	4g	0.61378(3)	-0.12711(3)	0	1	0.00874(7)
Si1	8i	0.88558(9)	0.25806(9)	0.24618(8)	1	0.00326(18)
Si2	8i	0.65185(10)	0.35644(9)	0.36474(9)	1	0.00328(18)
Si3	4g	0.78268(14)	0.11096(13)	0	1	0.0037(3)
N1	8i	0.8342(3)	0.1842(3)	-0.1228(3)	1	0.0059(6)
N2	8i	0.0257(3)	0.1946(3)	0.2837(3)	1	0.0082(6)
N3	8i	0.7721(3)	0.2521(3)	0.3521(3)	1	0.0043(6)
N4	4h	0.6008(5)	0.3898(4)	1/2	1	0.0074(9)
(N,O)5	8i	0.6820(3)	0.4922(3)	0.3100(2)	0.25, 0.75	0.0063(5)
(N,O)6	8i	0.9175(3)	0.3984(2)	0.2047(2)	0.25, 0.75	0.0043(5)
(N,O)7	4g	0.8516(4)	-0.0259(4)	0	0.25, 0.75	0.0071(8)
(N,O)8	4g	0.6209(4)	0.0910(5)	0	0.25, 0.75	0.0155(10)
Cl1	4h	0.5755(4)	0.0493(3)	1/2	0.482(9)*	0.0224(11)
Pr1	8i	0.64361(3)	0.10332(3)	0.23600(3)	1	0.01299(9)
Pr2	4h	0.87184(4)	0.12186(4)	1/2	1	0.01570(11)
Pr3	4e	0	0	0.16798(3)	1	0.01195(10)
Pr4	4g	0.61397(4)	-0.12821(4)	0	1	0.01487(10)
(Si,Al)1	8i	0.88540(13)	0.25798(13)	0.24679(11)	0.9, 0.1	0.0102(3)
(Si,Al)2	8i	0.65176(13)	0.35658(13)	0.36513(12)	0.9, 0.1	0.0101(2)
(Si,Al)3	4g	0.78249(19)	0.11073(17)	0	0.9, 0.1	0.0105(3)
N1	8i	0.8337(4)	0.1835(4)	-0.1231(4)	1	0.0127(8)
N2	8i	0.0259(4)	0.1941(4)	0.2862(4)	1	0.0161(8)
N3	8i	0.7716(4)	0.2529(4)	0.3527(4)	1	0.0128(7)
N4	4h	0.6015(6)	0.3917(6)	1/2	1	0.0140(11)
(N,O)5	8i	0.6815(4)	0.4921(4)	0.3097(3)	0.17, 0.83	0.0144(7)
(N,O)6	8i	0.9186(4)	0.3984(3)	0.2040(3)	0.17, 0.83	0.0121(7)
(N,O)7	4g	0.8506(5)	-0.0268(5)	0	0.17, 0.83	0.0148(10)
(N,O)8	4g	0.6199(6)	0.0894(6)	0	0.17, 0.83	0.0195(11)
Cl1	4h	0.5755(5)	0.0491(5)	1/2	0.480(12)*	0.0304(15)

Tabelle 7.18: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter (\AA^2) von $\text{Ce}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{Br}$ und $\text{Nd}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{Br}$, aus der Einkristall-Strukturanalyse (Standardabweichungen in Klammern). Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form $-2\pi^2[(h a^*)^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ce1	0.00529(16)	0.00556(16)	0.00891(17)	-0.00086(9)	-0.00049(9)	-0.00015(9)
Ce2	0.0093(2)	0.0087(2)	0.0070(2)	0	0	0.00332(14)
Ce3	0.0077(2)	0.00661(19)	0.00560(19)	0	0	0.00115(14)
Ce4	0.0192(2)	0.00577(19)	0.0050(2)	0	0	0.00218(15)
Si1	0.0043(6)	0.0056(6)	0.0047(6)	-0.0002(5)	0.0001(4)	-0.0001(5)
Si2	0.0052(6)	0.0052(6)	0.0049(6)	-0.0002(5)	0.0002(5)	0.0011(5)
Si3	0.0068(9)	0.0051(8)	0.0036(8)	0	0	-0.0002(7)
N1	0.010(2)	0.0051(17)	0.0059(19)	-0.0011(15)	0.0014(15)	-0.0013(15)
N2	0.008(2)	0.0064(18)	0.012(2)	0.0022(16)	-0.0031(16)	0.0010(15)
N3	0.0061(19)	0.0057(17)	0.0051(17)	0.0001(15)	0.0025(14)	0.0000(15)
N4	0.007(3)	0.013(3)	0.004(3)	0	0	0.005(2)
(N,O)5	0.0073(16)	0.0062(16)	0.0074(16)	0.0032(13)	-0.0001(13)	-0.0014(13)
(N,O)6	0.0061(17)	0.0064(16)	0.0051(16)	0.0005(13)	-0.0007(14)	-0.0001(13)
(N,O)7	0.012(3)	0.010(2)	0.005(2)	0	0	0.001(2)
(N,O)8	0.015(3)	0.016(3)	0.014(3)	0	0	0.001(2)
Br1	0.058(2)	0.0490(18)	0.0200(11)	0	0	0.0213(12)
Nd1	0.00349(11)	0.00445(11)	0.00751(14)	-0.00091(7)	-0.00030(7)	-0.00007(6)
Nd2	0.00914(14)	0.00772(14)	0.00626(18)	0	0	0.00349(9)
Nd3	0.00671(13)	0.00548(13)	0.00502(17)	0	0	0.00109(9)
Nd4	0.01785(16)	0.00468(14)	0.00370(18)	0	0	0.00205(10)
Si1	0.0034(4)	0.0043(5)	0.0027(6)	-0.0000(3)	-0.0001(3)	-0.0003(3)
Si2	0.0033(4)	0.0041(4)	0.0031(6)	-0.0003(4)	0.0000(3)	0.0005(3)
Si3	0.0048(6)	0.0047(6)	0.0021(8)	0	0	-0.0009(5)
N1	0.0077(13)	0.0078(13)	0.0034(17)	0.0014(12)	0.0015(11)	0.0000(11)
N2	0.0070(14)	0.0062(13)	0.0100(19)	-0.0013(12)	-0.0041(12)	0.0023(11)
N3	0.0040(12)	0.0045(12)	0.0047(17)	-0.005(11)	0.0006(10)	-0.0002(10)
N4	0.011(2)	0.011(2)	0.002(3)	0	0	0.0017(16)
(N,O)5	0.0070(12)	0.0043(11)	0.0066(16)	0.0007(10)	0.0000(10)	0.0001(9)
(N,O)6	0.0049(12)	0.0047(11)	0.0048(16)	-0.0003(9)	0.0003(10)	0.0000(9)
(N,O)7	0.0125(19)	0.0067(18)	0.004(2)	0	0	0.0000(14)
(N,O)8	0.0077(18)	0.018(2)	0.022(3)	0	0	-0.0013(15)
Br1	0.0473(11)	0.0409(11)	0.0198(11)	0	0	0.0180(7)

Tabelle 7.19: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter (\AA^2) von $\text{Nd}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{Cl}$ und $\text{Pr}_{10}[\text{Si}_{10-x}\text{Al}_x\text{O}_{9+x}\text{N}_{17-x}]\text{Cl}$ aus der Einkristall-Strukturanalyse (Standardabweichungen in Klammern). Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form $-2\pi^2[(ha^*)^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Nd1	0.00336(10)	0.00354(10)	0.01086(11)	-0.00133(7)	-0.00046(7)	-0.00001(7)
Nd2	0.00617(13)	0.00718(14)	0.00680(13)	0	0	0.00444(11)
Nd3	0.00617(13)	0.00465(12)	0.00544(12)	0	0	0.00106(10)
Nd4	0.01831(16)	0.00371(13)	0.00420(13)	0	0	0.00250(10)
Si1	0.0024(4)	0.0036(5)	0.0038(4)	-0.0002(3)	-0.0003(3)	0.0002(3)
Si2	0.0023(4)	0.0036(4)	0.0039(4)	-0.0002(3)	0.0000(4)	0.0002(3)
Si3	0.0045(6)	0.0032(6)	0.0034(6)	0	0	-0.0014(5)
N1	0.0063(14)	0.0070(14)	0.0044(13)	0.0007(12)	0.0002(17)	-0.0020(11)
N2	0.0061(14)	0.0069(14)	0.0116(15)	-0.0007(12)	-0.0039(12)	-0.0004(11)
N3	0.0051(4)	0.0031(13)	0.0049(13)	0.0005(10)	-0.0004(11)	0.0010(11)
N4	0.007(2)	0.010(2)	0.005(2)	0	0	0.0069(17)
(N,O)5	0.0060(12)	0.0040(12)	0.0089(13)	0.0014(10)	-0.0012(10)	-0.0001(10)
(N,O)6	0.0049(12)	0.0034(12)	0.0046(12)	0.0008(10)	0.0008(10)	0.0003(10)
(N,O)7	0.0090(19)	0.0072(19)	0.0050(17)	0	0	0.0025(15)
(N,O)8	0.010(2)	0.015(2)	0.021(2)	0	0	0.0015(17)
Cl1	0.0234(19)	0.0263(19)	0.0174(18)	0	0	0.0010(14)
Pr1	0.01035(13)	0.01114(15)	0.01749(15)	-0.00146(9)	-0.00038(9)	-0.00002(8)
Pr2	0.0191(2)	0.0159(2)	0.01216(19)	0	0	0.00562(14)
Pr3	0.01289(17)	0.01283(19)	0.01013(17)	0	0	0.00105(13)
Pr4	0.0248(2)	0.01098(19)	0.00888(17)	0	0	0.00217(14)
(Si,Al)1	0.0100(5)	0.0113(6)	0.0092(6)	0.0003(5)	-0.0002(4)	-0.0002(5)
(Si,Al)2	0.0106(5)	0.0103(6)	0.0093(6)	-0.0004(5)	-0.0002(4)	0.0001(4)
(Si,Al)3	0.0121(8)	0.0109(8)	0.0086(8)	0	0	-0.0001(6)
N1	0.0173(19)	0.0128(19)	0.0079(17)	0.0022(14)	0.0011(14)	-0.0014(15)
N2	0.0140(19)	0.016(2)	0.019(2)	-0.0013(17)	-0.0027(16)	0.0018(16)
N3	0.0121(17)	0.0142(19)	0.0121(18)	-0.0006(15)	-0.0004(14)	0.0018(14)
N4	0.017(3)	0.016(3)	0.010(3)	0	0	0.005(2)
(N,O)5	0.0131(16)	0.0134(17)	0.0168(18)	0.0029(14)	0.0019(13)	-0.0014(13)
(N,O)6	0.0128(16)	0.0118(17)	0.0116(16)	-0.0001(13)	0.0004(13)	-0.0003(12)
(N,O)7	0.018(3)	0.015(3)	0.012(2)	0	0	0.0020(19)
(N,O)8	0.015(2)	0.016(3)	0.028(3)	0	0	-0.001(2)
Cl1	0.035(3)	0.036(3)	0.021(2)	0	0	0.005(2)

Tabelle 7.20: Ausgewählte Atomabstände (Å) und Winkel (°) in $\text{Ce}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{Br}$ aus der Einkristall-Strukturanalyse (Standardabweichungen in Klammern). *Abstand zwischen symmetrieäquivalenten Splitpositionen

Ce1 – (N,O)5	2.409(4)	Ce2 – N4	2.447(7)
Ce1 – (N,O)6	2.419(4)	Ce2 – N3 (2x)	2.530(4)
Ce1 – (N,O)6	2.431(4)	Ce2 – N4	2.607(7)
Ce1 – N3	2.547(4)	Ce2 – (N,O)5	2.742(4)
Ce1 – N1	2.588(4)	Ce2 – (N,O)5	2.742(4)
Ce1 – N2	2.697(4)	Ce2 – N2 (2x)	3.016(5)
Ce1 – (N,O)8	2.7465(7)	Ce2 – Br1	3.732(3)
Ce1 – Br1	3.3814(13)		
		Ce4 – (N,O)6 (2x)	2.420(4)
Ce3 – (N,O)7 (2x)	2.531(4)	Ce4 – (N,O)8	2.459(7)
Ce3 – (N,O)5 (2x)	2.538(4)	Ce4 – (N,O)8	2.560(7)
Ce3 – N2 (2x)	2.609(4)	Ce4 – N1 (2x)	2.616(4)
Ce3 – N1 (2x)	2.755(4)	Ce4 – (N,O)7	2.739(6)
Br1 – Br1*	1.000(6)		
(N,O)6 – Si1 – N2	107.5(2)	Si1 – (O,N)6	1.664(4)
(N,O)6 – Si1 – N3	112.1(2)	Si1 – N2	1.693(4)
N2 – Si1 – N3	113.2(2)	Si1 – N3	1.715(4)
(N,O)6 – Si1 – N1	105.5(2)	Si1 – N1	1.745(4)
N2 – Si1 – N1	107.6(2)		
N3 – Si1 – N1	110.5(2)	Si2 – (O,N)5	1.668(4)
		Si2 – N4	1.697(3)
(N,O)5 – Si2 – N4	101.8(3)	Si2 – N3	1.718(4)
(N,O)5 – Si2 – N3	115.2(2)	Si2 – N2	1.726(4)
N4 – Si2 – N3	117.8(2)		
(N,O)5 – Si2 – N2	104.5(2)	Si3 – (O,N)7	1.695(6)
N4 – Si2 – N2	108.4(3)	Si3 – (O,N)8	1.709(7)
N3 – Si2 – N2	108.2(2)	Si3 – N1 (2x)	1.729(4)
(N,O)7 – Si3 – N8	107.3(3)	Si3 – N1 – Si1	178.9(3)
(N,O)7 – Si3 – N1 (2x)	106.60(18)	Si1 – N2 – Si2	166.0(3)
(N,O)8 – Si3 – N1 (2x)	112.29(19)	Si1 – N3 – Si2	125.0(2)
N1 – Si3 – N1	111.3(3)	Si2 – N4 – Si2	135.7(4)

Tabelle 7.21: Ausgewählte Atomabstände (Å) und Winkel (°) in Nd₁₀[Si₁₀O₉N₁₇]Br aus der Einkristall-Strukturanalyse (Standardabweichungen in Klammern). *Abstand zwischen symmetrieäquivalenten Splitpositionen

Nd1 – (N,O)6	2.383(3)	Nd2 – N4	2.417(5)
Nd1 – (N,O)5	2.388(3)	Nd2 – N3 (2x)	2.481(3)
Nd1 – (N,O)6	2.402(3)	Nd2 – N4	2.578(5)
Nd1 – N3	2.531(3)	Nd2 – (N,O)5	2.663(3)
Nd1 – N1	2.545(3)	Nd2 – (N,O)5	2.663(3)
Nd1 – N2	2.636(3)	Nd2 – N2 (2x)	3.0863(3)
Nd1 – (N,O)8	2.7117(7)	Nd2 – Br1	3.615(2)
Nd1 – Br1	3.3548(10)		
		Nd4 – (N,O)6 (2x)	2.396(3)
Nd3 – (N,O)7 (2x)	2.497(3)	Nd4 – (N,O)8	2.427(5)
Nd3 – (N,O)5 (2x)	2.540(3)	Nd4 – (N,O)8	2.500(5)
Nd3 – N2 (2x)	2.556(3)	Nd4 – N1 (2x)	2.593(3)
Nd3 – N1 (2x)	2.733(3)	Nd4 – (N,O)7	2.739(4)
Br1 – Br1*	1.087(4)		
(N,O)6 – Si1 – N2	106.98(16)	Si1 – (O,N)6	1.667(3)
(N,O)6 – Si1 – N3	112.64(15)	Si1 – N2	1.694(3)
N2 – Si1 – N3	114.08(17)	Si1 – N3	1.715(3)
(N,O)6 – Si1 – N1	105.54(16)	Si1 – N1	1.733(4)
N2 – Si1 – N1	106.67(16)		
N3 – Si1 – N1	110.39(16)	Si2 – (O,N)5	1.666(3)
		Si2 – N4	1.692(2)
(N,O)5 – Si2 – N4	102.0(2)	Si2 – N3	1.692(2)
(N,O)5 – Si2 – N3	116.27(15)	Si2 – N2	1.716(3)
N4 – Si2 – N3	117.1(2)		
(N,O)5 – Si2 – N2	103.88(16)	Si3 – (O,N)7	1.699(4)
N4 – Si2 – N2	109.0(2)	Si3 – (O,N)8	1.713(5)
N3 – Si2 – N2	107.59(16)	Si3 – N1 (2x)	1.718(3)
(N,O)7 – Si3 – N8	108.2(2)	Si3 – N1 – Si1	179.7(2)
(N,O)7 – Si3 – N1 (2x)	106.82(14)	Si1 – N2 – Si2	161.9(2)
(N,O)8 – Si3 – N1 (2x)	111.80(14)	Si1 – N3 – Si2	122.95(19)
N1 – Si3 – N1	111.1(2)	Si2 – N4 – Si2	134.9(3)

Tabelle 7.22: Ausgewählte Atomabstände (Å) und Winkel (°) in Nd₁₀[Si₁₀O₉N₁₇]Cl aus der Einkristall-Strukturanalyse (Standardabweichungen in Klammern). *Abstand zwischen symmetrieäquivalenten Splitpositionen

Nd1 – (N,O)5	2.383(3)	Nd2 – N4	2.425(5)
Nd1 – (N,O)6	2.390(3)	Nd2 – N3 (2x)	2.481(3)
Nd1 – (N,O)6	2.402(3)	Nd2 – N4	2.572(5)
Nd1 – N3	2.535(3)	Nd2 – (N,O)5	2.669(3)
Nd1 – N1	2.550(3)	Nd2 – (N,O)5	2.669(3)
Nd1 – N2	2.626(3)	Nd2 – N2 (2x)	3.097(3)
Nd1 – (N,O)8	2.7161(8)	Nd2 – Cl1	3.207(4)
Nd1 – Cl1	3.208(1)		
		Nd4 – (N,O)6 (2x)	2.402(3)
Nd3 – (N,O)7 (2x)	2.498(3)	Nd4 – (N,O)8	2.424(5)
Nd3 – (N,O)5 (2x)	2.532(3)	Nd4 – (N,O)8	2.505(5)
Nd3 – N2 (2x)	2.562(3)	Nd4 – N1 (2x)	2.589(3)
Nd3 – N1 (2x)	2.738(3)	Nd4 – (N,O)7	2.746(4)
Cl1 – Cl1*	1.931(8)		
(N,O)6 – Si1 – N2	106.69(16)	Si1 – (O,N)6	1.665(3)
(N,O)6 – Si1 – N3	112.52(15)	Si1 – N2	1.692(3)
N2 – Si1 – N3	114.22(16)	Si1 – N3	1.711(3)
(N,O)6 – Si1 – N1	105.70(15)	Si1 – N1	1.731(3)
N2 – Si1 – N1	106.62(17)		
N3 – Si1 – N1	110.57(16)	Si2 – (O,N)5	1.666(3)
		Si2 – N4	1.693(2)
(N,O)5 – Si2 – N4	102.2(2)	Si2 – N3	1.723(3)
(N,O)5 – Si2 – N3	115.90(15)	Si2 – N2	1.721(3)
N4 – Si2 – N3	117.34(18)		
(N,O)5 – Si2 – N2	103.88(16)	Si3 – (O,N)7	1.685(4)
N4 – Si2 – N2	109.1(2)	Si3 – (O,N)8	1.718(5)
N3 – Si2 – N2	107.44(16)	Si3 – N1 (2x)	1.721(3)
(N,O)7 – Si3 – N8	108.1(2)	Si3 – N1 – Si1	179.8(3)
(N,O)7 – Si3 – N1 (2x)	106.88(14)	Si1 – N2 – Si2	161.8(2)
(N,O)8 – Si3 – N1 (2x)	111.94(14)	Si1 – N3 – Si2	123.21(18)
N1 – Si3 – N1	110.8(2)	Si2 – N4 – Si2	134.6(3)

Tabelle 7.23: Ausgewählte Atomabstände (Å) und Winkel (°) in $\text{Pr}_{10}[\text{Si}_{10-x}\text{Al}_x\text{O}_{9+x}\text{N}_{17-x}]\text{Cl}$ aus der Einkristall-Strukturanalyse (Standardabweichungen in Klammern). *Abstand zwischen symmetrie-äquivalenten Splitpositionen

Pr1 – (O,N)5	2.390(4)	Pr2 – N4	2.439(7)
Pr1 – (O,N)6 (2x)	2.411(4)	Pr2 – N3 (2x)	2.490(4)
Pr1 – (O,N)6	2.413(4)	Pr2 – N4	2.587(7)
Pr1 – N3	2.543(4)	Pr2 – (O,N)5	2.704(4)
Pr1 – N1	2.565(4)	Pr2 – (O,N)5	2.704(4)
Pr1 – N2	2.649(5)	Pr2 – N2 (2x)	3.08(5)
Pr1 – (O,N)8	2.7577(7)	Pr2 – Cl1	3.244(6)
Pr1 – Cl1	3.2085(17)		
		Pr4 – (O,N)6 (2x)	2.413(4)
Pr3 – (O,N)7 (2x)	2.531(4)	Pr4 – (O,N)8	2.431(6)
Pr3 – (O,N)5 (2x)	2.534(4)	Pr4 – (O,N)8	2.516(6)
Pr3 – N2 (2x)	2.581(5)	Pr4 – N1 (2x)	2.603(4)
Pr3 – N1 (2x)	2.753(5)	Pr4 – (O,N)7	2.751(6)
Cl1 – Cl1*	1.940(11)		
(O,N)6 – (Si,Al)1 – N2	106.6(2)	(Si,Al)1 – (O,N)6	1.682(4)
(O,N)6 – (Si,Al)1 – N3	112.8(2)	(Si,Al)1 – N2	1.713(5)
N2 – (Si,Al)1 – N3	113.8(2)	(Si,Al)1 – N3	1.724(4)
(O,N)6 – Si1 – N1	105.4(2)	(Si,Al)1 – N1	1.748(4)
N2 – (Si,Al)1 – N1	107.1(2)		
N3 – (Si,Al)1 – N1	110.6(2)	(Si,Al)2 – (O,N)5	1.674(4)
		(Si,Al)2 – N4	1.701(3)
(O,N)5 – (Si,Al)2 – N4	101.9(3)	(Si,Al)2 – N3	1.725(5)
(O,N)5 – (Si,Al)2 – N2	103.8(2)	(Si,Al)2 – N2	1.715(5)
N4 – (Si,Al)2 – N2	109.0(3)		
(O,N)5 – (Si,Al)2 – N3	115.8(2)	(Si,Al)3 – (O,N)7	1.698(6)
N4 – (Si,Al)2 – N3	117.5(3)	(Si,Al)3 – (O,N)8	1.739(6)
N3 – (Si,Al)2 – N3	107.9(2)	(Si,Al)3 – N1 (2x)	1.732(4)
(O,N)7 – (Si,Al)3 – N1 (2x)	106.95(19)	(Si,Al)3 – N1 – (Si,Al)1	179.6(3)
N1 – (Si,Al)3 – N1	111.3(3)	(Si,Al)1 – N2 – (Si,Al)2	163.0(3)
(O,N)7 – (Si,Al)3 – (O,N)8	107.3(3)	(Si,Al)1 – N3 – (Si,Al)2	123.5(3)
(O,N)8 – (Si,Al)3 – N1 (2x)	111.98(19)	(Si,Al)2 – N4 – (Si,Al)2	134.3(4)

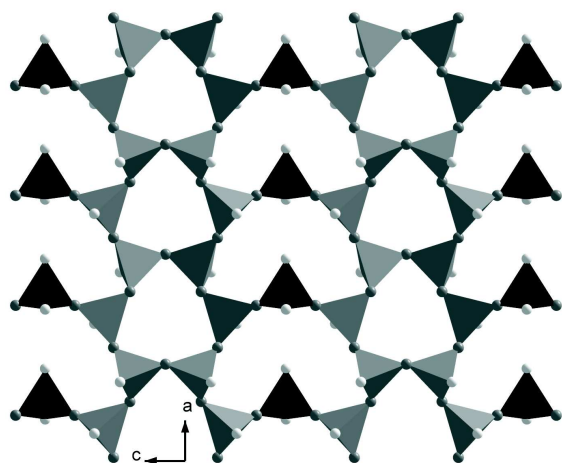


Abbildung 7.30: Anionische Tetraederschicht der vier isotypen Oxonitrido(alumino)silicathalogenide. Q^2 -Tetraeder: hellgrau, Q^3 -Tetraeder: schwarz, N: graue Kugeln, (O,N): weiße Kugeln. Blick entlang b .

$\text{Pr}_{10}[\text{Si}_{10-x}\text{Al}_x\text{O}_{9+x}\text{N}_{17-x}]\text{Cl}$ können durchaus mit denjenigen von Oxosilicaten verglichen werden, da auch hier nur terminale oder zweifach verbrückende Leichtatome (O,N) vorliegen. Dennoch wurde die hier vorliegende Schicht-Topologie bisher nicht bei Oxosilicaten vorgefunden.

Das anionische Tetraedernetzwerk kann gemäß der Formeln ${}^2_{\infty}[(\text{Si}_{10}^{[4]}\text{O}_9^{[1]}\text{N}_3^{[1]}\text{N}_{14}^{[2]})^{(29)-}]$ und ${}^2_{\infty}[(\text{Si}_9^{[4]}\text{Al}_1^{[4]}\text{O}_{10}^{[1]}\text{N}_2^{[1]}\text{N}_{14}^{[2]})^{(29)-}]$ beschrieben werden. Die Schichten $[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]^{29-}$ bzw. $[\text{Si}_{10-x}\text{Al}_x\text{O}_{9+x}\text{N}_{17-x}]^{29-}$ sind aus $[\text{SiN}_2(\text{O/N})_2]^-$ und $[\text{SiN}_3(\text{O/N})]^-$ -Einheiten bzw. beim Sialon aus $[(\text{Si,Al})\text{N}_2(\text{O/N})_2]^-$ und $[(\text{Si,Al})\text{N}_3(\text{O/N})]^-$ -Einheiten aufgebaut (Abbildung 7.30). Diese repräsentieren Tetraeder vom Q^2 - und Q^3 -Typ. Das molare Verhältnis von $Q^2:Q^3$ beträgt 1:4, was zu einer weniger dicht verknüpften Schicht führt als z.B. bei $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_6]\text{O}$ [119], in dem die Schichten ausschließlich aus Q^3 -Tetraedern aufgebaut sind. Der Kondensationsgrad $\kappa = \frac{2}{5.2} = 0.38$ liegt im Bereich, der auch bei offen- und geschlossen-verzweigten Einfach-Schichtsilicaten gefunden wird (von $\kappa = \frac{2}{4.67} = 0.43$ in $\text{NaPr}[\text{Si}_6\text{O}_{14}]$ bis $\kappa = \frac{2}{5.71} = 0.35$ in Meliphanit [73]). Nach *Liebau* muss die anionische Silicatschicht als offen-verzweigte Vierer-Einfach-Schicht bezeichnet werden [73, 195]. Die Formel für die Oxonitridosilicathalogenide nach *Liebau* lautet $Ln_{10} \{oB, 1_{\infty}^2\} [{}^4\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}] X$. Dies kann auch unter der Internet-Adresse <http://www.is.informatik.uni-kiel.de/hjk/crystana.html> mit Hilfe des Programmes CRYSTANA überprüft werden. Hierzu wird das Cif-File aus der Einkristall-Strukturanalyse eingesendet und man erhält eine Klassifizierung des Polyedernetzwerkes.

Betrachtet man die in der Tetraeder-Schicht vorliegenden Tetraederringe, so kann die Schicht aus gewellten Ketten von Sechseringen aufgebaut angesehen werden, die über Q^2 -Tetraeder verknüpft werden (Abbildung 7.31 auf der nächsten Seite). Diese Ver-

Die Verbindungen $\text{Ce}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{Br}$, $\text{Nd}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{Br}$, $\text{Nd}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{Cl}$ und $\text{Pr}_{10}[\text{Si}_{10-x}\text{Al}_x\text{O}_{9+x}\text{N}_{17-x}]\text{Cl}$ kristallisieren isotyp in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbam$ (Nr. 55). Die vier Verbindungen zeigen annähernd gleiche Zellparameter (Tabelle 7.15 auf Seite 131). Die größten Unterschiede sind hinsichtlich der Länge der b -Achse zu finden, da diese senkrecht zu den in der Struktur auftretenden Tetraederschichten und den dazwischen liegenden Kationen orientiert ist. Die Ce-Verbindung mit den größten Kationen (Ce^{3+}) zeigt demnach die längste b -Achse. Der Einbau von Chlorid oder Bromid hat hingegen wenig Einfluss auf die Dimension der Elementarzelle. Die Tetraederschichten in den Verbindungen $\text{Ce}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{Br}$, $\text{Nd}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{Br}$, $\text{Nd}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{Cl}$ und

knüpfung führt zur Bildung von Achterrungen. Hier wurde auch der Winkel angegeben, der die Wellung der Schicht spezifiziert. Er liegt bei allen vier Verbindungen bei ca. 131° und wird von den Sechseringen eingeschlossen. Die verknüpfenden Q^2 -Tetraeder liegen abwechselnd oberhalb und unterhalb der Sechsering-Ketten.

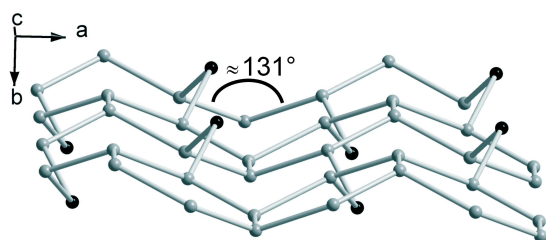


Abbildung 7.31: Topologische Ansicht der anionischen Tetraederschicht der vier isotypen Oxonitrido(alumino)silicathalogenide. Gut erkennbar sind die fast planaren Sechseringe und die Verknüpfung der Sechsering-Ketten oberhalb und unterhalb der Schicht. Si aus Q^3 -Tetraedern: grau, Si aus Q^2 -Tetraedern: schwarz.

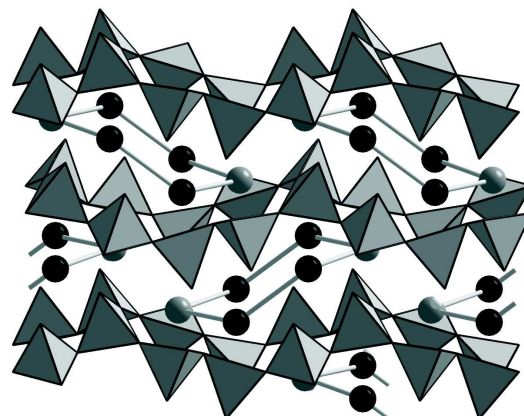


Abbildung 7.32: Sechsringe aus $Ln1$ und $Ln2$ Kationen zwischen den Tetraederschichten der vier isotypen Oxonitrido(alumino)silicathalogenide. $Ln3$ und $Ln4$ sind nicht dargestellt. $Ln1$: schwarze Kugeln, $Ln2$: graue Kugeln. Blick entlang $[001]$.

Entlang $[010]$ liegen die Schichten in einer ABAB-Schichtenfolge vor, wobei jede zweite Schicht um 180° gedreht auftritt. Der Abstand zwischen zwei äquivalenten Schichten entspricht der Länge des Zellparameters b . Zwischen den Schichten sind die $Ln1$ - und $Ln2$ -Kationen angeordnet. Sie bilden dort Sechsringe, die der Wellung der anionischen Tetraederschicht folgen (Abbildung 7.32) und sich zwischen den Sechser-Ringen aus $[(Si,Al)(O,N)_4]$ -Tetraedern befinden. Die restlichen Kationen vom Typ $Ln3$ und $Ln4$ liegen näher bei den verbrückenden Q^2 -Tetraedern. Eine Übersicht über die Positionen der Kationen ist in Abbildung 7.33 dargestellt. Die Koordinationssphären der Kationen können Abbildung 7.34 auf der nächsten Seite entnommen werden. Nur die $Ln1$ - und $Ln2$ -Atome beteiligen sich an der

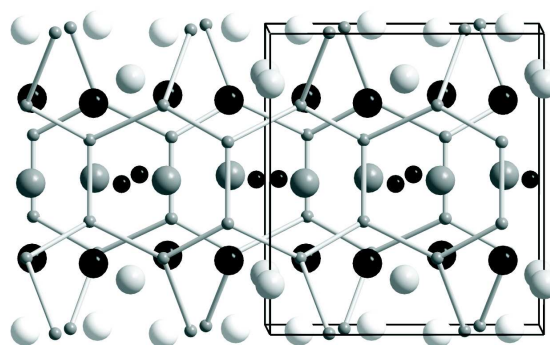


Abbildung 7.33: Übersicht über die vier kristallographisch verschiedenen Positionen der Ln -Atome. Hier sind beide möglichen Positionen für das Halogenid-Ion eingezeichnet. Halogenid: kleine schwarze Kugeln, $Ln1$: schwarze Kugeln, $Ln2$: mittelgraue Kugeln, $Ln3$ hellgraue Kugeln, $Ln4$ weiße Kugeln. Blick entlang $[010]$.

Koordination der Halogenide. Die Atom-

positionen $Ln3$ und $Ln4$ befinden sich weiter von den Halogenid-Ionen entfernt. Die Halogenid-Ionen sind statistisch fehlgeordnet auf einer halbbesetzten Splitposition anzutreffen. Diese befindet sich in der Mitte der Sechsringe aus $Ln1$ und $Ln2$ Kationen. Der Abstand zwischen den beiden möglichen Positionen wird in Abhängigkeit von der steigenden Größe der Halogenid-Ionen kleiner: Pr/Cl 1.940(11) Å, Nd/Cl: 1.931(8) Å, Nd/Br: 1.087(4) Å und Ce/Br: 1.000(6) Å. Aufgrund der Splitposition mit Besetzungsfaktor 0.5 ist stets nur eine der beiden Positionen besetzt. Die Halogenid-Ionen haben drei näher gelegene und fünf weiter entfernte Kationen als Nachbarn (Abbildung 7.35) und sind vorwiegend durch die näher liegenden Kationen dreifach in Form einer dezentrierten trigonalen Umgebung koordiniert (Abbildung 7.36 auf der nächsten Seite).

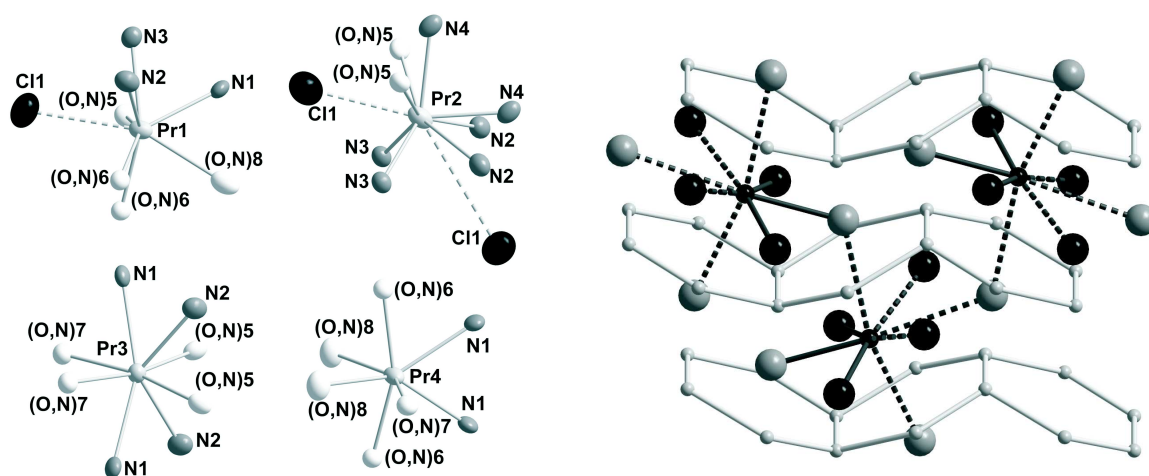


Abbildung 7.34: Koordinationssphären der Kationen $\text{Pr}_{10}[\text{Si}_{10-x}\text{Al}_x\text{O}_{9+x}\text{N}_{17-x}]\text{Cl}$. In den anderen Verbindungen sind die entsprechenden Koordinationssphären fast identisch, weshalb hier $\text{Pr}_{10}[\text{Si}_{10-x}\text{Al}_x\text{O}_{9+x}\text{N}_{17-x}]\text{Cl}$ ausgewählt wurde. Die Schwingungsellipsoide wurden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90% dargestellt.

Abbildung 7.35: Topologische Darstellung der Tetraederschicht und der Umgebung der Halogenid-Ionen durch die Kationen $Ln1$ und $Ln2$. Die Besetzung der Halogenid-Position wurde willkürlich ausgewählt. Gestrichelte Linien verbinden die Halogenid-Ionen mit den weiter entfernten Kationen. $Ln1$: schwarze Kugeln, $Ln2$: graue Kugeln, Halogenid: kleine schwarze Kugeln, Si: kleine graue Kugeln.

Solche Koordinationssphären von Halogeniden konnten auch bereits in Seltenerd-oxosilicatchloriden gefunden werden, z.B. in $\text{Tb}_3\text{Cl}_5[\text{SiO}_4]$ [151]. Um die Koordinationssphäre besser vergleichen zu können, sind in Tabelle 7.24 auf der nächsten Seite die Abstände zu Nachbaratomen der Halogenide in $\text{Ce}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{Br}$, $\text{Nd}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{Br}$, $\text{Nd}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{Cl}$ und $\text{Pr}_{10}[\text{Si}_{10-x}\text{Al}_x\text{O}_{9+x}\text{N}_{17-x}]\text{Cl}$ zusammengefasst.

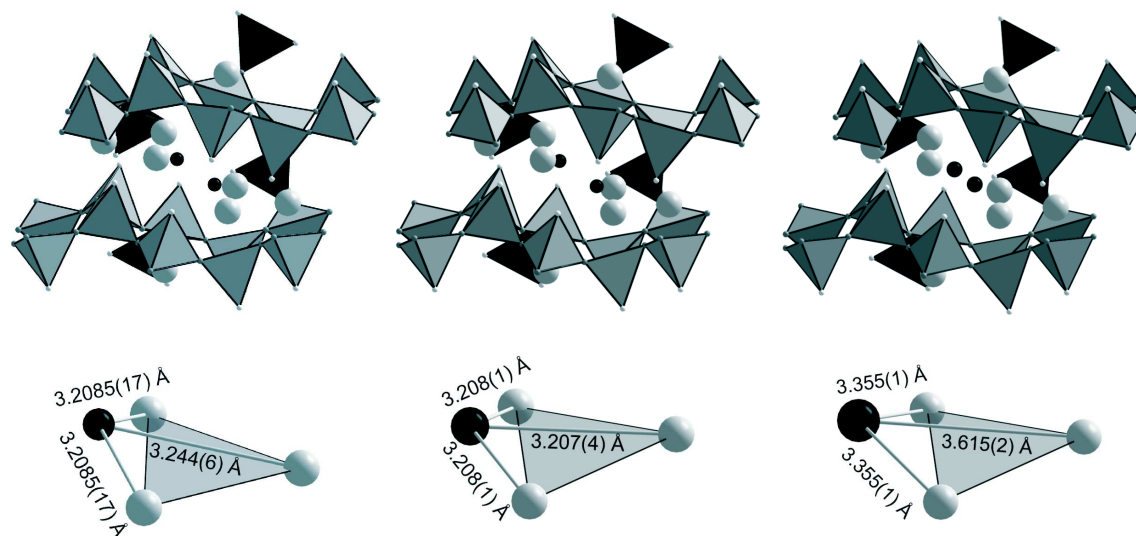


Abbildung 7.36: Mögliche Positionen der Halogenid-Ionen in $\text{Pr}_{10}[\text{Si}_{10-x}\text{Al}_x\text{O}_{9+x}\text{N}_{17-x}]\text{Cl}$, $\text{Nd}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{Cl}$ und $\text{Nd}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{Br}$ (oben) und Detail der Koordinationssphäre des entsprechenden Halogenid-Ions. Pr, Nd: graue Kugeln, Halogenid: schwarze Kugeln; N: kleine graue Kugeln, (O,N): kleine weiße Kugeln.

Tabelle 7.24: Umgebung der Halogenid-Ionen in $\text{Ce}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{Br}$, $\text{Nd}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{Br}$, $\text{Nd}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{Cl}$ und $\text{Pr}_{10}[\text{Si}_{10-x}\text{Al}_x\text{O}_{9+x}\text{N}_{17-x}]\text{Cl}$. Angegeben sind die Abstände (Å, aus den Einkristall-Strukturanalysen) zu den genannten Atomen.

$\text{Ce}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{Br}$		$\text{Nd}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{Br}$		$\text{Nd}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{Cl}$		$\text{Pr}_{10}[\text{Si}_9\text{AlO}_{10}\text{N}_{16}]\text{Cl}$	
Ce1	3.381(1) 2x	Nd1	3.355(1) 2x	Nd1	3.208(1) 2x	Pr1	3.2085(2) 2x
Ce2	3.732(3)	Nd2	3.615(2)	Nd2	3.207(4)	Pr2	3.244(6)
Ce1	3.903(2) 2x	Nd1	3.918(1) 2x	Nd1	4.196(3) 2x	Pr1	4.207(4) 2x
Ce2	4.295(2)	Nd2	4.286(2)	Nd2	4.263(4)	Pr2	4.262(6)
Ce2	4.632(2)	Nd2	4.639(2)	Nd2	4.805(3)	Pr2	4.804(6)
Ce2	4.682(2)	Nd2	4.647(2)	Nd2	5.062(4)	Pr2	5.111(5)
(O/N)5	3.740(5) 2x	(O/N)5	3.662(5) 2x	(O/N)5	3.426(4) 2x	(O,N)5	3.453(6) 2x
(O/N)6	3.764(4) 2x	(O/N)6	3.741(3) 2x	N3	3.504(5) 2x	N3	3.525(7) 2x
(O/N)6	3.767(4) 2x	(O/N)6	3.748(4) 2x	N4	3.792(6)	N4	3.836(9)
N3	3.945(5) 2x	N3	3.850(4) 2x	(O/N)6	3.799(3) 2x	(O,N)6	3.829(4) 2x
N2	3.982(5) 2x	N2	3.960(4) 2x	N2	3.821(4) 2x	N2	3.830(6) 2x
				Si2	3.837(3) 2x	(Si,Al)2	3.860(5) 2x
				(O/N)6	3.838(3) 2x	(O,N)6	3.865(4) 2x

7.3.4 *Rietveld*–Verfeinerung der Röntgen–Pulverdaten von $Ln_{10}[Si_{10}O_9N_{17}]X$ mit $Ln = Ce, Nd$ und $X = Cl, Br$

Von $Ce_{10}[Si_{10}O_9N_{17}]Br$, $Nd_{10}[Si_{10}O_9N_{17}]Br$ und $Nd_{10}[Si_{10}O_9N_{17}]Cl$ konnten Röntgen–Pulverdiffraktogramme aufgenommen werden. Von $Pr_{10}[Si_{10-x}Al_xO_{9+x}N_{17-x}]Cl$ konnte keine geeignete Probe für ein Pulverdiffraktogramm gewonnen werden. Relevante Parameter der *Rietveld*–Verfeinerungen sind in Tabelle 7.25 zusammengefasst. Die grafischen Darstellungen der *Rietveld*–Verfeinerungen sind in Abbildung 7.37 auf der nächsten Seite zusammengestellt.

Tabelle 7.25: Kristallographische Daten und Details der Röntgen–Pulverdiffraktometrie für $Ce_{10}[Si_{10}O_9N_{17}]Br$, $Nd_{10}[Si_{10}O_9N_{17}]Br$ und $Nd_{10}[Si_{10}O_9N_{17}]Cl$.

Seltenerdelement, Halogenid	Ce, Br	Nd, Br	Nd, Cl
Diffraktometer		Stoe Stadi P	
Monochromator		Germanium	
Strahlung		Mo–K α ($\lambda = 0.7093 \text{ \AA}$)	
Temperatur / K		293(2)	
Probengefäß		Glaskapillare	
Untergrund		fixiert	
Messbereich / °	$3 < 2\theta < 60$	$2 < 2\theta < 60$	$2 < 2\theta < 60$
Beobachtete Reflexe	2114	2061	2114
Verfeinerte Parameter	53	53	56
R_{F2}	0.1281	0.1164	0.0713
$R_{p(fit)}$	0.0671	0.0431	0.0451
$wR_{p(fit)}$	0.0916	0.0559	0.0585
$R_{p(Untergrund)}$	0.0766	0.0460	0.0422
$wR_{p(Untergrund)}$	0.1071	0.0621	0.0528
Red. χ^2	5.525	2.266	1.795
Zellparameter, $a / \text{Å}$	10.5988(12)	10.5072(4)	10.5169(3)
$b / \text{Å}$	11.2115(13)	11.0835(4)	11.0940(3)
$c / \text{Å}$	11.5969(13)	11.5344(4)	11.5249(3)
Zellvolumen, $V / \text{Å}^3$	1378.1(3)	1343.2(1)	1344.66(7)

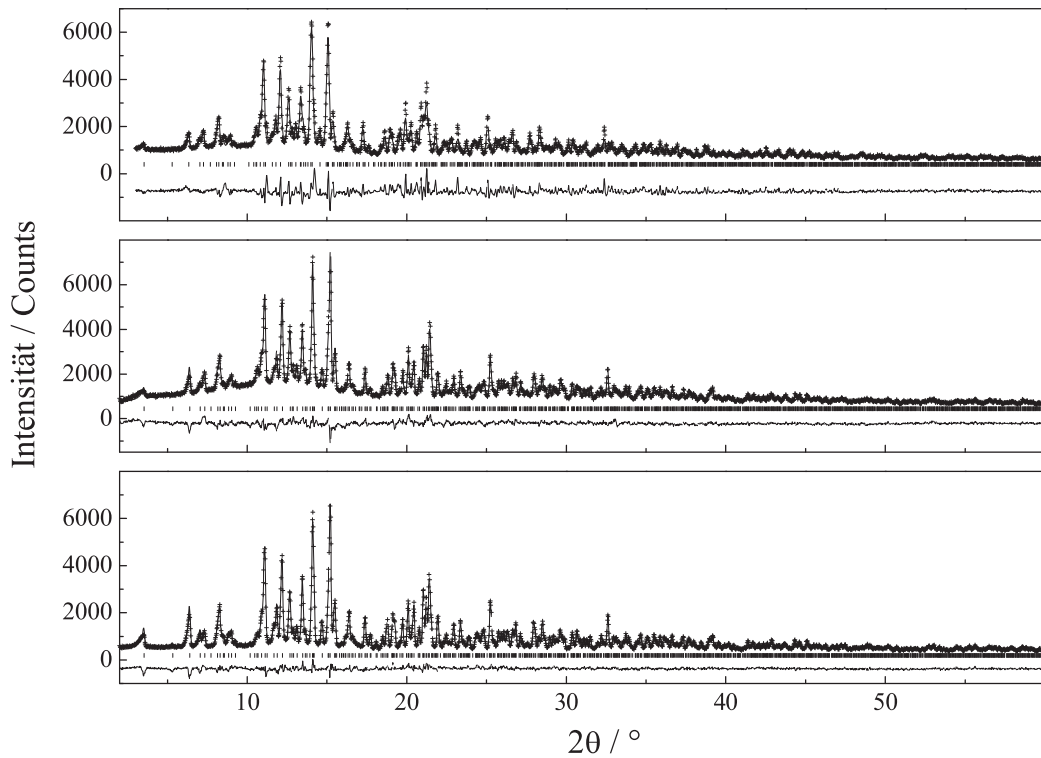


Abbildung 7.37: *Rietveld*-Verfeinerung der Röntgen-Pulverdaten (Mo-K α) von Ce₁₀[Si₁₀O₉N₁₇]Br (oben), Nd₁₀[Si₁₀O₉N₁₇]Br (Mitte) und Nd₁₀[Si₁₀O₉N₁₇]Cl (unten) bei Raumtemperatur. Gezeigt sind jeweils das gemessene (Kreuze) und das berechnete (durchgezogene Linie) Pulverdiffraktogramm und der Differenzplot (untere durchgezogene Linie). Die senkrechten Striche markieren die symmetrieeerlaubten Positionen der Reflexe.

7.3.5 Chemische Analytik

7.3.5.1 Analytik durch Fa. Pascher

Es wurden 30.2 mg $\text{Nd}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{Br}$ für Doppelanalysen jedes in der Probe enthaltenen Elementes (Nd, Si, O, N, Br) herangezogen. Die Ergebnisse der Analysen sind in Tabelle 7.26 zusammengefasst. Die Berechnung der erwarteten Werte erfolgte auf Basis der angenommenen Summenformel $\text{Nd}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{Cl}$ aus der Mikrosonden-Analytik (Abschnitt 7.3.5.2). Die gemessenen Werte stimmen mit der angenommenen Summenformel gut überein.

Tabelle 7.26: Ergebnis der chemischen Analysen von $\text{Nd}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{Cl}$ (alle Werte in Gewichts-%).

	Nd	Si	O	N	Br	Summe
gemessen	65.6 / 65.9	13.0 / 12.9	6.8 / 7.2	11.2 / 11.3	3.55 / 3.54	
Mittelwert	65.8	13.0	7.0	11.3	3.55	100.65
berechnet	66.0	12.9	6.6	10.9	3.66	100

7.3.5.2 Mikrosonden-Analytik (EPMA)

Die für die Analyse von $\text{Ln}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$ mit $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ erarbeitete Messstrategie erwies sich ebenso geeignet für Messungen an $\text{Ce}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{Br}$, $\text{Nd}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{Br}$, $\text{Nd}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{Cl}$ und $\text{Pr}_{10}[\text{Si}_{10-x}\text{Al}_x\text{O}_{9+x}\text{N}_{17-x}]\text{Cl}$ (Abschnitt 3.5.2 auf Seite 43). Bei Beachtung aller dort genannten Besonderheiten und unter Verwendung der in Tabelle 7.27 auf der nächsten Seite genannten Parameter konnten Messungen mit befriedigenden Fehlerbereichen durchgeführt werden. Für die Messung des Bromgehaltes der entsprechenden Proben wurde KBr (Reinheit: für Infrarot-Spektroskopie) aus destilliertem Wasser umkristallisiert. Einige der erhaltenen Kristalle (Würfel mit ca. 1 mm Kantenlänge) wurden in Epoxidharz eingebettet und unter Vermeidung polarer Lösungsmittel plangeschliffen. Die so erhaltenen Präparate konnten als Standard für Brom genutzt werden. Zusätzlich zu den Elementanalysen (Ergebnisse in Tabelle 7.28 auf Seite 148) wurden sogenannte „Line-Scans“ in Richtung der längsten Achse einiger Kristalle der verschiedenen Substitutionsvarianten durchgeführt. Es konnten dabei keine Inhomogenitäten der Kristalle festgestellt werden. Die quantitativen Analysen bestätigten bei $\text{Ce}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{Br}$, $\text{Nd}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{Br}$ und $\text{Nd}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{Cl}$ die angegebenen Summenformeln. Bei $\text{Pr}_{10}[\text{Si}_{10-x}\text{Al}_x\text{O}_{9+x}\text{N}_{17-x}]\text{Cl}$ wurde x zu $0.99 < x < 1.17$ bestimmt. Es kann daraus eine Summenformel gemäß $\text{Pr}_{10}[\text{Si}_9\text{AlO}_{10}\text{N}_{16}]\text{Cl}$ abgeleitet werden.

Tabelle 7.27: Parameter der EPMA-Analysen von $\text{Ce}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{Br}$, $\text{Nd}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{Br}$, $\text{Nd}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{Cl}$ und $\text{Pr}_{10}[\text{Si}_{10-x}\text{Al}_x\text{O}_{9+x}\text{N}_{17-x}]\text{Cl}$

Element, Röntgenlinie	Standard	Spektrometer- kristall	Messzeit (Peak) / sek	Messzeit (Untergrund) / sek
Ce, $L\alpha$	$\text{Ce}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$	PET	90	45+45
Pr, $L\alpha$	$\text{Pr}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$	PET	60	30+30
Nd, $L\alpha$	NdPO_4	PET	60	45+45
Si, $K\alpha$	$\text{Ce}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$	TAP	90	90
Al, $K\alpha$	Al_2O_3	TAP	60	60
N, $K\alpha$	$\text{Ce}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$	LDE1	120	60+60
O, $K\alpha$	Albit	LDE1	40	40
Cl, $K\alpha$	Scapolith	PETH	180	90+90
Br, $L\alpha$	KBr	TAP	60	30+30

Tabelle 7.28: Quantitative Ergebnisse der Mikrosonden-Analysen von $\text{Ce}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{Br}$, $\text{Nd}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{Br}$, $\text{Nd}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{Cl}$ und $\text{Pr}_{10}[\text{Si}_{10-x}\text{Al}_x\text{O}_{9+x}\text{N}_{17-x}]\text{Cl}$. Angegeben sind jeweils die gemittelten Werte aus 20 – 30 Messpunkten.

$\text{Ce}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{Br}$		Ce	Si	Br	O	N	-	Summe
Gew.-%	Mittelwert	67.12	13.30	3.96	6.62	11.34		102.36
	σ	0.2	0.07	0.03	0.1	0.3		
Atomverh.	Mittelwert	21.52	21.30	2.22	18.59	36.35		
	σ	0.2	0.2	0.02	0.4	0.6		
Stöchiom. Formel		10.1	10.0	1.04	8.7	17.0		
$\text{Nd}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{Br}$		Nd	Si	Br	O	N	-	Summe
Gew.-%	Mittelwert	66.23	13.22	3.69	6.86	11.35		101.57
	σ	0.2	0.07	0.03	0.2	0.4		
Atomverh.	Mittelwert	20.69	21.20	2.08	19.31	36.50		
	σ	0.2	0.25	0.02	0.5	0.9		
Stöchiom. Formel		9.8	10.05	0.99	9.2	17.3		
$\text{Nd}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{Cl}$		Nd	Si	-	O	N	Cl	Summe
Gew.-%	Mittelwert	67.51	13.10		7.12	11.59	2.06	101.44
	σ	0.13	0.1		0.2	0.3	0.01	
Atomverh.	Mittelwert	20.67	20.59		19.63	36.52	2.56	
	σ	0.12	0.2		0.51	0.8	0.02	
Stöchiom. Formel		10.0	10.0		9.5	17.7	1.24	
$\text{Pr}_{10}[\text{Si}_9\text{AlO}_{10}\text{N}_{16}]\text{Cl}$		Pr	Si	Al	O	N	Cl	Summe
Gew.-%	Mittelwert	68.06	11.98	1.43	7.73	11.2	1.73	102.1
	σ	0.09	0.03	0.02	0.05	0.1	0.01	
Atomverh.	Mittelwert	21.07	18.60	2.30	21.1	34.8	2.12	
	σ	0.08	0.09	0.02	0.1	0.2	0.01	
Stöchiom. Formel		10.0	8.83	1.09	10.0	16.5	1.01	

7.3.6 Bestimmung der Härte

An zwei für die Mikrosonden-Messungen eingebetteten Proben von $\text{Nd}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{Br}$ wurde nach den Elementaranalysen und Entfernen der Kohlenstoffschicht die mechanische Härte bestimmt. Da die Einbettmasse bei kleinen Kristallen harter Materialien eine große Rolle spielt, traten relativ große Fehler bei der Messung auf. Es wurden hier zwei Proben gleicher Zusammensetzung untersucht, wodurch sich der Fehler der Methode besser einschätzen lässt. Da bei den hier untersuchten Verbindungen orthorhombische Symmetrie und eine Schichtstruktur vorliegt, kann eine Anisotropie der Härte nicht ausgeschlossen werden. Aus den hier aufgeführten Messungen können diesbezüglich jedoch keine Informationen gewonnen werden, da es nicht möglich war die Orientierung der eingebetteten Kristalle zu bestimmen. $\text{Nd}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{Br}$ erwies sich als ähnlich hart, bzw. leicht härter als die Verbindungen $\text{Ln}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$ mit hyperbolisch gewellter Schichtstruktur (Abschnitt 7.2.9 auf Seite 114). Die Messergebnisse können Tabelle 7.29 entnommen werden.

Tabelle 7.29: Ergebnisse der Härtebestimmung an $\text{Nd}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{Br}$. Es wurde jeweils eine Messung pro Probe durchgeführt.

Verbindung	Eindruckhärte / GPa	Eindruckmodul / GPa	äquivalente Härte nach Vickers / kp/mm^2
Probe 1	15.02 ± 0.65	104.5 ± 4.2	1420.0 ± 62
Probe 2	16.05 ± 2.7	103.2 ± 15	1517.0 ± 253

7.4 Gerüststruktur in kubischen Verbindungen der Zusammensetzung Ce/Si/O/N, Ce/Si/O/N/Cl, Pr/Si/O/N/F und Nd/Si/O/N/F

7.4.1 Synthese

Als Produkt von Umsetzungen in den chemischen Systemen Ce/Si/O/N, Ce/Si/O/N/Cl, Pr/Si/O/N/F und Nd/Si/O/N/F entstanden jeweils Verbindungen, die sich mit kubischer Metrik und einem Zellparameter von ungefähr 24.5 Å indizieren ließen. Hier soll beispielhaft für jedes System eine typische Synthese beschrieben werden. Alle Synthesen erfolgten im Hochfrequenzofen.

Ce/Si/O/N: Als typisches Gemenge wurden folgende Ausgangsstoffe in einer Glove-Box (Argon-Atmosphäre) eingewogen und in einen Wolfram-Tiegel gefüllt: Ce (100 mg / 0.71 mmol, Goodfellow, 99.99 %, Pulver), Si(NH)₂ (45 mg / 0.78 mmol) und SiO₂ (18 mg / 0.30 mmol, Merck, Silicagel). Der Tiegel wurde in das Reaktorsystem des HF-Ofens überführt und genau zentriert. Die Synthese erfolgte unter N₂-Atmosphäre. Die Probe wurde in 5 min auf 1100 °C und weiter in 2 h auf 1870 °C (1 h Haltephase) erwärmt. Dann wurde langsam innerhalb von 40 h auf 1150 °C abgekühlt, daraufhin der Ofen ausgeschaltet und die Probe in ca. 1 h auf Raumtemperatur abgeschreckt. Die Substanz fiel in Form orangeroter kugeligter Kristalle (Durchmesser ca. 0.1 mm) an. Sie war das Hauptprodukt der Synthese und ließ sich leicht aufgrund ihrer Gestalt von den gering vorhandenen, nicht identifizierbaren Nebenphasen trennen. Es konnten pulverdiffraktometrische Messungen durchgeführt werden, die sich für eine *Le-Bail*-Profilanpassung eigneten. Einkristalle wurden nicht isoliert.

Ce/Si/O/N/Cl: Als typisches Gemenge wurden folgende Ausgangsstoffe in einer Glove-Box (Argon-Atmosphäre) eingewogen und in einen Wolfram-Tiegel gefüllt: Ce (160 mg / 1.14 mmol, Chempur, 99.9 %, Späne), Si(NH)₂ (116 mg / 2.0 mmol), CeCl₃ (200 mg / 0.81 mmol, Chempur, 99.9 %) und CsCl (1000 mg / 5.9 mmol, Merck, 99.99 %). Der Tiegel wurde in das Reaktorsystem des HF-Ofens überführt und genau zentriert. Die Synthese erfolgte unter N₂-Atmosphäre. Die Probe wurde in 5 min auf 1200 °C und weiter in 2 h auf 1900 °C (1 h Haltephase) erwärmt. Dann wurde langsam innerhalb von 45 h auf 1200 °C abgekühlt, daraufhin der Ofen ausgeschaltet und die Probe in ca. 1 h auf Raumtemperatur abgeschreckt. Die Substanz fiel in Form dunkelroter kugeligter Kristalle (Durchmesser ca. 0.1 mm) an. Bei genügend hoher Temperatur stellte die rote Verbindung das Hauptprodukt der Synthese dar. Nebenprodukt war Ce₄[Si₄O_{3+x}N_{7-x}]Cl_{1-x}O_x, welches sich aufgrund der Kristallfarbe (orange) gut separieren lies. Es konnten pulverdiffraktometrische Messungen durchgeführt werden, die sich für eine *Le-Bail*-Profilanpassung eigneten und Einkristalle isoliert werden.

Pr/Si/O/N/F: Als typisches Gemenge wurden folgende Ausgangsstoffe in einer Glove-Box (Argon-Atmosphäre) eingewogen und in einen Wolfram-Tiegel gefüllt: Pr (150 mg / 1.06 mmol, Chempur, 99.9 %, Späne), Si(NH)₂ (110 mg / 1.90 mmol), PrF₃ (150 mg / 0.76 mmol, Chempur, 99.9 %) und LiF (1000 mg / 38.6 mmol, Merck, 99.99 %).

Der Tiegel wurde in das Reaktorsystem des HF-Ofens überführt und genau zentriert. Die Synthese erfolgte unter N_2 -Atmosphäre. Die Probe wurde in 3 h auf $1250\text{ }^\circ\text{C}$ (2 h Haltephase) und weiter in 2 h auf $1850\text{ }^\circ\text{C}$ (2 h Haltephase) erwärmt. Dann wurde langsam innerhalb von 36 h auf $1250\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt, daraufhin der Ofen ausgeschaltet und die Probe in ca. 1 h auf Raumtemperatur abgeschreckt. Die Substanz fiel in Form hellgrüner kugelig Kristalle (Durchmesser ca. 0.1 mm) an, die meist leicht trüb erschienen. Bei genügend hoher Temperatur stellte die Verbindung das Hauptprodukt der Synthese dar. Die in geringem Maß vorliegenden Nebenprodukte konnten nur zum Teil identifiziert werden. Ein Nebenprodukt war $Pr_3Si_6N_{11}$ [77]. Am Hauptprodukt konnten pulverdiffraktometrische Messungen durchgeführt werden, die sich für eine *Le-Bail*-Profilanpassung eigneten, wobei die Probe leicht verunreinigt war. Zusätzlich konnten Einkristalle isoliert werden.

Nd/Si/O/N/F: Als typisches Gemenge wurden folgende Ausgangsstoffe in einer Glove-Box (Argon-Atmosphäre) eingewogen und in einen Wolfram-Tiegel gefüllt: Nd (100 mg / 0.69 mmol, Chempur, 99.9 %, Späne), $Si(NH)_2$ (100 mg / 1.72 mmol), NdF_3 (150 mg / 0.74 mmol, Chempur, 99.9 %) und KF (1000 mg / 17.2 mmol, Merck, 99.99 %). Der Tiegel wurde in das Reaktorsystem des HF-Ofens überführt und genau zentriert. Die Synthese erfolgte unter N_2 -Atmosphäre. Die Probe wurde in 2 h auf $1450\text{ }^\circ\text{C}$ (4 h Haltephase) und weiter in 2 h auf $1750\text{ }^\circ\text{C}$ (1 h Haltephase) erwärmt. Dann wurde langsam innerhalb von 60 h auf $1250\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt, daraufhin der Ofen ausgeschaltet und die Probe in ca. 1 h auf Raumtemperatur abgeschreckt. Die Substanz fiel in Form hellblauer kugelig Kristalle (Durchmesser ca. 0.1 mm) an. Bei genügend hoher Temperatur stellte die Verbindung das Hauptprodukt der Synthese dar. Als Nebenprodukt trat $Nd_3Si_6N_{11}$ [95] auf, das sich aufgrund seiner Auslöschung im polarisierten Licht (tetragonales Kristallsystem) leicht abtrennen ließ. Es konnten pulverdiffraktometrische Messungen durchgeführt werden, die sich für eine *Le-Bail*-Profilanpassung eigneten und Einkristalle isoliert werden.

7.4.2 Mikrosonden–Analytik (EPMA)

Die bereits in Abschnitt 3.5.2 auf Seite 43 beschriebene Messstrategie wurde auch für die Verbindungen aus den Systemen Ce/Si/O/N, Ce/Si/O/N/Cl und Nd/Si/O/N/F herangezogen. Bei Verwendung der in Tabelle 7.30 genannten Parameter konnten Messungen mit befriedigenden Fehlerbereichen durchgeführt werden. Anhand der geringen Standardabweichungen der Mittelwerte wird angenommen, dass in den gemessenen Kristallen keine nennenswerten Inhomogenitäten vorliegen. Die quantitativen Analysen sind in Tabelle 7.31 auf der nächsten Seite zusammengefasst.

7.4.3 EDX–Analytik

Von einem Einkristall aus dem System Pr/Si/O/N/F konnte eine EDX–Analyse durchgeführt werden. Das resultierende Elementverhältnis beträgt Pr:Si:F:O:N wie 1:0.9:1.2:0.7:1.3. Aufgrund der hohen Ungenauigkeit der EDX–Analytik kann nur die Anwesenheit aller vermuteten Elemente bestätigt werden.

Tabelle 7.30: Parameter der EPMA–Analysen der kubischen Verbindungen aus den chemischen Systemen Ce/Si/O/N, Ce/Si/O/N/Cl, Pr/Si/O/N/F und Nd/Si/O/N/F

Element, Röntgenlinie	Standard	Spektrometer- kristall	Messzeit (Peak) / sek	Messzeit (Untergrund) / sek
Ce, $L\alpha$	Ce ₃ Si ₆ N ₁₁	PET	90	45+45
Nd, $L\alpha$	NdPO ₄	PET	60	30+30
Si, $K\alpha$	Ce ₃ Si ₆ N ₁₁	TAP	90	90
N, $K\alpha$	Ce ₃ Si ₆ N ₁₁	LDE1	120	60 + 60
O, $K\alpha$	Albit	LDE1	90	90
F, $K\alpha$	LiF	LDE1	40	40

Tabelle 7.31: Quantitative Ergebnisse der Mikrosonden-Analyse der kubischen Verbindungen aus den chemischen Systemen Ce/Si/O/N, Ce/Si/O/N/Cl, Pr/Si/O/N/F und Nd/Si/O/N/F

Ce / Si / O / N (23 Messpunkte)		Ce	Si	O	N	Summe	
Gew.-%	Mittelwert	63.8	17.2	6.6	13.6	101.24	
	σ	0.2	0.1	0.2	0.2		
Atomverh.	Mittelwert	18.6	24.9	16.8	39.7		
	σ	0.1	0.2	0.4	0.4		
stöchiom. Formel		1	1.3	0.9	2.1		
Ce / Si / O / N / Cl (13 Messpunkte)		Ce	Si	O	N	Cl	Summe
Gew.-%	Mittelwert	64.9	13.2	3.3	12.5	7.9	101.84
	σ	0.4	0.2	0.2	0.2	0.2	
Atomverh.	Mittelwert	20.6	20.8	9.3	39.5	9.9	
	σ	0.3	0.2	0.3	0.4	0.	
stöchiom. Formel		1	1.0	0.5	1.9	0.5	
Nd / Si / O / N / F (30 Messpunkte)		Nd	Si	O	N	F	Summe
Gew.-%	Mittelwert	65.0	11.55	1.02	11.6	4.95	94.2
	σ	0.2	0.08	0.04	0.2	0.05	
Atomverh.	Mittelwert	22.4	20.4	3.2	41.2	12.9	
	σ	0.2	0.2	0.2	0.3	0.2	
stöchiom. Formel		1	0.9	0.2	1.8	0.6	

7.4.4 Röntgen–Pulverdiffraktometrie

Von den kubischen Produkten aus den chemischen Systemen Ce/Si/O/N, Ce/Si/O/N/Cl und Nd/Si/O/N/F konnte jeweils eine phasenreine Probe, aus dem System Pr/Si/O/N/F eine leicht verunreinigte Probe für die Röntgen–Pulverdiffraktometrie mit Hilfe eines Lichtmikroskopes mit Polarisationsaufsatz aussortiert werden. Aus den Pulverdiffraktogrammen wurden mit Hilfe von *Le–Bail*–Profilanpassungen mit dem Programm GSAS [58] die Elementarzellen der Verbindungen bestimmt. Für die *Le–Bail*–Profilanpassungen wurde eine Raumgruppe mit der *Laue*–Symmetrie der Beugungsbilder der Einkristalle gewählt. Eine *Rietveld*–Verfeinerung konnte nicht durchgeführt werden, da aus den Einkristall–Strukturanalysen kein eindeutiges Strukturmodell gewonnen werden konnte. Relevante Parameter der *Le–Bail*–Profilanpassung sind in Tabelle 7.32 zusammengefasst, die Profilanpassungen sind in den Abbildungen 7.38, 7.39, 7.40 und 7.41 auf den Seiten 155, 156, 157 und 158 dargestellt.

Tabelle 7.32: Kristallographische Daten und Details der *Le–Bail*–Profilanpassung der Röntgen–Pulverdiffraktogramme. * Hier zeigten sich Reflexe mehrerer Fremdphasen im Diffraktogramm, wobei nur die Reflexe von Pr₃Si₆N₁₁ [77] in die Profilanpassung einbezogen werden konnten. Weitere Fremdreflexe konnten keiner bekannten Verbindung zugeordnet werden.

System	Ce/Si/O/N	Ce/Si/O/N/Cl	Pr/Si/O/N/F*	Nd/Si/O/N/F
Diffraktometer		Stoe Stadi P		
Monochromator		Germanium		
Strahlung		Mo–K α ($\lambda = 0.7093$ Å)		
Temperatur / K		293(2)		
Probengefäß		Glaskapillare		
Untergrund		fixiert		
Kristallsystem		kubisch		
Raumgruppe		$Fm\bar{3}$ (Nr. 202)		
Zellparameter, a / Å	24.3312(8)	24.4755(6)	24.5324(24)	24.5081(5)
Zellvolumen, V / Å ³	14404.2(8)	14662.0(6)	14764.5(25)	14720.8(6)
Messbereich / °	$3 < 2\theta < 60$	$3 < 2\theta < 45$	$3 < 2\theta < 47$	$2 < 2\theta < 60$
$R_p(\text{Fit})$	0.0754	0.0239	0.0843	0.0362
$wR_p(\text{Fit})$	0.0966	0.0325	0.1140	0.0470
$R_p(\text{Untergrund})$	0.0705	0.0294	0.0889	0.0400
$wR_p(\text{Untergrund})$	0.0847	0.0464	0.1249	0.0490
Red. χ^2	0.7332	0.9974	1.635	1.302

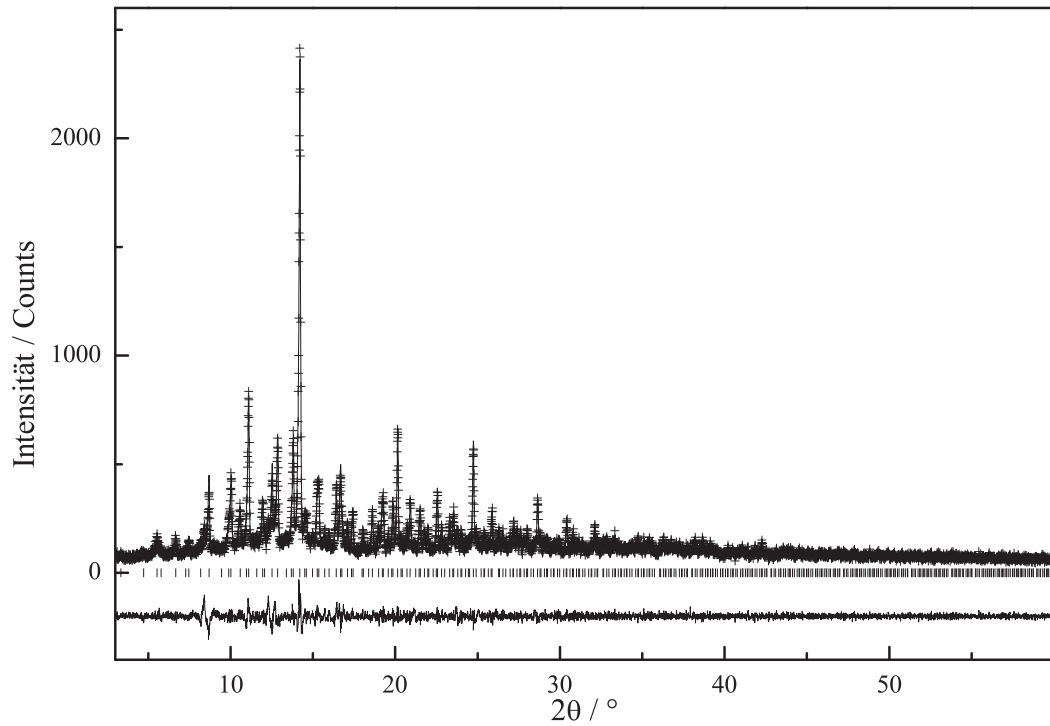


Abbildung 7.38: *Le-Bail*-Anpassung der Röntgen-Pulverdaten ($\text{Mo-K}\alpha$) der Verbindungen aus dem System Ce/Si/O/N , gemessen bei Raumtemperatur. Gezeigt sind das gemessene (Kreuze) und das berechnete (durchgezogene Linie) Pulverdiffraktogramm und der Differenzplot (untere durchgezogene Linie). Die senkrechten Striche markieren die symmetrieerlaubten Positionen der Reflexe.

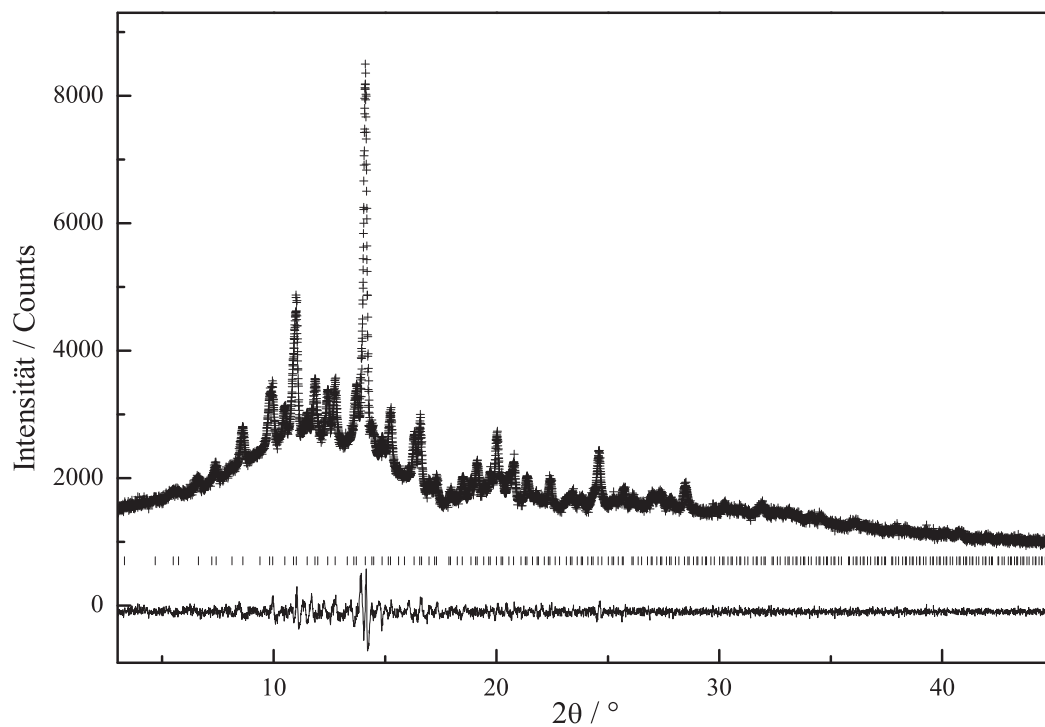


Abbildung 7.39: *Le-Bail*-Anpassung der Röntgen-Pulverdaten ($\text{Mo-K}\alpha$) der Verbindungen aus dem System Ce/Si/O/N/Cl , gemessen bei Raumtemperatur. Gezeigt sind das gemessene (Kreuze) und das berechnete (durchgezogene Linie) Pulverdiffraktogramm und der Differenzplot (untere durchgezogene Linie). Die senkrechten Striche markieren die symmetrieerlaubten Positionen der Reflexe.

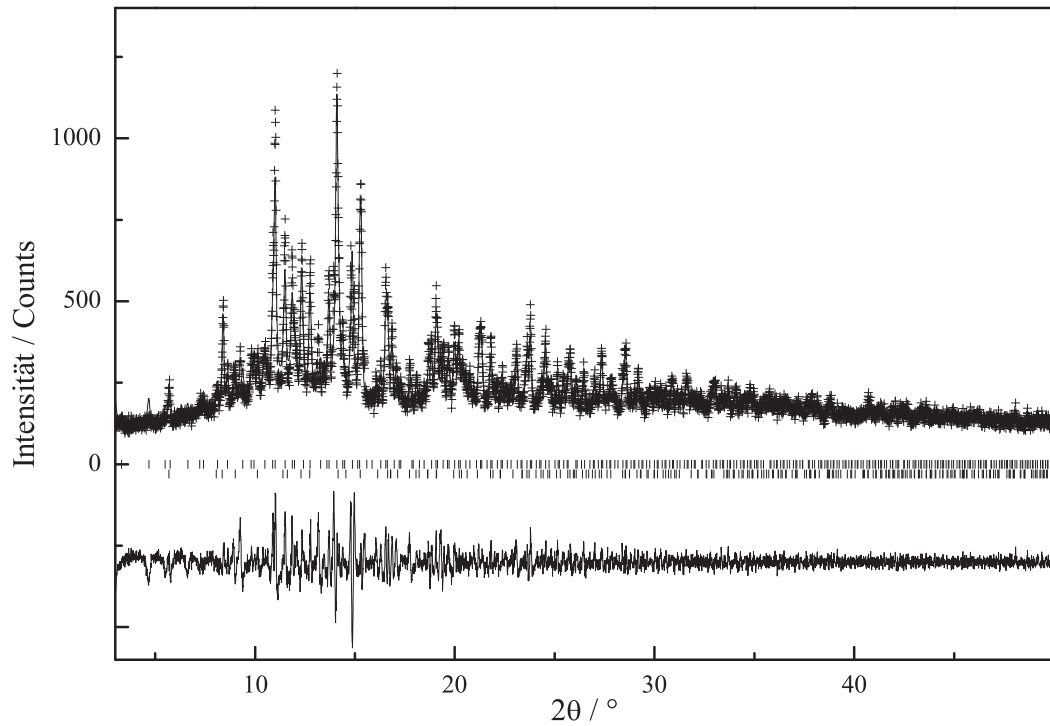


Abbildung 7.40: *Le-Bail*-Anpassung der Röntgen-Pulverdaten ($\text{Mo-K}\alpha$) der Verbindungen aus dem System Pr/Si/O/N/F , gemessen bei Raumtemperatur. Hier traten Fremdphasen auf, von denen eine als $\text{Pr}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ [77] identifiziert werden konnte. Gezeigt sind das gemessene (Kreuze) und das berechnete (durchgezogene Linie) Pulverdiffraktogramm und der Differenzplot (untere durchgezogene Linie). Die senkrechten Striche markieren die symmetrieeerlaubten Positionen der Reflexe (untere Reihe: $\text{Pr}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$).

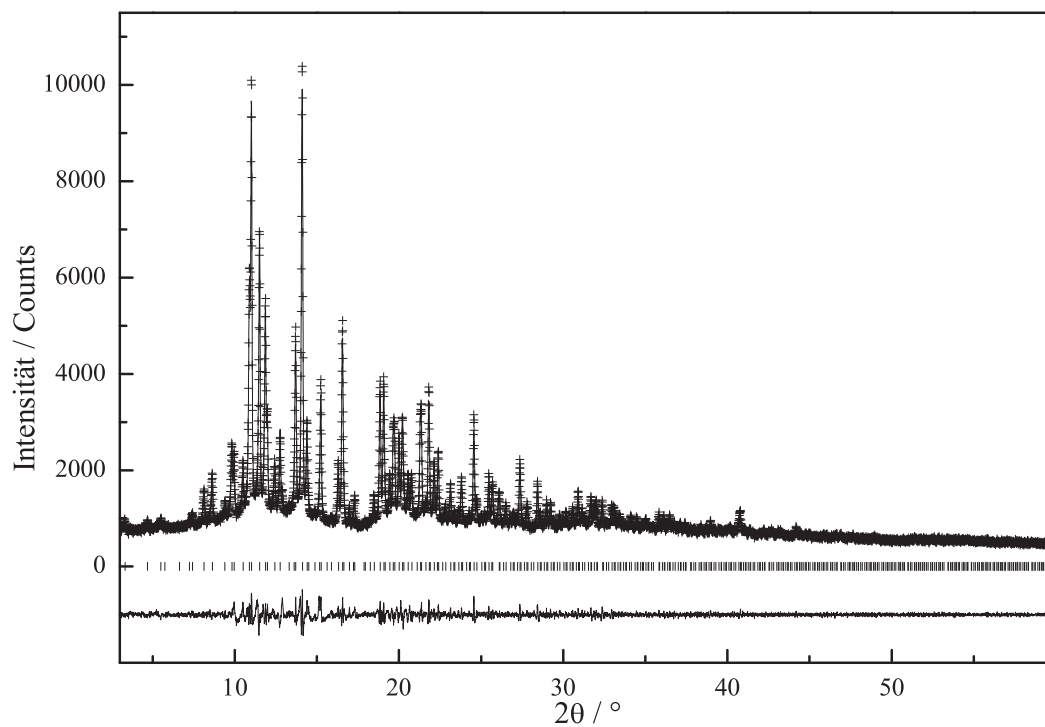


Abbildung 7.41: *Le-Bail*-Anpassung der Röntgen-Pulverdaten ($\text{Mo-K}\alpha$) der Verbindungen aus dem System Nd/Si/O/N/F , gemessen bei Raumtemperatur. Gezeigt sind das gemessene (Kreuze) und das berechnete (durchgezogene Linie) Pulverdiffraktogramm und der Differenzplot (untere durchgezogene Linie). Die senkrechten Striche markieren die symmetrieerlaubten Positionen der Reflexe.

7.4.5 Einkristallstruktur

Für die vier Verbindungen aus den chemischen Systemen Ce/Si/O/N, Ce/Si/O/N/Cl, Pr/Si/O/N/F und Nd/Si/O/N/F konnte kein eindeutiges Strukturmodell erarbeitet werden. Aufgrund der Ähnlichkeit der Pulverdiffraktogramme wird angenommen, dass die Einkristallstrukturen isotyp oder zumindest sehr eng verwandt sind. Es wurden Strukturanalysen an verschiedenen Datensätzen mit folgenden Elementarzellen durchgeführt: Ce/Si/O/N/Cl: $a = 24.8733(8) \text{ \AA}$, $V = 15388.6(9) \text{ \AA}^3$; Pr/Si/O/N/F: $a = 24.5254(8) \text{ \AA}$, $V = 14751.9(8) \text{ \AA}^3$; Nd/Si/O/N/F: $a = 24.4792(11) \text{ \AA}$, $V = 14668.7(9) \text{ \AA}^3$. Diese führten jedoch in keinem Fall zu befriedigenden Ergebnissen.

Die Sammlung der Einkristalldaten erfolgte mit verschiedenen Messgeräten (Stoe IPDS-I, Nonius Kappa-CCD, Xcalibur3) und es wurden bei Ce/Si/O/N/Cl und Nd/Si/O/N/F mehrere Datensätze verschiedener Einkristalle gemessen. Bei allen Datensätzen traten bei der Strukturverfeinerung die gleichen Schwierigkeiten auf. Dies waren zum einen Probleme bei der Bestimmung der Raumgruppe, zum anderen Schwierigkeiten bei der Strukturverfeinerung, die sich vorwiegend in zu großen oder negativen thermischen Auslenkungsparametern äußerten. Im Folgenden soll nun kurz das bislang beste Strukturmodell vorgestellt werden. Die Rechnungen erfolgten am Datensatz (Stoe IPDS-I) eines Kristalles aus dem System Nd/Si/O/N/F mit $a = 24.4792(11) \text{ \AA}$, $V = 14668.7(9) \text{ \AA}^3$ in der Raumgruppe F23 (Nr. 196). Die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden mit Hilfe des Programmes SHELXS [60], die Verfeinerung erfolgte mit SHELXL [61]. Es wurde dabei die Zwillingsmatrix $[0\ 1\ 0, 1\ 0\ 0, 0\ 0\ 1]$ verwendet, weil dies die *Laue*-Symmetrie des Beugungsbildes $m\bar{3}$ erforderte. Zusätzlich zeigte sich bei der Verfeinerung das Vorhandensein eines Inversionszwillings. Die Verfeinerung erfolgte mit anisotropen Auslenkungsparametern für die Nd-Atome, alle weiteren Atomlagen wurden isotrop verfeinert. Die resultierenden *R*-Werte betragen $R1 = 0.0832 [0.0904]$, $wR2 = 0.2057 [0.2101]$ (Werte für $[I > 2\sigma(I)]$, Werte in eckigen Klammern für alle Reflexe). Es konnte zwar kein entgültig befriedigendes Strukturmodell erarbeitet werden, jedoch konnten durch die Berücksichtigung der Elektronendichten der zum Teil fehlgeordneten Nd-Atome plausible Elektronendichtemaxima für die Si- und die O-, N-, F-Atome gefunden werden. Da aber viele der Temperaturfaktoren nicht zu sinnvollen Werten konvergierten, wurde darauf verzichtet O und N zu differenzieren. Aus der Verfeinerung resultierte die Summenformel $\text{NdSi}_{0.9}(\text{O,N})_{1.8}\text{F}_{0.3}$. Die Werte für Nd und Si konnten hierbei durch Mikrosonden-Analysen bestätigt werden. Für O,N und F wurden mit Hilfe der Mikrosonde leicht höhere Werte bestimmt. Die bislang bekannten kristallographischen Daten sind in Tabelle 7.33 auf Seite 163 aufgelistet. Die Positionen der Atome und die thermischen Auslenkungsparameter können Tabelle 7.34 auf Seite 164 entnommen werden. Auf die Angabe von Abständen und Winkeln wird hier verzichtet.

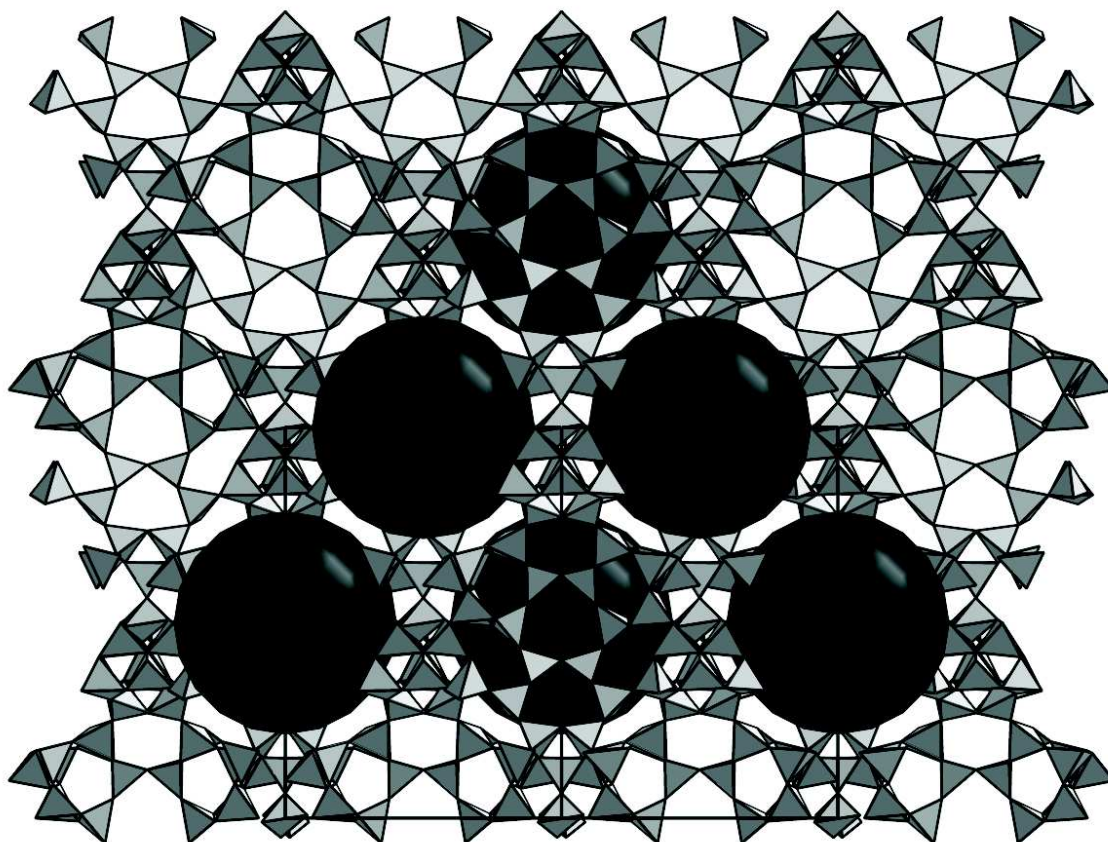


Abbildung 7.42: Strukturvorschlag für die kubische Verbindung aus dem System Nd/Si/O/N/F. Die großen Kavitäten von ca. 7 Å Durchmesser sind durch große schwarze Kugeln dargestellt. Si: im Inneren der grauen Tetraeder, O,N: an den Tetraederecken, Nd und F,O sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Die kubische Verbindung aus dem System Nd/Si/O/N/F kristallisiert nach den bisher vorliegenden Daten in einer dreidimensionalen Raumnetzstruktur mit relativ großen kugelförmigen Kavitäten mit einem Durchmesser von $\approx 7 \text{ \AA}$. In den Kavitäten befinden sich Nd-Atome und einsame O,F-Atome. Es liegen ausschließlich $\text{Si}(\text{O},\text{N})_4$ -Tetraeder vom Q^4 -Typ vor. Das Tetraedernetzwerk läßt sich durch folgende Formel charakterisieren ${}^3_{\infty}[(\text{Si}_{24}^{[4]}(\text{O},\text{N})_{45}^{[2]}\text{N}_2^{[3]})^{x-}]$. Da aus den bisherigen Einkristall-Strukturanalysen nicht auf den genauen Gehalt an Nd geschlossen werden kann, kann weder der O-Gehalt der Verbindung noch die Ladung des anionischen Tetraedernetzwerkes berechnet werden. Im momentanen Stadium der Rechnungen liegen 26,8 Nd-Atome pro Elementarzelle vor. Dies kann aber nicht als gesichert gelten. Der Verknüpfungsgrad $\kappa = \frac{T}{X} = 24 : 47 = 0,51$ liegt im mittleren Bereich für Nitridosilicate. Das Kreisklassespektrum der Verbindung, das die Häufigkeit der Ringgrößen $(\text{Si})_n(\text{O},\text{N})_n$ angibt und somit die Verknüpfung der $(\text{Si})(\text{O},\text{N})_4$ -Tetraeder beschreibt, wurde für $n = 1, 2, 3, \dots, 10$ zu $\{-, 0, 19, 0, 20, 70, 104, 132, 245, 684\}$ bestimmt.

Drei charakteristische Baueinheiten der Netzwerkstruktur sind in Abbildung 7.43 herausgegriffen. Aus diesen Einheiten kann das gesamte Netzwerk zusammengesetzt werden. Links ist ein „Supertetraeder“ gezeigt, dessen Flächen aus vier Sechseringen gebildet werden. Diese sind so verknüpft, dass an den vier Ecken des „Supertetraeders“ Dreieringe entstehen. Einer der Sechseringe ist schwarz herausgezeichnet. Die Anordnung der Tetraeder entspricht den Ecken eines *Friauf*-Polyeders (abgestumpftes Tetraeder). Rechts ist ein weiteres „Supertetraeder“ abgebildet (grau dargestellt) dessen Flächen ebenso durch Sechseringe repräsentiert werden. Hier liegt jedoch eine andere Verknüpfung vor als beim linken „Supertetraeder“. An den Ecken dieses „Supertetraeders“ befinden sich Einheiten aus drei Tetraedern, die über ein gemeinsames N-Atom verknüpft sind. Ausgehend von diesen $[\text{N}^{[3]}(\text{Si}(\text{O},\text{N})_3)_3]$ -Einheiten sind je drei weitere Tetraeder verknüpft (schwarz dargestellt), wodurch es zur Ausbildung von je drei weiteren Dreieringen kommt. Diese beiden charakteristischen „Supertetraeder“ der Struktur werden über das in der Mitte gezeigte Bindeglied verbrückt. Es handelt sich um eine Einheit aus drei Fünfer- und vier Dreieringen, wobei auch hier eine $[\text{N}^{[3]}(\text{Si}(\text{O},\text{N})_3)_3]$ -Einheit gebildet wird. Der schwarz gezeichnete Dreiering (unten) bildet in der Struktur drei Spitzenverknüpfungen mit einem Dreiering des linken „Supertetraeders“ aus. Solche Einheiten aus zwei eckenverknüpften Dreieringen findet man auch in der Struktur von $\text{BaCe}_{12}[\text{Si}_{16}\text{Al}_{14}\text{O}_{12}\text{N}_{36}]\text{O}_6$ (Abschnitt 9.4 auf Seite 239). Auf diese Weise ist ein solches Bindeglied (Abbildung 7.43, Mitte) an jeden der vier Dreieringe des linken „Supertetraeders“ gebunden. An der in Abbildung 7.43 oberen $[\text{N}^{[3]}(\text{Si}(\text{O},\text{N})_3)_3]$ -Einheit der mittleren Baueinheit findet die Verknüpfung zu den schwarz gezeichneten Tetraedern des rechts abgebildeten „Supertetraeders“ statt. Im gesamten Tetraedernetzwerk der kubischen Struktur liegen alternierend die beiden „Supertetraeder“ vor, die jeweils in alle vier Richtungen über das abgebildete Bindeglied verbrückt sind.

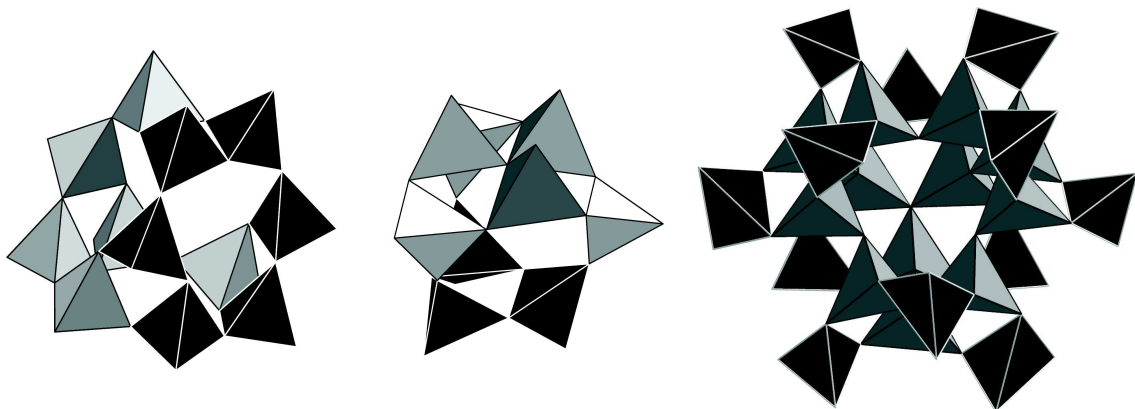


Abbildung 7.43: Charakteristische Baueinheiten der kubischen Gerüststruktur aus dem System Nd/Si/O/N/F. Links: tetraedrische Einheit aus vier Sechseringen und vier Dreieringen, Mitte: Bindeglied aus drei Fünfer- und vier Dreieringen. Rechts: tetraedrische Einheit aus vier Sechseringen mit Ecken aus $[\text{N}^{[3]}(\text{Si}(\text{O},\text{N})_3)_3]$ -Einheiten und zusätzlichen Tetraedern (schwarz dargestellt). Si: im Inneren der Tetraeder, O,N: an den Tetraederecken.

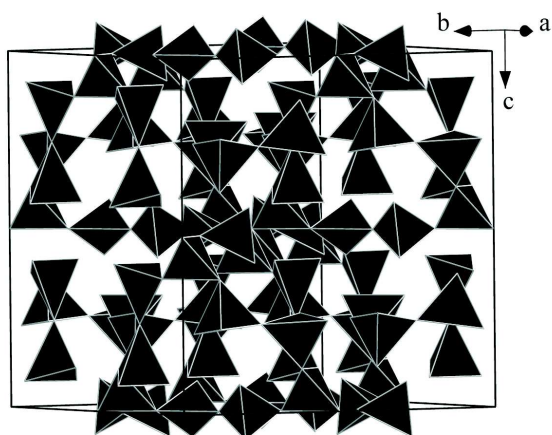


Abbildung 7.44: Tetraedernetzwerk aus $(\text{O,F})\text{Nd}_4$ -Tetraedern in der kubischen Gerüststruktur aus dem System Nd/Si/O/N/F . Nd: im Inneren der schwarzen Tetraeder, O,F: an den Tetraederecken.

Die Fluorid-Ionen und möglicherweise auch einsame Oxid-Ionen spannen zusammen mit den Nd-Atomen ein weiteres eckenverknüpftes, kationisches Tetraedernetzwerk auf (Abbildung 7.44), dessen Hauptteil sich in den großen Kavitäten des $\text{Si}(\text{O,N})$ -Tetraedernetzwerkes befindet. Zusätzlich gibt es weitere $(\text{O,F})\text{Nd}_4$ -Tetraeder, die die Kavitäten untereinander verbinden. Da die Verfeinerung jedoch nicht befriedigend durchgeführt werden konnte, kann die $\text{Nd}/(\text{O,F})$ -Teilstruktur nicht als gesichert angesehen werden.

Tabelle 7.33: Kristallographische Daten und Details der Einkristall-Strukturbestimmung für den Einkristall aus Nd/Si/O/N/F. * Zwilling durch Vertauschung von a und b aufgrund Laue-Symmetrie $m\bar{3}$

vorläufige Summenformel	NdSi _{0.9} (O,N) _{1.8} F _{0.3}
Diffraktometer	Stoe IPDS-I
Monochromator	Graphit
Strahlung	Mo-K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)
Temperatur / K	293(2)
Raumgruppe	$F23$ (Nr. 196), kubisch
Flack-Parameter	0.48(7)
Zwillingsverhältnis*	0.499(9) / 0.501(9)
Zellparameter, a / \AA	24.480(3)
Zellvolumen, V / \AA^3	14670(3)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	$Z = 24$
Kristallgröße / mm^3	0.17 x 0.16 x 0.15
Kristallfarbe	hellblau
Messbereich / $^\circ$	$5.52 < 2\theta < 54.98$
Gemessene Reflexe	30759
Unabhängige Reflexe	2842
Beobachtete Reflexe	2555
Verfeinerte Parameter	101
R_{int}	0.0781
$F(000)$	11314
Min. / max. Restelektronendichte / $e / \text{\AA}^3$	7.002 / -4.360
Goof	1.518
$R1$ [$I > 2\sigma(I)$]	0.0904 [0.0832]
$wR2$ [$I > 2\sigma(I)$]	0.2101 [0.2057]

Tabelle 7.34: Atompositionen und isotrope Auslenkungsparameter aus der Einkristall-Strukturanalyse des Kristalles aus Nd/Si/O/N/F (Standardabweichungen in Klammern)

Atom	Wyck.	x	y	z	$s.o.f.$	U_{eq}
Nd1	48h	0.12168(14)	0.50108(8)	0.11957(13)	1	0.0297(4)
Nd2	48h	0.27579(8)	0.41919(13)	-0.07964(12)	1	0.0303(5)
Nd3	48h	0.25914(9)	0.42281(15)	0.07866(17)	1	0.0428(5)
Nd5	16e	0.16763(7)	$1/2 - x$	$-x$	1	0.0298(6)
Nd6	24g	$1/4$	0.50125(13)	$-1/4$	1	0.100(2)
Nd7	16e	0.18521(17)	$1/2 + x$	$-x$	1	0.0747(18)
Nd8	4b	0	$1/2$	0	1	0.097(3)
Nd9	4a	0	0	0	1	0.079(3)
Nd10	16e	0.42282(12)	x	$x - 1/2$	0.396(14)	0.0135(19)
Si1	48h	0.3708(3)	0.4576(6)	0.0444(6)	1	0.0167(13)
Si2	48h	0.2951(6)	0.3829(3)	-0.2035(6)	1	0.0154(13)
Si3	48h	0.1547(5)	0.3443(5)	0.4997(3)	1	0.0094(10)
Si4	48h	0.2961(5)	0.3848(2)	0.2017(5)	1	0.0107(12)
N1 ^[2]	24f	0.4041(12)	$1/2$	0	1	0.024(6)
N2 ^[2]	48h	0.1727(9)	0.4123(9)	0.4899(10)	1	0.001(4)
N3 ^[2]	48h	0.0870(11)	0.3333(11)	0.5078(12)	1	0.012(5)
N4 ^[2]	48h	0.2648(9)	0.3473(18)	-0.1549(19)	1	0.018(4)
N5 ^[2]	24g	$1/4$	0.4040(13)	$-1/4$	1	0.024(7)
N6 ^[2]	48h	0.327(2)	0.4360(10)	-0.174(2)	1	0.026(5)
N7 ^[2]	48h	0.0494(13)	0.3039(13)	0.3199(13)	1	0.031(8)
N8 ^[2]	24g	$1/4$	0.3758(19)	$1/4$	1	0.045(10)
N9 ^[2]	48h	0.2699(9)	0.3562(15)	0.1493(15)	1	0.016(5)
N10 ^[3]	16e	0.4242(6)	x	$1/2 - x$	1	0.000(5)
F11 ^[0]	16e	0.0521(19)	$1/2 + x$	x	1	0.12(3)
F12 ^[0]	4c	$1/4$	$3/4$	$3/4$	1	0.015(9)
F13 ^[0]	48h	0.2141(12)	0.5058(13)	0.1240(12)	1	0.047(6)

Kapitel 8

Verbindungen im Ba/Sm–SiAlON–System mit neuen Strukturen

8.1 BaSm₅[Si₉Al₃N₂₀]O — ein Nitridoaluminosilicatoxid aus „sternförmigen“ [N^[4]((Si,Al)N₃)₄]-Einheiten als *secondary building units*

8.1.1 Synthese

Die Synthese von BaSm₅[Si₉Al₃N₂₀]O erfolgte im Hochfrequenzofen. Folgende Ausgangsstoffe wurden in einer Glove-Box (Argon-Atmosphäre) eingewogen und in einen Wolfram-Tiegel gefüllt: Ba (100 mg / 0.73 mmol, ABCR, 99.9%, Dendriten), BaCO₃ (135 mg / 0.68 mmol, Merck, p.a.), Sm (80 mg / 0.53 mmol, Chempur, 99.9%, Späne), Si(NH)₂ (80 mg / 1.4 mmol), AlN (50 mg / 1.2 mmol). Der Wolfram-Tiegel war für die Synthese mit einer Wolfram-Folie ausgekleidet worden, um das Produkt besser isolieren zu können. Dieses Verfahren wurde bereits bei *Lauterbach* [135] beschrieben. Für Synthesen außerhalb des Ba/Sm–SiAlON–Systems wurde dieses Verfahren nicht angewendet. Da ein Teil des Eduktgemenges durch den Zwischenraum zwischen Tiegel und Folienrand unter die Folie fließen kann, wurde die ohnehin schwierige Steuerung der Synthesen (da sehr viele Komponenten vorlagen) noch problematischer. Dies wirkte sich auch negativ auf die Reproduzierbarkeit der Synthesen aus, weshalb das Einlegen von Wolfram-Folien in den Tiegel wieder aufgegeben wurde.

Nach der Einwaage in der Glove-Box wurde der Tiegel in das Reaktorsystem des HF-Ofens überführt und genau zentriert. Die Synthese erfolgte unter dynamischer N₂-Atmosphäre (d.h. N₂ wurde automatisch bei Bedarf während der Reaktion nachgeführt). Die Probe wurde in 1 h auf 1450 °C und weiter in 2 h auf 1850 °C (30 min Haltephase) erwärmt. Dann wurde langsam innerhalb von 60 h auf 1150 °C abgekühlt und dar-

auffin der Ofen ausgeschaltet. Dadurch wurde die Probe in ca. 1 h auf Raumtemperatur abgeschreckt. Auf diese Weise konnten braune Einkristalle (trigonal prismatische Gestalt, Durchmesser ca. 0.1 mm) erhalten werden. Jedoch waren diese Kristalle oft entweder mit der Wolfram–Folie oder mit den Nebenprodukten fest zusammengewachsen. Es war deshalb nur sehr schwer möglich Einkristalle zerstörungsfrei und ohne Anhaftungen zu gewinnen. Für die Einkristall–Röntgenstrukturanalyse und für Mikrosonden–Messungen konnten jedoch geeignete Kristalle isoliert werden. Die Darstellung einer phasenreinen Probe z.B. für die Pulverdiffraktometrie gelang nicht. Die Kristalle zeigten eine rotbraune Farbe (Abbildung 8.1). Die Nebenprodukte waren meist kristallines $\text{Sm}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ [116] und glasartig erstarrte Sialon–Schmelzen.

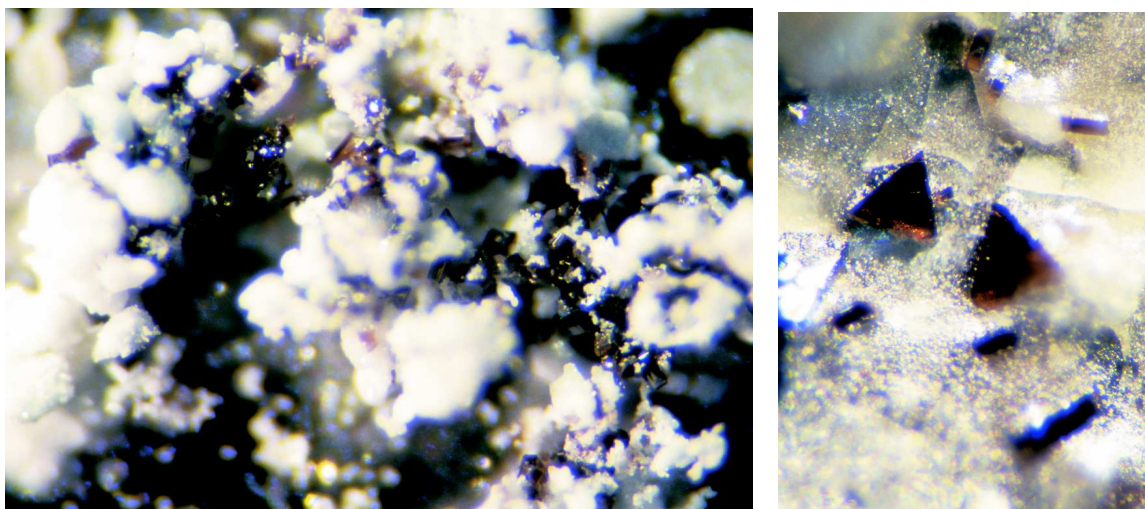


Abbildung 8.1: $\text{BaSm}_5[\text{Si}_9\text{Al}_3\text{N}_{20}]\text{O}$ umgeben von weißem, nicht identifizierbarem Nebenprodukt (links) und eingebettet in glasartige Sialon–Matrix (rechts). Kantenlänge der trigonal prismatischen Kristalle (rechts) ca. 0.1 mm.

8.1.2 Mikrosonden–Analytik (EPMA)

Die bereits in Abschnitt 3.5.2 auf Seite 43 beschriebene Messstrategie wurde auch für BaSm₅[Si₉Al₃N₂₀]O herangezogen. Allerdings traten bei den Messungen zusätzliche Schwierigkeiten auf, da die Anwesenheit von Ba zu Problemen bei der Bestimmung des Untergrundes für O führte. Es mussten überhöhte Werte von O in Kauf genommen werden, weil die Verschiebung des Untergrund–Messpunktes anhand von sinnvollen Kriterien nicht möglich war. Eine willkürliche Änderung der Messposition, die zu niedrigeren Sauerstoffgehalten geführt hätte, kam aus Gründen guter wissenschaftlicher Praxis nicht in Frage. Bei Verwendung der in Tabelle 8.1 genannten Parameter konnten trotzdem Messungen mit befriedigenden Fehlerbereichen durchgeführt werden. Anhand der geringen Standardabweichungen der Mittelwerte wird angenommen, dass in dem gemessenen Einkristall keine nennenswerten Inhomogenitäten vorliegen. Die quantitativen Analysen bestätigten die für BaSm₅[Si₉Al₃N₂₀]O angegebene Summenformel (Tabelle 8.2).

Tabelle 8.1: Parameter der EPMA–Analysen von BaSm₅[Si₉Al₃N₂₀]O

Element, Röntgenlinie	Standard	Spektrometer- kristall	Messzeit (Peak) / sek	Messzeit (Untergrund) / sek
Ba, L α	BaSO ₄	PETH	30	15 + 15
Sm, L α	SmPO ₄	PET	60	45 + 45
Si, K α	Ce ₃ Si ₆ N ₁₁	TAP	90	90
Al, K α	Al ₂ O ₃	TAP	60	60
N, K α	Ce ₃ Si ₆ N ₁₁	LDE1	120	60 + 60
O, K α	Albit	LDE1	90	90

Tabelle 8.2: Quantitative Ergebnisse der Mikrosonden–Analyse von BaSm₅[Si₉Al₃N₂₀]O

		Ba	Sm	Si	Al	N	O	Summe
Gew.–%	Mittelwert	10.4	47.8	15.9	5.2	18.2	2.2	99.89
	σ	0.11	0.47	0.18	0.18	0.57	0.14	1.09
Atomverh.	Mittelwert	2.9	12.3	21.8	7.5	50.1	5.4	
	σ	0.1	0.3	0.4	0.2	0.6	0.3	
Stöchiom. Formel		1.2	5	8.9	3.1	20.4	2.2	

8.1.3 Einkristallstruktur

Die Datensammlung für die Einkristall–Strukturanalysen erfolgte mit einem Nonius Kappa–CCD Diffraktometer mit Drehanode (Mo–K α –Strahlung). Die Integration der Daten erfolgte mit der gerätespezifischen Software. Aufgrund der beobachteten Reflexpositionen des hexagonalen Gitters wurde die Raumgruppe $P\bar{6}2m$ (Nr. 189) bestimmt. Die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden mit Hilfe des Programmes SHELXS [60]. Die Verfeinerung erfolgte mit SHELXL [61] und gelang mit anisotropen thermischen Auslenkungsparametern für alle Atome. Die resultierenden R –Werte betragen $R1 = 0.0263$ [0.0275], $wR2 = 0.0674$ [0.0681] (Werte für $[I > 2\sigma(I)]$, Werte in eckigen Klammern für alle Reflexe). Während der Verfeinerung zeigte sich eine Aufspaltung in zwei Positionen für eine kristallographische Stickstofflage, die offensichtlich von einer Verzwilligung des Kristalles herrührte. Zum Abbau der die Aufspaltung verursachenden Symmetrie kamen zwei mögliche Untergruppen der Raumgruppe $P\bar{6}2m$, die Raumgruppen $P31m$ (Nr. 157) und $P321$ (Nr. 150) (jeweils translationengleiche Übergänge vom Index 2) in Frage. Zum Erfolg führte die Raumgruppe $P321$ zusammen mit der Zwillingsmatrix (0 10, 1 00, 0 0–1). Die R –Werte reduzierten sich auf $R1 = 0.0206$ [0.0222], $wR2 = 0.0545$ [0.0552] (Werte für $[I > 2\sigma(I)]$, Werte in eckigen Klammern für alle Reflexe).

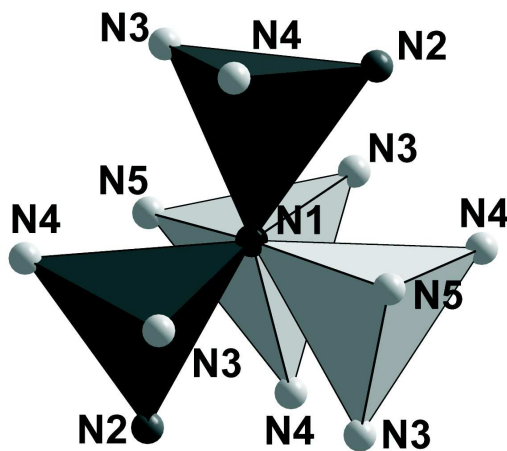


Abbildung 8.2: Sternförmige Einheiten $[N^{4}((Si,Al)N_3)_4]$ im anionischen Tetraedernetzwerk von $BaSm_5[Si_9Al_3N_{20}]O$. Die Farben der Tetraeder kennzeichnen ihr Zentralatom: (Si,Al)1: dunkelgrau, (Si,Al)2: hellgrau. Die Farben der Stickstoffatome repräsentieren ihren Verknüpfungsgrad: vierfach verbrückend (N1): schwarz, dreifach verbrückend (N2): dunkelgrau, zweifach verbrückend (N3 – N5): hellgrau.

Für die Verfeinerung der Leichtatome O,N wurde ein Besetzungsmodell gewählt, das sich an *Paulings* Regeln orientiert [139]. Dies führte zur Besetzung aller verbrückenden Positionen mit N und zur Besetzung der einsamen Position mit O. Dieses Modell wurde angewendet, weil O und N durch Röntgenstrahlung nicht unterscheidbar sind und keine ausreichenden Mengen phasenreiner Proben für Neutronenbeugungsuntersuchungen zur Verfügung standen. Zusätzlich wurden Si und Al gleichmäßig auf beide in Frage kommenden Positionen (Tetraederzentren) verteilt, da auch Si und Al nicht durch die Röntgenmethode unterschieden werden können. Auch MAPLE–Rechnungen mit verschiedenen Si,Al–Besetzungsmodellen zeigten keine Präferenz für eines der getesteten Modelle. Bei genauer Betrachtung der Beugungsbilder fiel ein Überstruktureflex (und seine Symmetrieäquivalenten) auf. Dieser würde zu einer Verdoppelung der

c –Achse führen. Da der Reflex jedoch sehr schwach war (Faktor 100 schwächer als der

stärkste Reflex) und auch keine weiteren Überstrukturreflexe gefunden werden konnten, konnte keine stabile Verfeinerung einer Überstruktur durchgeführt werden. Es wird vermutet, dass eine mögliche Überstruktur mit einer Ordnung der Si- und Al-Atome zu tun haben könnte. Relevante kristallographische Daten finden sich in Tabelle 8.3 auf Seite 172. Die Positionen der Atome und die thermischen Auslenkungsparameter können den Tabellen 8.4 und 8.5 auf Seite 173 entnommen werden. In Tabelle 8.6 auf Seite 174 sind ausgewählte interatomare Abstände und Winkel aufgelistet.

BaSm₅[Si₉Al₃N₂₀]O repräsentiert einen neuen Strukturtyp auf dem Gebiet der nitridhaltigen silicatverwandten Verbindungen. Geht man von der oben erläuterten Besetzung der Leichtatompositionen (O,N) aus, kann die Verbindung als Nitridoaluminosilicatoxid bezeichnet werden. Eine teilweise Mischbesetzung der O,N-Lagen kann jedoch nicht völlig ausgeschlossen werden, da keine Neutronenbeugungsexperimente durchgeführt werden konnten. Für die Strukturbeschreibung wird dennoch von dem o.g. Besetzungsmodell ausgegangen, da es nach *Paulings* Regeln sehr wahrscheinlich ist. Die Struktur setzt sich aus einem neuartigen dreidimensionalen anionischen Tetraeder-Netzwerk [Si₉Al₃N₂₀]¹⁵⁻, einsamen O²⁻-Ionen und Ba²⁺- und Sm³⁺-Ionen zusammen. Das Tetraeder-Netzwerk ist aus (Si,Al)N₄-Tetraedern aufgebaut und kann mit der Formel ${}^3_{\infty}[(\text{Si}_9^{[4]}\text{Al}_3^{[4]}\text{N}_{15}^{[2]}\text{N}_2^{[3]}\text{N}_3^{[4]})^{15-}]$ beschrieben werden. Alle (Si,Al)N₄-Tetraeder sind vom Q⁴-Typ und befinden sich in sogenannten sternförmigen Einheiten [N^[4]((Si,Al)N₃)₄] (Abbildung 8.2 auf der vorherigen Seite). Das gesamte Tetraeder-Netzwerk ist ausschließlich aus solchen Einheiten aufgebaut, weshalb diese als sekundäre Baueinheiten (*secondary building units*, SBU) aufgefasst werden können (Abbildung 8.3).

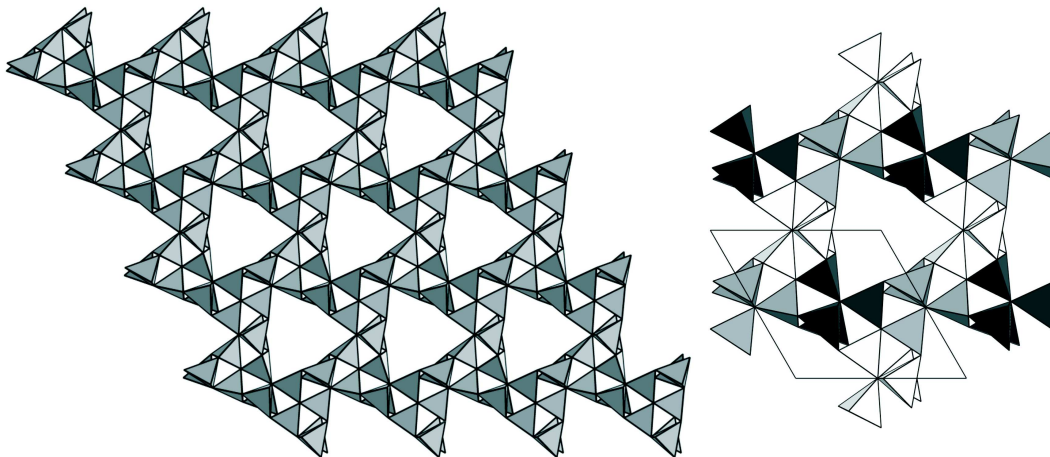


Abbildung 8.3: Dreidimensionales Tetraedernetzwerk [Si₉Al₃N₂₀]¹⁵⁻ von BaSm₅[Si₉Al₃N₂₀]O (links). Im Ausschnitt rechts sind die sternförmigen Einheiten [N^[4]((Si,Al)N₃)₄] hervorgehoben. Diese Einheiten sind kristallographisch äquivalent, jedoch zur Verdeutlichung der Anordnung in verschiedenen Farben dargestellt. Blick entlang *c*.

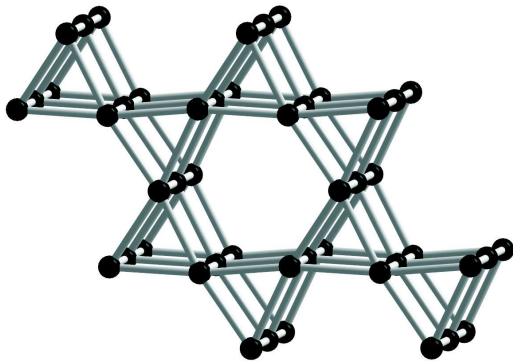


Abbildung 8.4: Topologische Verknüpfung der sternförmigen Einheiten (SBUs, *secondary building units*) in $\text{BaSm}_5[\text{Si}_9\text{Al}_3\text{N}_{20}]\text{O}$. Die Schwerpunkte der SBUs sind durch eine schwarze Kugel dargestellt.

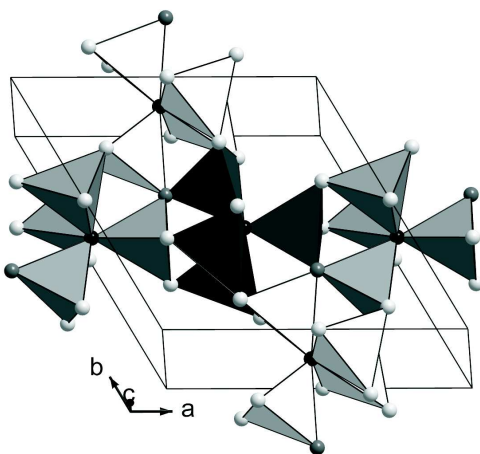


Abbildung 8.5: Ausschnitt aus der Struktur von $\text{BaSm}_5[\text{Si}_9\text{Al}_3\text{N}_{20}]\text{O}$. Die Farben der Stickstoffatome repräsentieren ihren Verknüpfungsgrad: vierfach verbrückend (N1): schwarz, dreifach verbrückend (N2): dunkelgrau, zweifach verbrückend (N3 – N5): hellgrau.

Innerhalb dieser SBUs gibt es zwei unterschiedliche Tetraedersorten. Zusätzlich zu dem vierfach verbrückenden N–Atom, das in beiden Tetraeder–Sorten vorliegt, enthalten zwei Tetraeder einen zweifach und zwei dreifach verknüpfende N–Atome $[(\text{Si},\text{Al})\text{N}^{[4]}\text{N}^{[3]}\text{N}_2^{[2]}]$, zwei weitere Tetraeder enthalten drei zweifach verbrückende N–Atome $[(\text{Si},\text{Al})\text{N}^{[4]}\text{N}_3^{[2]}]$. Letztere enthalten Atome der kristallographischen Lage (Si,Al)2 als Zentralatom, erstere der Lage (Si,Al)1. Die Verknüpfung der sternförmigen SBUs untereinander ist gekennzeichnet durch das Auftreten von drei, vier und sechs SBUs enthaltenden Ringen (Abbildung 8.4). Das Kreisklassenspektrum von $\text{BaSm}_5[\text{Si}_9\text{Al}_3\text{N}_{20}]\text{O}$, das die Häufigkeit der Ringgrößen $(\text{Si},\text{Al})_n\text{N}_n$ angibt und somit die Verknüpfung der $(\text{Si},\text{Al})\text{N}_4$ –Tetraeder beschreibt, wurde für $n=1,2,3,\dots,10$ zu $\{-,0,18,3,42,22,144,303,932,2724\}$ bestimmt.

Das Tetraeder–Netzwerk weist vergleichsweise große Kanäle entlang c auf (Abbildung 8.3 auf der vorherigen Seite), wobei besonders bemerkenswert ist, dass die Vernetzung der Tetraeder selbst sehr hoch ist (15 % $\text{N}^{[4]}$, 10 % $\text{N}^{[3]}$, 75 % $\text{N}^{[2]}$, Abbildung 8.5). Es existieren ausschließlich Q^4 –Tetraeder, d.h. es gibt keine terminalen N–Atome und dennoch werden solch große Kanäle gebildet. Im Inneren der Kanäle befindet sich ein Teil der Kationen von $\text{BaSm}_5[\text{Si}_9\text{Al}_3\text{N}_{20}]\text{O}$. Genauer handelt es sich um die Ba1– und die Sm1–Ionen, die dort die einsamen O^{2-} –Ionen koordinieren. Die Sm2–Ionen befinden sich in kleineren Hohlräumen der „Wände“ des Netzwerkes. Die Koordination der Sm2–Lage durch N–Atome ähnelt der Koordination von Sm in Sm_2O_3 durch O, die Sm1–Lage ist sechsfach, die Ba1–Lage achtfach durch O und N koordiniert (Abbildung 8.6 auf der nächsten Seite).

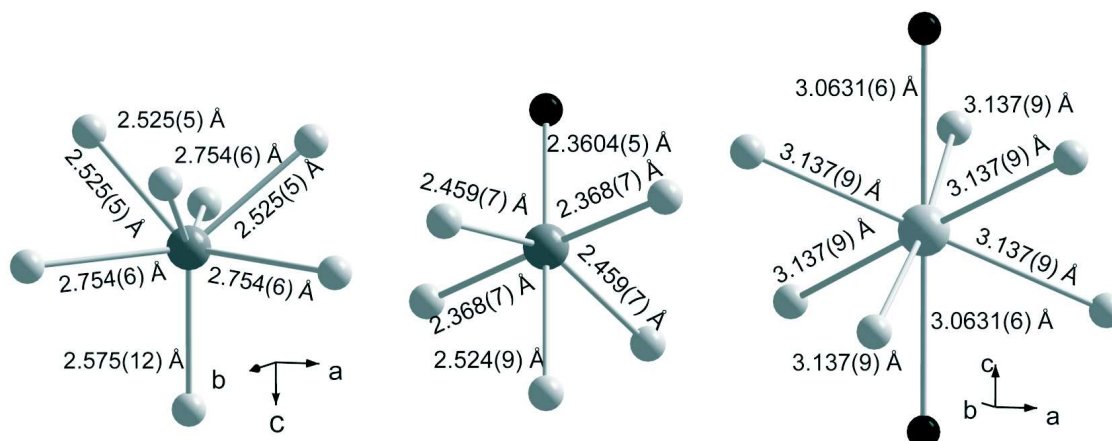


Abbildung 8.6: Koordinationssphären der Metallkationen in BaSm₅[Si₉Al₃N₂₀]O. Links: Sm2, Mitte: Sm1 (Blick entlang *a*), rechts: Ba1. Stickstoff-Liganden sind als hellgraue Kugeln, Sauerstoff-Liganden als schwarze Kugeln dargestellt.

Die einsamen O-Ionen sind trigonal bipyramidal von je drei äquatorialen Sm1-Atomen und zwei axialen Ba1-Atomen umgeben. Diese trigonalen Bipyramiden bilden durch Eckenverknüpfung gerade Stränge entlang *c* (Abbildung 8.7). Die trigonal bipyramidale Umgebung ist für Sauerstoff recht ungewöhnlich. Häufiger tritt O in tetraedrischer Koordination von Metall-Atomen auf. Solche [OM₄]ⁿ⁺-Einheiten konnten bereits in größerer Zahl gefunden werden [166], wie z.B. [OBa₄]⁶⁺ in Ba₄OCl₆ [196] und [OM₄]¹⁰⁺ in den dazu isotypen Verbindungen M₄OS₄Cl₂ mit M = La – Nd [197]. Auch die oktaedrische Koordination von O ist anzutreffen, z.B. in Ba₁₁KX₇O₂ mit X = P, As [198] oder in Rubidium- und Cäsiumsuboxiden wie Rb₉O₂ [199] oder Cs₁₁O₃ [200]. Sehr selten tritt dagegen die trigonal bipyramidale Umgebung auf. Bisher ist sie nur aus der Koordinationschemie bekannt, wo

sie in den Lanthanoidkomplexen [Ln₃(μ-pzMe₂)₆(η²-pzMe₂)₃(μ₃-O)Na₂(thf)₂] (Ln = Y, Ho, Yb, Lu) und [Ln₃(μ-pzMe₂)₆(η²-pzMe₂)₃(μ₃-O)Na₂{H(pz-Me₂)₂}₂] (Ln = Y, Ho, Yb) [201] auftritt. Hier wird das interstitielle O-Atom von drei Lanthanoid-Atomen

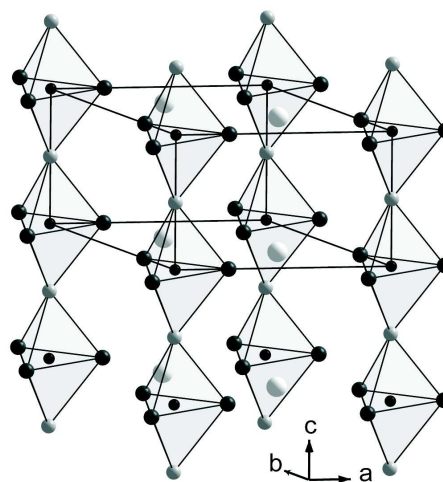


Abbildung 8.7: Ketten eckenverknüpfter trigonaler Bipyramiden (aus drei Sm1- und zwei Ba1-Atomen, die das einsame O-Atom umgeben) in BaSm₅[Si₉Al₃N₂₀]O. O: kleine schwarze Kugeln, Sm1: grosse dunkelgraue Kugeln, Ba1: grosse hellgraue Kugeln, Sm2: grosse weisse Kugeln. Sm2 ist nicht an der Koordination des einsamen O beteiligt.

und zwei Natrium–Atomen umgeben. In anorganischen Festkörperverbindungen findet man nur ein Beispiel für trigonal bipyramidal umgebene N–Atome. Diese treten in LiNiN [202] auf und werden von drei äquatorialen Li–Atomen und zwei axialen Ni–Atomen koordiniert. Jedoch sind hier die Koordinationspolyeder über Ecken in allen drei Dimensionen des Raumes verknüpft. Es kann also angenommen werden, dass das Strukturelement der zu Strängen eckenverknüpften trigonalen Bipyramiden hier erstmals auftritt.

Tabelle 8.3: Kristallographische Daten und Details der Einkristall–Strukturbestimmung für BaSm₅[Si₉Al₃N₂₀]O.

Diffraktometer	Nonius Kappa–CCD
Monochromator	Graphit
Strahlung	Mo–K α ($\lambda = 0.71073$ Å)
Temperatur / K	200(2)
Raumgruppe	<i>P</i> 321 (Nr. 150), trigonal
Zwillingsverhältnis	0.454(7) / 0.546(7)
Zellparameter, <i>a</i> / Å	9.5294(13)
<i>c</i> / Å	6.1262(12)
Zellvolumen, <i>V</i> / Å ³	481.78(13)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	<i>Z</i> = 1
Kristallgröße / mm ³	0.08 x 0.07 x 0.03
Kristallfarbe	braun
Röntgenographische Dichte / g cm ^{−3}	5.236
Messbereich / °	6.3 < 2 θ < 69.9
Gemessene Reflexe	8313
Unabhängige Reflexe	1419
Beobachtete Reflexe	1373
Verfeinerte Parameter	64
<i>R</i> _{int}	0.0910
<i>F</i> (000)	679
Absorptionskorrektur	semi-empirisch, Multi-Scan
Absorptionskoeffizient / mm ^{−1}	17.757
Min. / max. Transmission	0.232 / 0.587
Extinktionskoeffizient	0.0022(4)
Min. / max. Restelektronendichte / e / Å ³	−1.541 / 1.556
GooF	1.071
<i>R</i> 1 [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0222 [0.0206]
<i>wR</i> 2 [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0552 [0.0545]

Tabelle 8.4: Atompositionen und isotrope Auslenkungsparameter von BaSm₅[Si₉Al₃N₂₀]O aus der Einkristall-Strukturanalyse (Standardabweichungen in Klammern). U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

Atom	Wyck.	x	y	z	<i>s.o.f.</i>	U_{eq}
Sm1	3 <i>f</i>	0	0.75230(4)	1/2	1	0.00820(9)
Sm2	2 <i>d</i>	1/3	2/3	0.5002(3)	1	0.01020(10)
Ba1	1 <i>a</i>	0	0	0	1	0.02043(18)
(Si,Al)1	6 <i>g</i>	0.18252(18)	0.7149(2)	0.0009(10)	0.75, 0.25	0.0071(2)
(Si,Al)2	6 <i>g</i>	0.3920(4)	0.0006(6)	-0.2527(2)	0.75, 0.25	0.0080(3)
N1 ^[4]	3 <i>e</i>	0	0.5197(7)	0	1	0.0083(11)
N2 ^[3]	2 <i>d</i>	1/3	2/3	0.0799(19)	1	0.0120(17)
N3 ^[2]	6 <i>g</i>	0.2218(9)	0.7988(10)	-0.2513(10)	1	0.0113(10)
N4 ^[2]	6 <i>g</i>	0.1891(9)	0.8427(10)	0.2093(11)	1	0.0154(12)
N5 ^[2]	3 <i>f</i>	0.4875(10)	0	1/2	1	0.049(4)
O1 ^[0]	1 <i>b</i>	0	0	1/2	1	0.0133(16)

Tabelle 8.5: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter (\AA^2) von BaSm₅[Si₉Al₃N₂₀]O aus der Einkristall-Strukturanalyse (Standardabweichungen in Klammern). Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form $-2\pi^2[(ha^*)^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sm1	0.00906(16)	0.00917(12)	0.00632(13)	0.0001(2)	2 U_{23}	1/2 U_{11}
Sm2	0.01165(13)	U_{11}	0.00729(17)	0	0	1/2 U_{11}
Ba1	0.0235(3)	U_{11}	0.0144(3)	0	0	1/2 U_{11}
(Si,Al)1	0.0063(6)	0.0078(5)	0.0063(5)	0.000(2)	-0.002(2)	0.0029(5)
(Si,Al)2	0.0105(17)	0.0089(6)	0.0066(5)	0.002(2)	0.0010(12)	0.0063(16)
N1 ^[4]	0.007(2)	0.010(2)	0.007(2)	0.002(4)	2 U_{23}	1/2 U_{11}
N2 ^[3]	0.008(2)	U_{11}	0.019(4)	0	0	1/2 U_{11}
N3 ^[2]	0.019(3)	0.013(3)	0.007(2)	0.000(2)	0.004(2)	0.012(3)
N4 ^[2]	0.013(3)	0.017(3)	0.010(2)	-0.001(2)	0.002(2)	0.003(3)
N5 ^[2]	0.039(3)	0.134(13)	0.004(2)	0.008(19)	1/2 U_{23}	1/2 U_{22}
O1 ^[0]	0.011(2)	U_{11}	0.017(4)	0	0	1/2 U_{11}

Tabelle 8.6: Ausgewählte Atomabstände (Å) und Winkel (°) in der Struktur von BaSm₅[Si₉Al₃N₂₀]O aus der Einkristall–Strukturanalyse (Standardabweichungen in Klammern).

Sm1 – O1	2.3604(5)	(Si,Al)1 – N3	1.693(9)	N3 – (Si,Al)1 – N4	114.6(4)
Sm1 – N4 (2x)	2.368(7)	(Si,Al)1 – N4	1.744(8)	N3 – (Si,Al)1 – N2	110.7(5)
Sm1 – N3 (2x)	2.459(7)	(Si,Al)1 – N2	1.781(4)	N4 – (Si,Al)1 – N2	103.2(5)
Sm1 – N5	2.524(9)	(Si,Al)1 – N1	1.803(4)	N3 – (Si,Al)1 – N1	110.9(4)
				N4 – (Si,Al)1 – N1	113.7(3)
Sm2 – N3 (3x)	2.525(7)	(Si,Al)2 – N5	1.769(5)	N2 – (Si,Al)1 – N1	102.8(2)
Sm2 – N2	2.575(12)	(Si,Al)2 – N4	1.771(8)		
Sm2 – N5 (3x)	2.754(6)	(Si,Al)2 – N3	1.791(9)	N5 – (Si,Al) – N4	118.3(4)
		(Si,Al)2 – N1	1.971(4)	N5 – (Si,Al) – N3	101.1(3)
Ba1 – O1 (2x)	3.0631(6)			N4 – (Si,Al) – N3	115.6(4)
Ba1 – N4 (6x)	3.137(9)			N5 – (Si,Al) – N1	110.7(3)
				N4 – (Si,Al) – N1	107.3(3)
O1 – Sm1 (3x)	2.3604(5)			N3 – (Si,Al) – N1	102.8(3)
O1 – Ba1 (2x)	3.0631(6)				

8.2 Ba_{12.5}Sm_{7.5}[Si_{24.5}Al_{4.5}O₁₁N₄₅]O

8.2.1 Synthese

Die Synthese von Ba_{12.5}Sm_{7.5}[Si_{24.5}Al_{4.5}O₁₁N₄₅]O erfolgte im Hochfrequenzofen. Folgende Ausgangsstoffe wurden in einer Glove-Box (Argon-Atmosphäre) eingewogen und in einen Wolfram-Tiegel gefüllt: Ba (260 mg / 1.89 mmol, ABCR, 99.9 %, Dendriten), BaCO₃ (130 mg / 0.66 mmol, Merck, p.a.), Sm (100 mg / 0.67 mmol, Chempur, 99.9 %, Späne), Si(NH)₂ (100 mg / 1.72 mmol), AlN (50 mg / 1.2 mmol). Nach der Einwaage in der Glove-Box wurde der Tiegel in das Reaktorsystem des HF-Ofens überführt und genau zentriert. Die Synthese erfolgte unter dynamischer N₂-Atmosphäre (d.h. N₂ wurde automatisch bei Bedarf während der Reaktion nachgeführt). Die Probe wurde in 30 min auf 1600 °C und weiter in 1 h auf 1700 °C und in 2 h auf 1850 °C (1 h Haltephase) erwärmt. Dann wurde langsam innerhalb von 63 h auf 1150 °C abgekühlt und daraufhin der Ofen ausgeschaltet. Dadurch wurde die Probe in ca. 1 h auf Raumtemperatur abgeschreckt. Auf diese Weise konnten braune Einkristalle (kugelige Gestalt, Durchmesser ca. 0.07 mm) erhalten werden. Jedoch waren diese Kristalle oft mit den Nebenprodukten fest zusammengewachsen. Es war deshalb nur sehr schwer möglich Einkristalle zerstörungsfrei zu gewinnen. Für Einkristall-Röntgenstrukturanalysen und für Mikrosonden-Messungen konnten jedoch geeignete Kristalle isoliert werden. Die Herstellung einer phasenreinen Probe z.B. für die Pulverdiffraktometrie gelang nicht. Die Nebenprodukte waren kristallines Ba_{2-(x/y)}Sm_{(x/y)^{(2/3)+}}[Si_{5-z}Al_zO_{z-y}N_{8+y-z}] (Abschnitt 9.3 auf Seite 225), weitere nicht identifizierbare Phasen (zum Teil hellgrün gefärbt) und glasartig erstarrte Sialon-Schmelzen.

8.2.2 Mikrosonden-Analytik (EPMA)

Die bereits in Abschnitt 3.5.2 auf Seite 43 beschriebene Messstrategie wurde auch für Ba_{12.5}Sm_{7.5}[Si_{24.5}Al_{4.5}O₁₁N₄₅]O herangezogen. Allerdings traten bei den Messungen zusätzliche Schwierigkeiten auf, da die Anwesenheit von Ba zu Problemen bei der Bestimmung des Untergrundes für O führte. Es mussten überhöhte Werte von O in Kauf genommen werden, da die Verschiebung des Untergrund-Messpunktes anhand von sinnvollen Kriterien nicht möglich war. Bei Verwendung der in Tabelle 8.7 auf der nächsten Seite genannten Parameter konnten trotzdem Messungen mit befriedigenden Fehlerbereichen durchgeführt werden. Anhand der geringen Standardabweichungen der Mittelwerte wird angenommen, dass in dem gemessenen Einkristall keine nennenswerten Inhomogenitäten vorliegen. Die quantitativen Analysen bestätigten die für Ba_{12.5}Sm_{7.5}[Si_{24.5}Al_{4.5}O₁₁N₄₅]O die angegebene Summenformel (Tabelle 8.8 auf der nächsten Seite).

Tabelle 8.7: Parameter der EPMA–Analysen von $\text{Ba}_{12.5}\text{Sm}_{7.5}[\text{Si}_{24.5}\text{Al}_{4.5}\text{O}_{11}\text{N}_{45}]\text{O}$

Element, Röntgenlinie	Standard	Spektrometer- kristall	Messzeit (Peak) / sek	Messzeit (Untergrund) / sek
Ba, $L\alpha$	BaSO_4	PETH	30	15 + 15
Sm, $L\alpha$	SmPO_4	PET	60	45 + 45
Si, $K\alpha$	$\text{Ce}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$	TAP	90	90
Al, $K\alpha$	Al_2O_3	TAP	60	60
N, $K\alpha$	$\text{Ce}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$	LDE1	120	60 + 60
O, $K\alpha$	Albit	LDE1	90	90

Tabelle 8.8: Quantitative Ergebnisse der Mikrosonden–Analyse von $\text{Ba}_{12.5}\text{Sm}_{7.5}[\text{Si}_{24.5}\text{Al}_{4.5}\text{O}_{11}\text{N}_{45}]\text{O}$

		Ba	Sm	Si	Al	O	N	Summe
Gew.–%	Mittelwert	39.7	25.0	15.6	2.6	5.0	14.6	102.6
	σ	0.6	0.6	0.2	0.2	0.2	0.4	
Atomverh.	Mittelwert	11.8	6.8	22.6	3.9	12.8	42.1	
	σ	0.2	0.2	0.5	0.2	0.3	0.6	
stöchiom. Formel		12.6	7.3	24.3	4.2	13.7	45.2	

8.2.3 Einkristallstruktur

Die Datensammlung für die Einkristall–Strukturanalysen erfolgte mit einem Stoe IPDS–I Diffraktometer (Mo– $K\alpha$ –Strahlung). Die Integration der Daten erfolgte mit der gerätespezifischen Software. Die Laue–Symmetrie des Beugungsbildes war 6/mmm. Die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden mit Hilfe des Programmes SHELXS [60] und die Verfeinerung mit SHELXL [61]. $\text{Ba}_{12.5}\text{Sm}_{7.5}[\text{Si}_{24.5}\text{Al}_{4.5}\text{O}_{11}\text{N}_{45}]\text{O}$ kristallisiert mit hexagonaler Metrik und den Zellparametern $a = 9.9148(5) \text{ \AA}$, $c = 16.6658(9) \text{ \AA}$ und $V = 1418.81(13) \text{ \AA}^3$. Aufgrund einer Strukturlösung und Verfeinerung in der Raumgruppe $P1$ (Nr. 1) mit anschließender Anwendung von ADDSYM (implementiert in das Programmpaket WinGX [?]) wurde zuerst die Raumgruppe $P\bar{6}$ (Nr. 174) für die weitere Verfeinerung gewählt. Eine erneute Kontrolle der Symmetrie nach weiteren Verfeinerungszyklen führte zur Raumgruppe $P\bar{6}2m$ (Nr. 189). Die Verfeinerung in dieser Raumgruppe gelang mit anisotropen thermischen Auslenkungsparametern für die Schweratome Ba und Sm, nicht aber für Si, Al und O, N. Die Strukturverfeinerung konnte jedoch weder durch Anwendung verschiedener Zwillingsgesetze (auch mehrere Zwillingsgesetze gleichzeitig durch Verwendung von HKLF 5–Files) noch durch Variation der Raumgruppe oder durch Transformation ins Orthorhombische und Durchführung einer Drillingsverfeinerung verbessert werden. Die resultierenden R –Werte betragen $R1 = 0.0345 [0.0450]$, $wR2 = 0.0715 [0.0729]$ (Werte für $[I > 2\sigma(I)]$),

Werte in eckigen Klammern für alle Reflexe). Für die Schweratome wurden zuerst alle Besetzungsfaktoren unter der Randbedingung vollbesetzter Lagen frei verfeinert. Für die Lagen Ba5 und Ba6 konvergierten die Werte für die Ba-Besetzung gegen 1 und wurden daraufhin auf diesen Wert fixiert.

Für die verbleibenden vier Lagen für Ba²⁺ und Sm³⁺ wurden die Besetzungsfaktoren unter der Voraussetzung der Elektroneutralität der Verbindung und unter Einbeziehung der Ergebnisse der Mikrosonden-Analysen verfeinert. Bei der Verfeinerung zeigte ein Schweratom (Ba6, auf der Wyckoff-Position *2d* und den Koordinaten $-\frac{1}{3} \ -\frac{2}{3} \ \frac{1}{2}$) ein großes, tellerförmiges anisotropes Ellipsoid mit der größten Ausdehnung in der *a, b*-Ebene. Diese Fehlordnung konnte durch Setzen des Atoms auf eine zu einem Drittel besetzte Lage höherer Zähligkeit (Wyckoff-Symbol *6k*) in Form einer Aufspaltung in drei Positionen besser beschrieben werden. Für die Verfeinerung der Leichtatome O,N wurde ein Besetzungsmodell gewählt, das sich an *Paulings* Regeln orientiert [139]. Dies führte zur Besetzung aller dreifach verbrückenden Positionen mit N, zur Mischbesetzung aller zweifach verbrückenden Positionen mit O,N und zur Besetzung der terminalen Positionen und der einsamen Position mit O. Zusätzlich wurden Si und Al gleichmäßig auf alle in Frage kommenden Positionen (Tetraederzentren) verteilt, da Si und Al kaum durch die Röntgenmethode unterschieden werden können. Relevante kristallographische Daten finden sich in Tabelle 8.9 auf Seite 181.

Die Positionen der Atome und die thermischen Auslenkungsparameter können den Tabellen 8.10 auf Seite 182 und 8.11 auf Seite 182 entnommen werden. In Tabelle 8.12 auf Seite 183 sind ausgewählte interatomare Abstände und Winkel aufgelistet.

Die Einkristall-Strukturanalyse an einem weiteren Einkristall mit den Zellparametern $a = 9.9596(5) \text{ \AA}$, $c = 16.7302(9) \text{ \AA}$ und $V = 1437.19(13) \text{ \AA}^3$ führte zu analogen Ergebnissen im Vergleich zum hier vorgestellten Kristall. Es wird deshalb angenommen, dass die gefundene Fehlordnung kein Artefakt eines einzelnen Kristall-Individuums ist.

Ba_{12.5}Sm_{7.5}[Si_{24.5}Al_{4.5}O₁₁N₄₅]O repräsentiert einen neuen Strukturtyp in der Sub-

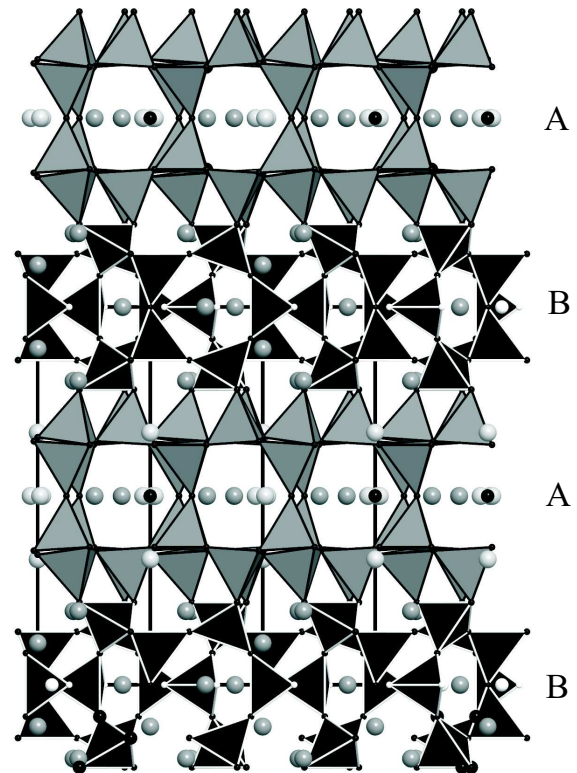


Abbildung 8.8: Schichtartiger Aufbau der Struktur von Ba_{12.5}Sm_{7.5}[Si_{24.5}Al_{4.5}O₁₁N₄₅]O. Si,Al: im Inneren der schwarzen und grauen Tetraeder, Ba: große hellgraue Kugeln, Ba,Sm: große dunkelgraue Kugeln, O^[1]: kleine weiße Kugeln, O^[0]: kleine schwarze Kugeln, N^[3] und (O,N)^[2]: kleine schwarze Kugeln an den Tetraederspitzen. Blick entlang [120].

stanzklasse der silicatverwandten nitridischen Verbindungen. Die Struktur setzt sich aus einem dreidimensionalen anionischen Tetraeder-Netzwerk $[\text{Si}_{24.5}\text{Al}_{4.5}\text{O}_{11}\text{N}_{45}]^{45.5-}$, einsamen O^{2-} -Ionen und Ba^{2+} - und Sm^{3+} -Ionen zusammen. Das Netzwerk setzt sich aus $(\text{Si,Al})(\text{O,N})_4$ -Tetraedern vom Q^4 - und Q^2 -Typ im molaren Verhältnis 26 : 3 zusammen und kann mit der Formel $\infty[(\text{Si}_{24.5}^{[4]}\text{Al}_{4.5}^{[4]}\text{O}_6^{[1]}\text{O}_5^{[2]}\text{N}_{35}^{[2]}\text{N}_{10}^{[3]})^{47.5-}]$ beschrieben werden. Der Verknüpfungsgrad $\kappa = \frac{T}{X} = 29 : 56 = 0.52$ liegt im mittleren Bereich für Nitridosilicate. Das Kreisklassenspektrum von $\text{Ba}_{12.5}\text{Sm}_{7.5}[\text{Si}_{24.5}\text{Al}_{4.5}\text{O}_{11}\text{N}_{45}]\text{O}$, das die Häufigkeit der Ringgrößen $(\text{Si,Al})_n(\text{O,N})_n$ angibt und die Verknüpfung der $(\text{Si,Al})(\text{O,N})_4$ -Tetraeder beschreibt, wurde für $n = 1, 2, 3, \dots, 10$ zu $\{-, 0, 18, 0, 33, 22, 114, 192, 476, 1248\}$ bestimmt.

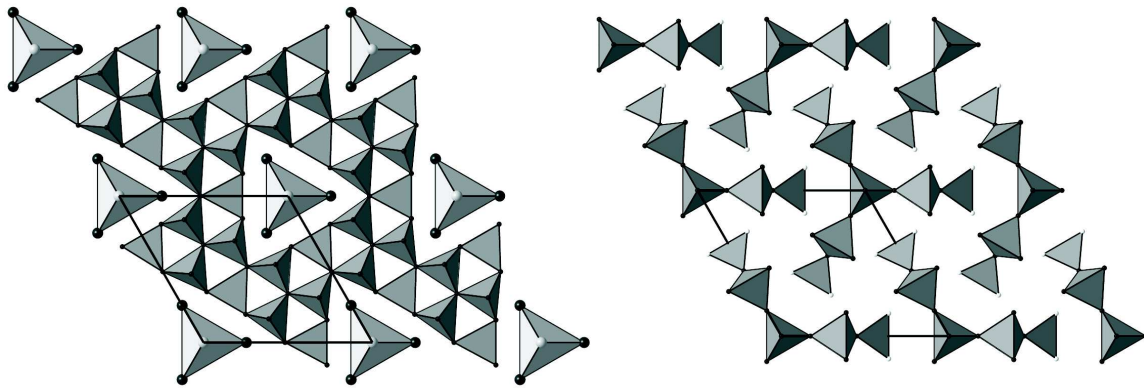


Abbildung 8.9: Schicht A und Schicht B aus der Struktur von $\text{Ba}_{12.5}\text{Sm}_{7.5}[\text{Si}_{24.5}\text{Al}_{4.5}\text{O}_{11}\text{N}_{45}]\text{O}$. Links: Schicht A mit trigonalen „Löchern“ in denen sich trigonal bipyramidal durch Ba,Sm koordinierte O^{2-} -Ionen befinden. Rechts: Schicht B, in der oberhalb der Kavitäten in Schicht A ein $(\text{Si,Al})(\text{O,N})_4$ -Tetraeder angeordnet ist. Ba: hellgraue Kugeln, Ba,Sm: dunkelgraue Kugeln, Si,Al: im Innern der Tetraeder. Blick entlang c .

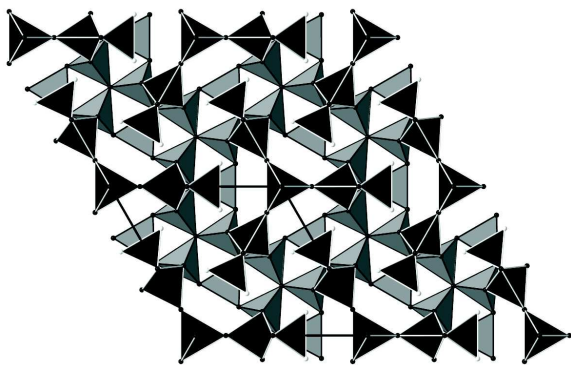


Abbildung 8.10: Schicht A und Schicht B aus der Struktur von $\text{Ba}_{12.5}\text{Sm}_{7.5}[\text{Si}_{24.5}\text{Al}_{4.5}\text{O}_{11}\text{N}_{45}]\text{O}$. Ba: hellgraue Kugeln, Ba,Sm: dunkelgraue Kugeln, Si,Al: im Innern der Tetraeder. Blick entlang c .

Die Struktur setzt sich aus zwei auffälligen, schichtartig angeordneten Teilbereichen zusammen, die in Richtung c die Stapelfolge ABAB zeigen (Abbildung 8.8 auf der vorherigen Seite). Schicht-Typ A besteht wiederum aus zwei übereinander angeordneten, spiegelsymmetrischen Dreier-Ring-Schichten mit einem molaren Verhältnis von „Up“ zu „Down“-Tetraedern von 2 : 1. Die Tetraederschichten weisen trigonale „Löcher“ mit je drei Tetraedern Kantenlänge auf (Abbildung 8.9). Es bilden sich hierdurch jedoch keine Kanäle entlang c wie in der verwandten Struktur von $\text{BaSm}_5[\text{Si}_9\text{Al}_3\text{N}_{20}]\text{O}$, da die oberhalb und unterhalb angeordneten Schichten vom

Typ B an gleicher Stelle aus einem kondensierten Tetraedernetzwerk bestehen (Abbildung 8.10 auf der vorherigen Seite). In den trigonalen Kavitäten der Schichten A befinden sich die einsamen O²⁻-Ionen, welche trigonal bipyramidal von je zwei axialen Ba²⁺-Ionen und drei äquatorialen (Ba²⁺, Sm³⁺)-Ionen umgeben werden. Solche trigonale Bipyramiden findet man auch in BaSm₅[Si₉Al₃N₂₀]O, allerdings sind sie dort zu unendlichen Strängen entlang *c* verknüpft. Vergleicht man die äquatorialen Bindungslängen (Ba,Sm)-O / Sm-O und die axialen Bindungslängen Ba-O, / Ba-O zwischen Ba_{12.5}Sm_{7.5}[Si_{24.5}Al_{4.5}O₁₁N₄₅]O und BaSm₅[Si₉Al₃N₂₀]O so sind sie mit 2.5 Å / 2.4 Å sowie 2.8 Å / 3.1 Å recht ähnlich. In der vorliegenden Struktur ist der axiale Abstand nicht mehr ganz so lang wie in BaSm₅[Si₉Al₃N₂₀]O, jedoch sind die äquatorialen Abstände länger. Insgesamt ist das einsame O²⁻ in beiden Strukturen ähnlich umgeben. Dieses Strukturelement könnte in hexagonal kristallisierenden Strukturen im Ba/Sm-SiAlON-System ein strukturdirigierendes Fragment sein. Bisher fand man in Festkörperstrukturen trigonal bipyramidal umgebenene O²⁻-Ionen nur in BaSm₅[Si₉Al₃N₂₀]O (Abschnitt 8.1.3 auf Seite 171).

Die Schichten B setzen sich aus Fünfferringen zusammen, die über die Ausbildung von Dreieringen mit den Schichten A verknüpft sind. In den so entstehenden Kavitäten der Struktur befinden sich die Metall-Ionen. Diese befinden sich auf sechs kristallographische verschiedenen Lagen (Abbildung 8.11 auf der nächsten Seite), und zeigen zum Teil große Koordinationspolyeder mit relativ weit entfernten Anionen (Tabelle 8.12 auf Seite 183). (Ba,Sm)1 ist zehnfach (3.02 Å), (Ba,Sm)2 siebenfach (2.45 Å), (Ba,Sm)3 neunfach (2.98 Å), (Ba,Sm)4 achtfach (2.74 Å), Ba5 zehnfach (3.18 Å) und Ba6 fünffach (2.93 Å) durch O,N koordiniert. Die mittleren Abstände sind in runden Klammern angegeben. Dies könnte auch die Ursache für die auftretenden großen thermischen Auslenkungsparameter sein.

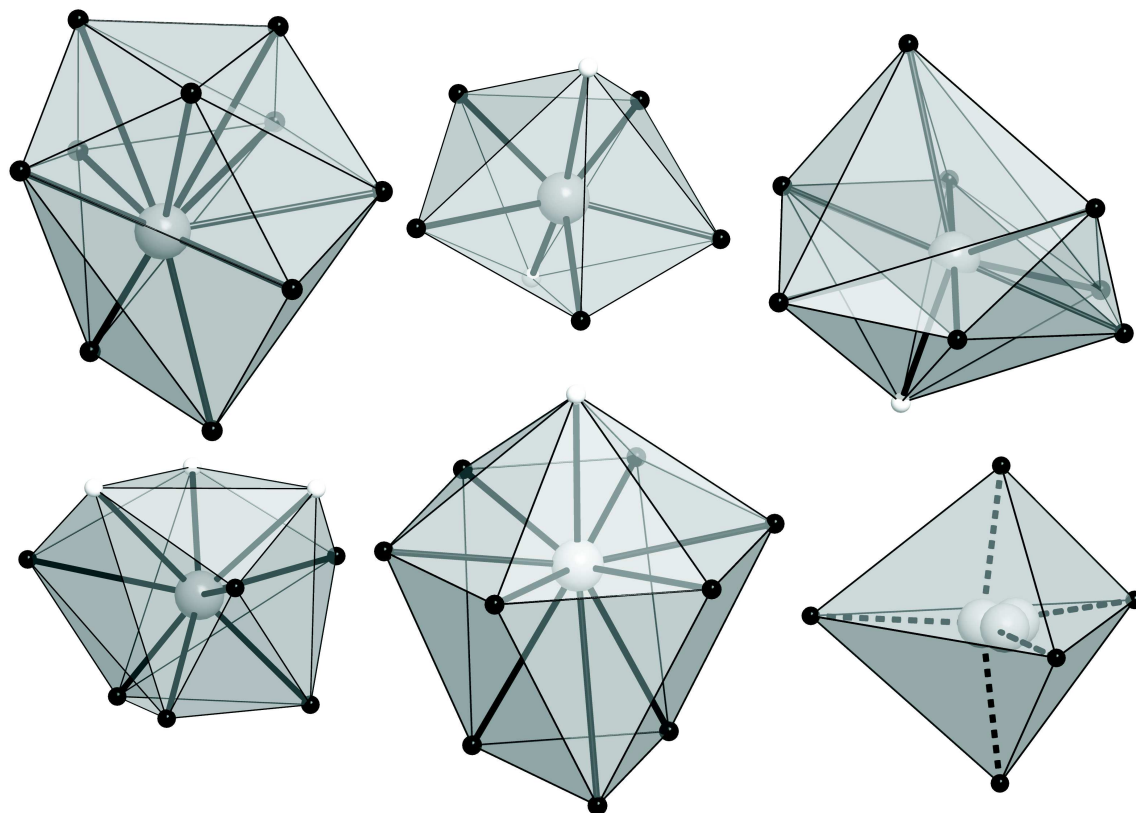


Abbildung 8.11: Koordinationspolyeder der Kationen in $\text{Ba}_{12.5}\text{Sm}_{7.5}[\text{Si}_{24.5}\text{Al}_{4.5}\text{O}_{11}\text{N}_{45}]\text{O}$. Von links oben nach rechts unten: (Ba,Sm)1, (Ba,Sm)2, (Ba,Sm)3, (Ba,Sm)4, Ba5, Ba6. Für Ba6 sind alle drei Splitpositionen dargestellt. Die Abstände sind repräsentativ von einer der Positionen aus gestrichelt eingezeichnet. Ba,Sm: große hellgraue Kugeln, $\text{O}^{[1]}$: kleine weiße Kugeln, $\text{N}^{[3]}$ und $(\text{O},\text{N})^{[2]}$: kleine schwarze Kugeln.

Tabelle 8.9: Kristallographische Daten und Details der Einkristall-Strukturbestimmung für Ba_{12.5}Sm_{7.5}[Si_{24.5}Al_{4.5}O₁₁N₄₅]O

Diffraktometer	Stoe IPDS-I
Monochromator	Graphit
Strahlung	Mo-K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)
Temperatur / K	293(2)
Raumgruppe	$P\bar{6}2m$ (Nr. 189), hexagonal
Flack-Parameter	-0.02(3)
Zellparameter, $a / \text{Å}$	9.9148(5)
$c / \text{Å}$	16.6658(9)
Zellvolumen, $V / \text{Å}^3$	1418.81(13)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	$Z = 1$
Kristallgröße / mm ³	0.16 x 0.14 x 0.12
Kristallfarbe	braun
Röntgenographische Dichte / g cm ⁻³	5.239
Messbereich / °	$6.82 < 2\theta < 65.74$
Gemessene Reflexe	18564
Unabhängige Reflexe	1817
Beobachtete Reflexe	1382
Verfeinerte Parameter	76
Restraints	5
R_{int}	0.0332
$F(000)$	1978
Extinktionskoeffizient, χ	0.00068(8)
Absorptionskorrektur	numerisch
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	16.811
Min. / max. Restelektronendichte / e / Å ³	2.337 / -2.613
Goof	0.874
$R1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0450 [0.0345]
$wR2 [I > 2\sigma(I)]$	0.0729 [0.0715]

Tabelle 8.10: Atompositionen und isotrope Auslenkungsparameter von $\text{Ba}_{12.5}\text{Sm}_{7.5}[\text{Si}_{24.5}\text{Al}_{4.5}\text{O}_{11}\text{N}_{45}]\text{O}$ aus der Einkristall–Strukturanalyse (Standardabweichungen in Klammern). U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

Atom	Wyck.	x	y	z	$s.o.f.$	U_{eq}
(Ba,Sm)1	$6i$	0.68083(8)	0	-0.80487(5)	0.2566(2), 0.7431(2)	0.01638(18)
(Ba,Sm)2	$3f$	0	-0.75464(8)	0	0.799(3), 0.201(3)	0.00563(16)
(Ba,Sm)3	$3g$	0	-0.74706(15)	$1/2$	0.427(3), 0.573(3)	0.0256(3)
(Ba,Sm)4	$4h$	$-1/3$	$-2/3$	-0.11044(6)	0.571(2), 0.429(2)	0.01554(19)
Ba5	$2e$	0	0	-0.33235(11)	1	0.0218(3)
Ba6	$6k$	-0.2991(15)	-0.6389(13)	$1/2$	0.33	0.0171(15)
(Si,Al)1	$6i$	0.6437(3)	0	-0.4019(2)	0.84, 0.16	0.0038(5)
(Si,Al)2	$12l$	-0.3153(2)	-0.4858(2)	-0.67934(13)	0.84, 0.16	0.0028(3)
(Si,Al)3	$6i$	0.3448(3)	0	-0.8323(2)	0.84, 0.16	0.0077(6)
(Si,Al)4	$3f$	0.5461(5)	0	0	0.84, 0.16	0.0083(9)
(Si,Al)5	$2e$	0	0	-0.8879(4)	0.84, 0.16	0.0048(9)
N1 ^[3]	$6i$	0.4829(9)	0	-0.3552(6)	1	0.0074(17)
N2 ^[3]	$4h$	$-1/3$	$-2/3$	-0.3446(7)	1	0.0046(18)
(N,O)3 ^[2]	$12l$	0.3460(11)	-0.8077(11)	-0.3645(6)	0.87, 0.13	0.033(2)
(N,O)4 ^[2]	$12l$	0.1613(8)	-0.5325(8)	-0.2183(5)	0.87, 0.13	0.0152(14)
(N,O)5 ^[2]	$6i$	0	-0.5520(15)	-0.9161(11)	0.87, 0.13	0.039(4)
(N,O)6 ^[2]	$6i$	0	-0.8257(10)	-0.8594(7)	0.87, 0.13	0.0130(19)
(N,O)7 ^[2]	$3g$	0.628(8)	0	$1/2$	0.87, 0.13	0.20(3)
(N,O)8 ^[2]	$1a$	0	0	0	0.87, 0.13	0.011(4)
O9 ^[1]	$6j$	0.2820(16)	-0.5623(18)	0	1	0.050(4)
O10 ^[0]	$1b$	0	0	$1/2$	1	0.022(5)

Tabelle 8.11: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter (\AA^2) von $\text{Ba}_{12.5}\text{Sm}_{7.5}[\text{Si}_{24.5}\text{Al}_{4.5}\text{O}_{11}\text{N}_{45}]\text{O}$ aus der Einkristall–Strukturanalyse (Standardabweichungen in Klammern). Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form $-2\pi^2[(ha^*)^2U_{11} + \dots 2hka^*b^*U_{12}]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
(Ba,Sm)1	0.0172(3)	0.0112(3)	0.0187(4)	0	-0.0014(3)	0.00558(15)
(Ba,Sm)2	0.0132(4)	0.0044(2)	0.0022(4)	0	0	0.00660(18)
(Ba,Sm)3	0.0177(5)	0.0451(6)	0.0049(6)	0	0	0.0089(3)
(Ba,Sm)4	0.0131(2)	0.0131(2)	0.0204(5)	0	0	0.00655(11)
Ba5	0.0258(4)	0.0258(4)	0.0139(9)	0	0	0.0129(2)
Ba6	0.031(5)	0.013(3)	0.0032(11)	0	0	0.0075(14)

Tabelle 8.12: Ausgewählte Atomabstände (Å) und Winkel (°) in der Struktur von Ba_{12.5}Sm_{7.5}[Si_{24.5}Al_{4.5}O₁₁N₄₅]O aus der Einkristall-Strukturanalyse (Standardabweichungen in Klammern). *aus drei Einzelpositionen zusammengesetzte Splitposition

(Ba,Sm)1 – (O,N)4 (2x)	2.657(7)	(Ba,Sm)4 – (O,N)4 (3x)	2.583(8)
(Ba,Sm)1 – (O,N)6 (2x)	2.891(4)	(Ba,Sm)4 – O9 (3x)	2.765(11)
(Ba,Sm)1 – (O,N)5	2.961(16)	(Ba,Sm)4 – (O,N)5 (2x)	2.942(4)
(Ba,Sm)1 – (O,N)3 (2x)	3.155(9)		
(Ba,Sm)1 – (O,N)4 (2x)	3.250(10)	Ba5 – O10	2.7940(18)
(Ba,Sm)1 – N1	3.312(10)	Ba5 – (O,N)3 (6x)	3.025(10)
		Ba5 – (O,N)6 (3x)	3.633(10)
(Ba,Sm)2 – (O,N)8	2.4327(8)		
(Ba,Sm)2 – (O,N)5 (4x)	2.448(16)	Ba6* – N2 (2x)	2.608(12)
(Ba,Sm)2 – O9 (2x)	2.475(15)	Ba6* – (O,N)7	2.82(3)
		Ba6* – (O,N)7	3.28(3)
(Ba,Sm)3 – O10	2.5079(15)	Ba6* – (O,N)7	3.31(4)
(Ba,Sm)3 – (O,N)3 (4x)	2.797(10)		
(Ba,Sm)3 – (O,N)7 (2x)	3.26(6)		
(Ba,Sm)3 – N1 (2x)	3.320(10)		
		(Si,Al)3 – (O,N)4 (2x)	1.674(8)
(Si,Al)1 – (O,N)7	1.643(8)	(Si,Al)3 – (O,N)5	1.731(18)
(Si,Al)1 – (O,N)3 (2x)	1.696(10)	(Si,Al)3 – (O,N)6	1.750(11)
(Si,Al)1 – N1	1.774(10)		
		(Si,Al)4 – O9 (2x)	1.630(14)
(Si,Al)2 – (O,N)3	1.674(10)	(Si,Al)4 – (O,N)5 (2x)	1.703(18)
(Si,Al)2 – (O,N)4	1.714(8)		
(Si,Al)2 – N2	1.757(3)	(Si,Al)5 – (O,N)6 (3x)	1.792(10)
(Si,Al)2 – N1	1.772(6)	(Si,Al)5 – (O,N)8	1.868(6)
(O,N)3 – (Si,Al)1 – (O,N)3	102.2(7)	(O,N)4 – (Si,Al)3 – (O,N)5 (2x)	105.0(4)
(O,N)3 – (Si,Al)1 – N1 (2x)	107.2(4)	(O,N)5 – (Si,Al)3 – (O,N)6	111.3(7)
(O,N)7 – (Si,Al)1 – N1	110(3)	(O,N)4 – (Si,Al)3 – (O,N)4	111.7(6)
(O,N)7 – (Si,Al)1 – (O,N)3 (2x)	114.5(14)	(O,N)4 – (Si,Al)3 – (O,N)6 (2x)	111.7(3)
(O,N)4 – (Si,Al)2 – N2	107.9(5)	O9 – (Si,Al)4 – (O,N)5 (4x)	109.1(4)
(O,N)3 – (Si,Al)2 – N2	108.2(4)	O9 – (Si,Al)4 – O9	110.2(11)
(O,N)4 – (Si,Al)2 – N1	108.8(4)	(O,N)5 – (Si,Al)4 – (O,N)5	110.4(11)
N2 – (Si,Al)2 – N1	109.0(3)		
(O,N)3 – (Si,Al)2 – N1	111.2(5)	(O,N)6 – (Si,Al)5 – (O,N)6 (3x)	113.2(4)
(O,N)3 – (Si,Al)2 – (O,N)4	111.7(5)	(O,N)6 – (Si,Al)5 – (O,N)8 (3x)	105.4(4)
(Si,Al)2 – N1 – (Si,Al)2	111.4(5)	(Si,Al)2 – (O,N)3 – (Si,Al)1	128.9(6)
(Si,Al)2 – N1 – (Si,Al)1	123.8(3)	(Si,Al)3 – (O,N)4 – (Si,Al)2	124.0(5)
(Si,Al)2 – N1 – (Si,Al)1	123.8(3)	(Si,Al)4 – (O,N)5 – (Si,Al)3	178.6(11)
		(Si,Al)3 – (O,N)6 – (Si,Al)5	179.5(8)
(Si,Al)2 – N2 – (Si,Al)2 (3x)	115.0(3)	(Si,Al)1 – (O,N)7 – (Si,Al)1	169(5)
		(Si,Al)5 – (O,N)8 – (Si,Al)5	180

Kapitel 9

Kationen- und Anionen-Substitution in bekannten Strukturtypen

9.1 Substitution im $MYb[Si_4N_7]$ -Typ: Die Sialone $MLn[Si_{4-x}Al_xO_xN_{7-x}]$ mit $M = Eu, Sr, Ba$ und $Ln = Ho - Yb$

9.1.1 Einführung und Substitutionsverwandtschaft

Die von *Huppertz* entdeckten und charakterisierten Verbindungen $MYb[Si_4N_7]$ mit $M = Eu, Sr, Ba$ [52, 99, 124] zeigen einen interessanten Strukturtyp, der weitreichende Möglichkeiten zur Substitution verschiedener Elemente aufweist. Die Struktur kristallisiert in der Raumgruppe $P6_3mc$ (Nr. 186, hexagonal) und baut sich im Wesentlichen aus parallel angeordneten Strängen aus sogenannten sternförmigen Einheiten $[N^{[4]}(SiN_3)_4]$ (Abbildung 9.1 und Abbildung 9.2 auf der nächsten Seite) auf. Diese bestehen aus vier SiN_4 -Tetraedern, die über ein gemeinsames vierfach verbrückendes Stickstoffatom verfügen. In den Kavitäten der Struktur befinden sich die Kationen, wobei das Erdalkali-Ion M^{2+} zwölfmal, das Lanthanoid-Ion Ln^{3+} hingegen nur sechsfach koordiniert vorliegt.

Höppe berichtete von den zu $MYb[Si_4N_7]$ ($M = Eu, Sr, Ba$) isotypen Verbindung $MYb_{1-x}^{3+}Yb_x^{2+}[Si_4N_{7-x}O_x]$ mit $M = Eu, Sr, Ba$ und $x \approx 0.4$ [108]. Der Sauerstoffgehalt dieser Verbindungen konnte indirekt über magnetische Messungen und *Mössbauer*-Spektroskopie bestimmt werden.

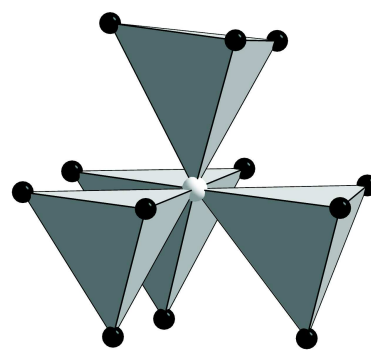


Abbildung 9.1: Sternförmige $[N^{[4]}(SiN_3)_4]$ -Einheit. $N^{[2]}$: schwarze Kugeln, $N^{[4]}$: weiße Kugel, Si: im Inneren der grauen Tetraeder.

Durch *Lauterbach* konnte eine weitere isotype Verbindung, ein SrEr-Sialon mit der Zusammensetzung $\text{SrEr}[\text{SiAl}_3\text{O}_3\text{N}_4]$, isoliert werden [130]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde diese Verbindung reproduziert und elf Substitutionsvarianten untersucht. Besonderes Augenmerk wurde hierbei auf die chemische Analytik (Si,Al- und O,N-Gehalt) und die Besetzung der O,N-Positionen gelegt (Neutronenbeugung).

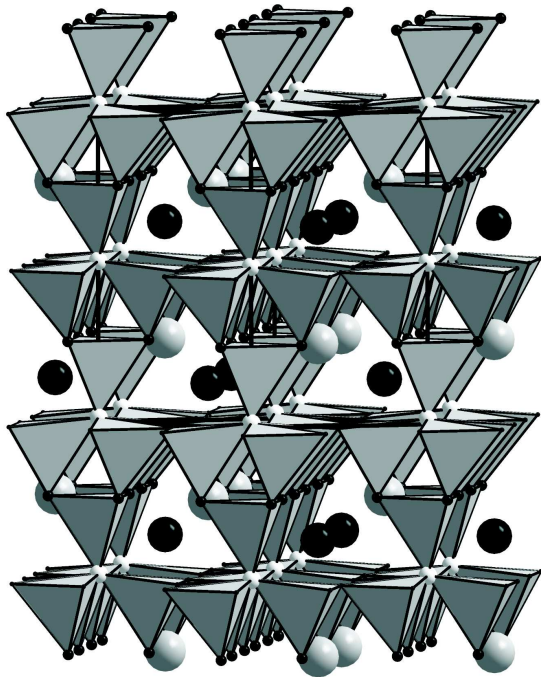


Abbildung 9.2: Struktur des $\text{MYb}[\text{Si}_4\text{N}_7]$ -Typs. Man erkennt parallele Stränge sternförmiger Baueinheiten. $\text{N}^{[4]}$: weiße Kugel, $(\text{N},\text{O})^{[2]}$: schwarze Kugel, Si,Al: im Inneren der grauen Tetraeder.

flexe und diffuse Streuung zwischen den Bragg-Reflexen auf. Bei $Ln = \text{Pr}$ scheinen die Verhältnisse noch komplizierter und es konnte noch keine befriedigende Einkristall-Strukturanalyse vorgelegt werden. Dies gilt auch für $\text{Y}_2[\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}]$, wobei anhand dieser Verbindung zumindest die Anwesenheit des vierfach verbrückenden (ammoniumartigen) Kohlenstoffatoms durch FK-NMR-Spektroskopie eindeutig nachgewiesen werden konnte [125].

9.1.2 Synthese

Die Synthese von $MLn[\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{7-x}]$ mit $M = \text{Eu}, \text{Sr}, \text{Ba}$ und $Ln = \text{Ho} - \text{Yb}$ gelang im Hochfrequenzofen. Es wurden je nach Kombination der Metalle typische Gemenge aus Lanthanoidmetall, Erdalkalimetallcarbonat (bzw. Eu-Carbonat), Siliciumdiimid, Aluminiumnitrid und Erdalkalimetallchlorid (bzw. „ EuCl_2 “, siehe Abschnitt 5.2.4 auf

Im $\text{MYb}[\text{Si}_4\text{N}_7]$ -Typ kann jedoch nicht nur Si durch Al und N durch O ausgetauscht werden. Es ist weiterhin möglich, das vierfach verbrückende N-Atom durch C zu ersetzen. Dadurch entstehen Carbidonitridosilicate der Formel $Ln_2[\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}]$, die in verwandten aber nicht isotypen Strukturen kristallisieren. Die Stränge aus sternförmigen Einheiten, hier $[\text{C}^{[4]}(\text{SiN}_3)_4]$ -Einheiten, treten dabei in allen bisher beschriebenen Strukturvarianten auf. Abhängig vom Lanthanoid unterscheiden sich die Strukturen. Bei $Ln = \text{Tb}, \text{Ho}$ tritt eine monokline Struktur auf ($P2_1/c$, Nr. 14, $Z = 4$), die antiparallele Stränge aus sternförmigen Einheiten im molaren Verhältnis 1 : 1 enthält. Dies kann auch als chemische Verzwilligung bezeichnet werden [127]. Im Falle von Sm treten die Stränge aus sternförmigen Einheiten im molaren Verhältnis 1 : 2 auf und die Struktur kann mit Hilfe eines Splitlagen-Modelles im hexagonalen Kristallsystem ($P6_3cm$, Nr. 185, $Z = 6$) verfeinert werden [125]. Jedoch treten zusätzlich diffuse Re-

Seite 56) als Flux in einer Glove-Box (Argon-Atmosphäre) eingewogen und in einen Wolfram-Tiegel gefüllt. Dabei wurde von den Seltenerdmetallen jeweils folgende Mengen verwendet: Ho: 124 mg, Er: 125 mg, Tm: 127 mg, Yb: 130 mg, dies entspricht jeweils 0.75 mmol (alle Chempur, 99.9%, Späne). Zusätzlich wurden je nach gewünschtem M^{2+} -Kation $Eu_2(CO_3)_3$ (100 mg / 0.21 mmol, Chempur, 99.9%), $SrCO_3$ (90 mg / 0.61 mmol, Merck, p.a.) oder $BaCO_3$ (120 mg / 0.61 mmol, Merck, p.a.) eingewogen. Bei den Eu-Verbindungen kamen noch AlN (90 mg / 2.2 mmol) und „ $EuCl_2$ “ (500 mg), bei den Sr-Verbindungen AlN (80 mg / 2.0 mmol) und $SrCl_2$ (500 mg / 3.2 mmol, Merck, p.a.) und bei den Ba-Verbindungen AlN (80 mg / 2.0 mmol) und $BaCl_2$ (500 mg / 2.4 mmol) hinzu. Bei allen Ansätzen wurde $Si(NH)_2$ (86 mg / 1.5 mmol) verwendet.

Nach der Einwaage in der Glove-Box wurden die Tiegel in das Reaktorsystem des HF-Ofens überführt und genau zentriert. Die Synthesen erfolgten unter dynamischer N_2 -Atmosphäre (d.h. N_2 wurde automatisch bei Bedarf während der Reaktion nachgeführt). Die Proben wurden, abhängig vom Erdalkalimetall jeweils der gleichen thermischen Behandlung unterzogen. Bei den Eu-Verbindungen wurde in 1 h auf 1200 °C (2 h Haltephase) und weiter in 4 h auf 2050 °C erwärmt. Dann wurde langsam innerhalb von 60 h auf 1200 °C abgekühlt und daraufhin der Ofen ausgeschaltet. Für die Sr-Verbindungen wurde in 1 h auf 1200 °C (2 h Haltephase) und weiter in 4 h auf 2100 °C erwärmt. Dann wurde langsam innerhalb von 60 h auf 1200 °C abgekühlt und daraufhin der Ofen ausgeschaltet. Bei den Ba-Verbindungen wurde in 1 h auf 1200 °C (2 h Haltephase) und weiter in 4 h auf 2150 °C erwärmt. Dann wurde langsam innerhalb von 60 h auf 1200 °C abgekühlt und daraufhin der Ofen ausgeschaltet. Durch das Abschalten des Ofens wurden die Probe in ca. 1 h auf Raumtemperatur abgeschreckt. Auf diese Weise konnten relativ große Einkristalle aller zwölf isotypen Phasen erhalten werden (Abbildung 9.3). Gleichzeitig fielen stets noch die Verbindungen $M_xLn_{4-x}[Si_{2-y}Al_yO_{5+(x+y)}N_{2-(x+y)}]O_2$ (sogenannte J-Phasen) an, auf die in Abschnitt 9.2 auf Seite 207 näher eingegangen wird. Je nach Temperaturführung konnten die Produktverhältnisse verändert werden. Vor allem bei stark verkürzten Abkühlzeiten erhöhte sich augenscheinlich der Anteil der J-Phasen an den Produkten. Neben den genannten Verbindungen fielen auch stets noch größere Mengen glasartig erstarrter Schmelzen an, weshalb phasenreine Proben nur durch Aussortieren von Einkristallen erhalten werden konnten.

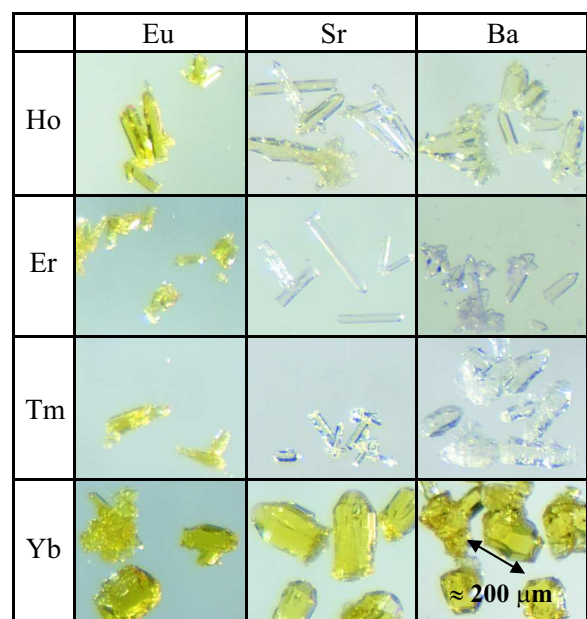


Abbildung 9.3: Kristalle der Verbindungen $MLn[Si_{4-x}Al_xO_xN_{7-x}]$ mit $M = Eu, Sr, Ba$ und $Ln = Ho - Yb$.

9.1.3 Mikrosonden-Analytik (EPMA)

Mikrosonden-Analysen erfolgten an repräsentativen Proben von $MLn[\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{7-x}]$ mit $M = \text{Eu, Sr, Ba}$ und $Ln = \text{Ho} - \text{Yb}$. Für die Messungen wurde die in Abschnitt 3.5.2 auf Seite 43 beschriebene Strategie herangezogen. Wie häufig bei Sialonen, die sich durch die gleichzeitige Anwesenheit besonders vieler Elemente auszeichnen, traten bei den Messungen zusätzliche Schwierigkeiten auf. Bei Verwendung der in Tabelle 9.1 genannten Parameter konnten trotzdem Messungen mit befriedigenden Fehlerbereichen durchgeführt werden. Aufgrund der geringen Standardabweichungen σ der Mittelwerte aus jeweils ca. 20–30 Messpunkten pro Probe wird angenommen, dass keine nennenswerten Inhomogenitäten in den Proben vorliegen. Die quantitativen Analysen (Tabellen 9.2, 9.3 und 9.4 auf den Seiten 189, 190 und 191) wurden zur Implementierung in die Einkristall-Strukturrechnungen unter Voraussetzung der Elektroneutralität der Verbindungen gerundet. Die Mikrosonden-Analysen zeigen, dass der Si-Anteil in der Summenformel der untersuchten Sialone stets zwischen ≈ 2.0 und ≈ 2.8 liegt. Ein Si-Anteil von 1, wie für $\text{SrEr}[\text{SiAl}_3\text{O}_3\text{N}_4]$ berichtet [130] konnte hierbei in keinem Fall gefunden werden.

Tabelle 9.1: Parameter der EPMA-Analysen von $MLn[\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{7-x}]$

Element, Röntgenlinie	Standard	Spektrometer- kristall	Messzeit (Peak) / sek	Messzeit (Untergrund) / sek
Eu, $L\alpha$	EuPO_4	LIFH	40	20
Sr, $L\alpha$	SrTiO_3	PETH	30	15+15
Ba, $L\alpha$	BaSO_4	PETH	30	15+15
Ho, $L\alpha$	HoPO_4	LIF	60	60+60
Er, $L\alpha$	ErPO_4	LIF	40	20
Tm, $L\alpha$	TmPO_4	LIF	40	20
Yb, $L\alpha$	YbPO_4	LIFH	40	20
Si, $K\alpha$	$\text{Ce}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$	TAP	90	90
Al, $K\alpha$	Al_2O_3	TAP	60	60
N, $K\alpha$	$\text{Ce}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$	LDE1	120	60+60
O, $K\alpha$	Albit	LDE1	40	40

Tabelle 9.2: Quantitative Ergebnisse der Mikrosonden-Analysen von $MLn[Si_{4-x}Al_xO_xN_{7-x}]$ mit $M = Eu$ und $Ln = Ho - Yb$

$EuHo[Si_{4-x}Al_xO_xN_{7-x}]$		Eu	Ho	Si	Al	O	N	Summe
Gew.-%	Mittelwert	28.52	31.97	14.14	6.39	5.05	13.73	100.30
	σ	0.23	0.18	0.47	0.52	0.22	0.26	
Atomverh.	Mittelwert	7.78	8.02	20.98	9.63	12.93	40.53	
	σ	0.09	0.07	0.71	0.67	0.49	0.6	
stöchiom. Formel		0.97	1.00	2.62	1.20	1.61	5.05	
gerundet für Rechnung		1.0	1.0	2.8	1.2	1.2	5.8	
$EuEr[Si_{4-x}Al_xO_xN_{7-x}]$		Eu	Er	Si	Al	O	N	Summe
Gew.-%	Mittelwert	28.70	30.69	15.23	5.85	4.64	13.66	99.16
	σ	0.45	0.68	0.31	0.37	0.12	0.38	
Atomverh.	Mittelwert	7.88	7.61	22.45	9.14	12.06	40.75	
	σ	0.08	0.1	0.53	0.45	0.26	0.62	
stöchiom. Formel		1.04	1.00	2.95	1.20	1.58	5.35	
gerundet für Rechnung		1.0	1.0	2.8	1.2	1.2	5.8	
$EuTm[Si_{4-x}Al_xO_xN_{7-x}]$		Eu	Tm	Si	Al	O	N	Summe
Gew.-%	Mittelwert	27.93	31.97	14.68	5.57	4.84	13.72	99.36
	σ	1.80	2.02	0.42	0.42	0.42	0.33	
Atomverh.	Mittelwert	7.8	7.8	21.98	8.72	12.34	41.19	
	σ	0.08	0.07	0.74	0.57	0.39	0.48	
stöchiom. Formel		1.00	1.00	2.82	1.12	1.58	5.28	
gerundet für Rechnung		1.0	1.0	2.8	1.2	1.2	5.8	
$EuYb[Si_{4-x}Al_xO_xN_{7-x}]$		Eu	Yb	Si	Al	O	N	Summe
Gew.-%	Mittelwert	26.47	34.16	13.14	7.36	5.48	13.14	99.86
	σ	1.01	0.79	1.15	1.11	0.57	0.56	
Atomverh.	Mittelwert	7.39	8.24	18.86	12.11	14.73	38.64	
	σ	0.22	0.17	1.7	1.53	1.58	1.46	
stöchiom. Formel		0.90	1.00	2.29	1.47	1.79	4.69	
gerundet für Rechnung		1.0	1.0	2.4	1.6	1.6	5.4	

Tabelle 9.3: Quantitative Ergebnisse der Mikrosonden-Analysen von $MLn[\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{7-x}]$ mit $M = \text{Sr}$ und $Ln = \text{Ho} - \text{Yb}$

$\text{SrHo}[\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{7-x}]$		Sr	Ho	Si	Al	O	N	Summe
Gew.-%	Mittelwert	17.11	36.79	17.67	5.85	5.19	15.44	98.71
	σ	0.23	0.40	0.59	0.55	0.22	0.37	
Atomverh.	Mittelwert	7.24	8.28	23.34	8.04	12.04	40.90	
	σ	0.07	0.14	0.72	0.76	0.56	0.73	
stöchiom. Formel		0.87	1.00	2.82	0.97	1.45	4.94	
gerundet für Rechnung		1.0	1.0	2.8	1.2	1.2	5.8	
$\text{SrEr}[\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{7-x}]$		Sr	Er	Si	Al	O	N	Summe
Gew.-%	Mittelwert	16.66	36.93	15.59	8.69	5.64	15.15	99.08
	σ	0.11	0.21	1.01	0.96	0.36	0.34	
Atomverh.	Mittelwert	6.98	8.10	20.37	11.82	12.94	39.70	
	σ	0.08	0.10	1.42	1.28	0.79	0.73	
stöchiom. Formel		0.86	1.00	2.51	1.46	1.60	4.90	
gerundet für Rechnung		1.0	1.0	2.5	1.5	1.5	5.5	
$\text{SrTm}[\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{7-x}]$		Sr	Tm	Si	Al	O	N	Summe
Gew.-%	Mittelwert	17.40	36.62	17.93	6.38	4.97	15.65	99.46
	σ	0.11	0.28	0.35	0.42	0.18	0.29	
Atomverh.	Mittelwert	7.29	7.95	23.44	8.69	11.38	41.13	
	σ	0.08	0.08	0.60	0.55	0.37	0.38	
stöchiom. Formel		0.92	1.00	2.95	1.09	1.43	5.17	
gerundet für Rechnung		1.0	1.0	2.8	1.2	1.2	5.8	
$\text{SrYb}[\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{7-x}]$		Sr	Yb	Si	Al	O	N	Summe
Gew.-%	Mittelwert	16.90	38.52	13.86	10.27	6.47	14.77	100.99
	σ	0.20	0.28	1.17	1.15	0.38	0.35	
Atomverh.	Mittelwert	7.02	8.09	17.51	14.28	14.96	38.09	
	σ	0.07	0.07	0.59	0.61	0.45	0.53	
stöchiom. Formel		0.87	1.00	2.16	1.77	1.85	4.71	
gerundet für Rechnung		1.0	1.0	2.1	1.9	1.9	5.1	

Tabelle 9.4: Quantitative Ergebnisse der Mikrosonden-Analysen von $MLn[Si_{4-x}Al_xO_xN_{7-x}]$ mit $M = Ba$ und $Ln = Ho - Yb$

$BaHo[Si_{4-x}Al_xO_xN_{7-x}]$		Ba	Ho	Si	Al	O	N	Summe
Gew.-%	Mittelwert	25.61	33.80	14.36	7.20	5.55	13.50	100.61
	σ	0.18	0.21	0.34	0.33	0.14	0.29	
Atomverh.	Mittelwert	7.51	8.25	20.57	10.74	13.95	38.79	
	σ	0.07	0.08	0.47	0.52	0.39	0.60	
stöchiom. Formel		0.91	1.00	2.49	1.30	1.69	4.70	
gerundet für Rechnung		1.0	1.0	2.5	1.5	1.5	5.5	
$BaEr[Si_{4-x}Al_xO_xN_{7-x}]$		Ba	Er	Si	Al	O	N	Summe
Gew.-%	Mittelwert	26.06	33.18	13.44	8.67	5.85	13.40	101.08
	σ	0.24	0.19	0.91	0.92	0.33	0.22	
Atomverh.	Mittelwert	7.55	7.89	19.04	12.77	14.54	38.03	
	σ	0.07	0.11	1.42	1.25	0.71	0.53	
stöchiom. Formel		0.96	1.00	2.41	1.62	1.84	4.82	
gerundet für Rechnung		1.0	1.0	2.5	1.5	1.5	5.5	
$BaTm[Si_{4-x}Al_xO_xN_{7-x}]$		Ba	Tm	Si	Al	O	N	Summe
Gew.-%	Mittelwert	26.05	33.65	13.24	8.96	5.74	13.64	101.60
	σ	0.08	0.15	0.08	0.08	0.11	0.73	
Atomverh.	Mittelwert	7.51	7.88	18.64	13.13	14.18	38.51	
	σ	0.20	0.15	0.54	0.19	0.05	1.16	
stöchiom. Formel		0.95	1.00	2.37	1.67	1.80	4.89	
gerundet für Rechnung		1.0	1.0	2.4	1.6	1.6	5.4	
$BaYb[Si_{4-x}Al_xO_xN_{7-x}]$		Ba	Yb	Si	Al	O	N	Summe
Gew.-%	Mittelwert	24.26	35.83	12.13	9.87	6.16	13.39	101.96
	σ	0.37	0.35	1.62	1.54	0.67	0.37	
Atomverh.	Mittelwert	6.99	8.15	15.33	16.09	16.38	36.96	
	σ	0.10	0.10	0.72	0.73	0.45	0.52	
stöchiom. Formel		0.86	1.00	1.88	1.97	2.01	4.53	
gerundet für Rechnung		1.0	1.0	2.0	2.0	2.0	5.0	

9.1.4 Einkristall-Strukturanalysen

An Kristallen aller zwölf Verbindungen mit unterschiedlichen Kombinationen der Kationen von $MLn[\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{7-x}]$ mit $M = \text{Eu, Sr, Ba}$ und $Ln = \text{Ho} - \text{Yb}$ wurden Einkristall-Strukturverfeinerungen durchgeführt. Die Messungen erfolgten entweder mit einem Stoe Stadi4 4-Kreis-Diffraktometer oder mit einem Stoe IPDS-I Diffraktometer. Die Integration der Daten erfolgte mit der jeweils gerätespezifischen Software. Die Absorptionskorrektur aller Datensätze erfolgte semi-empirisch. Die Zellparameter der Einkristalle sind in Tabelle 9.5 aufgelistet.

Tabelle 9.5: Zellparameter (\AA , $^\circ$) und Zellvolumina (\AA^3) von $MLn[\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{7-x}]$ mit $M = \text{Eu, Sr, Ba}$ und $Ln = \text{Ho} - \text{Dy}$ aus Einkristalldaten.

	Eu	Sr	Ba
Ho	$a = 6.0687(7)$	$a = 6.0639(5)$	$a = 6.115(1)$
	$c = 9.8498(16)$	$c = 9.8578(15)$	$c = 10.002(2)$
	$V = 314.16(7)$	$V = 313.92(5)$	$V = 323.9(1)$
Er	$a = 6.036(8)$	$a = 6.0545(13)$	$a = 6.1029(6)$
	$c = 9.809(2)$	$c = 9.850(4)$	$c = 9.9426(13)$
	$V = 309.5(1)$	$V = 312.68(16)$	$V = 320.71(6)$
Tm	$a = 6.044(2)$	$a = 6.059(8)$	$a = 6.1004(6)$
	$c = 9.821(3)$	$c = 9.834(2)$	$c = 9.9280(15)$
	$V = 310.7(1)$	$V = 312.7(1)$	$V = 319.97(6)$
Yb	$a = 6.053(2)$	$a = 6.0561(5)$	$a = 6.0996(3)$
	$c = 9.796(2)$	$c = 9.8303(24)$	$c = 9.9243(13)$
	$V = 310.8(1)$	$V = 312.24(6)$	$V = 319.76(5)$

Als Startmodell für die Verfeinerungen wurde das von *Lauterbach* aufgestellte Strukturmodell ($P6_3mc$, Nr. 186, hexagonal) verwendet [130]. Die Atomlagen dieses Modells finden sich in Tabelle 9.6 auf der nächsten Seite. Zunächst wurde auch die dort beschriebene Elementverteilung übernommen. Die Verfeinerungen gelangen mit den in Tabelle 9.7 auf Seite 194 aufgelisteten R -Werten. Vereinzelt konnten nicht alle Atome anisotrop verfeinert werden. Für eine erneute Verfeinerung wurde die Elementverteilung im angewendeten Strukturmodell jeweils anhand der Mikrosonden-Analysen modifiziert. Dabei wurden beide Si,Al-Positionen gleichmäßig mischbesetzt und O,N auf den beiden zweifach verbrückenden Positionen gleichmäßig verteilt. Die vierfach verbrückende Position blieb allein durch N besetzt (Tabelle 9.6 auf der nächsten Seite). Die R -Werte dieser Verfeinerungen finden sich in Tabelle 9.8 auf Seite 194. Im Vergleich zum geordneten Modell sind die R -Werte zumeist etwas niedriger. Dies kann als Indiz für fehlende Ordnung von Si,Al und O,N in $MLn[\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{7-x}]$ gewertet werden, weil durch die Mischbesetzungen keine weiteren Parameter in das Modell eingebracht

wurden, da es sich um fixierte Besetzungsfaktoren handelte. Um die Besetzungsfaktoren für O und N experimentell zu bestimmen sind prinzipiell Neutronenbeugungsdaten nötig. Von einer der Substitutionsvarianten ($BaYb[Si_{4-x}Al_xO_xN_{7-x}]$) konnte eine ausreichende Probenmenge erzeugt werden, um solche Messungen durchzuführen. Die Ergebnisse werden in Abschnitt 9.1.6 auf Seite 200 gezeigt.

Tabelle 9.6: Als Startmodell verwendete Atompositionen von $SrEr[SiAl_3O_3N_4]$ nach *Lauterbach* [130] (oben) und modifiziertes Modell für die Atompositionen mit Mischbesetzungen (unten). Die thermischen Auslenkungsparameter wurden zu Beginn der Verfeinerung auf einen willkürlichen Wert gesetzt.

Atom	Wyck.	x	y	z	<i>s.o.f.</i>	U_{iso}
Ln1	$2b$	$1/3$	$2/3$	0.627279	1	0.01500
M1	$2b$	$1/3$	$2/3$	0.255205	1	0.01500
Si1	$2a$	0	0	0.702645	1	0.01500
Al1	$6c$	0.660248	0.830124	-0.056601	1	0.01500
O1 ^[2]	$6c$	0.489260	0.978520	0.991491	1	0.01500
N1 ^[2]	$6c$	0.694189	0.847095	0.765494	1	0.01500
N2 ^[4]	$2a$	0	0	0.016286	1	0.01500
Ln1	$2b$	$1/3$	$2/3$	0.627279	1	0.01500
M1	$2b$	$1/3$	$2/3$	0.255205	1	0.01500
Si1,Al1a	$2a$	0	0	0.702645	$x, 1-x$	0.01500
Al1,Si1a	$6c$	0.660248	0.830124	-0.056601	$1-x, x$	0.01500
(O1,N1a) ^[2]	$6c$	0.489260	0.978520	0.991491	$y, 1-y$	0.01500
(N1,O1a) ^[2]	$6c$	0.694189	0.847095	0.765494	$1-y, y$	0.01500
N2 ^[4]	$2a$	0	0	0.016286	1	0.01500

Tabelle 9.7: R -Werte der Einkristall-Strukturrechnungen von $MLn[Si_{4-x}Al_xO_xN_{7-x}]$ mit $M = \text{Eu, Sr, Ba}$ und $Ln = \text{Ho-Dy}$ mit dem Besetzungsmodell nach *Lauterbach*. R -Werte für $I > 2\sigma(I)$ in eckigen Klammern

	Eu		Sr		Ba				
Ho	R_{int}	=	0.0851	R_{int}	=	0.0753	R_{int}	=	0.0537
	$R1$	=	0.0365 [0.0267]	$R1$	=	0.0356 [0.0272]	$R1$	=	0.0318 [0.0275]
	$wR2$	=	0.0524 [0.0495]	$wR2$	=	0.0643 [0.0615]	$wR2$	=	0.0600 [0.0591]
Er	R_{int}	=	0.0423	R_{int}	=	0.2586	R_{int}	=	0.1480
	$R1$	=	0.0310 [0.0259]	$R1$	=	0.0886 [0.0531]	$R1$	=	0.0599 [0.0364]
	$wR2$	=	0.0640 [0.0626]	$wR2$	=	0.0857 [0.0761]	$wR2$	=	0.0678 [0.0613]
Tm	R_{int}	=	0.0566	R_{int}	=	0.0316	R_{int}	=	0.0767
	$R1$	=	0.0471 [0.0434]	$R1$	=	0.0178 [0.0141]	$R1$	=	0.0340 [0.0240]
	$wR2$	=	0.0979 [0.0963]	$wR2$	=	0.0338 [0.0334]	$wR2$	=	0.0539 [0.0508]
Yb	R_{int}	=	0.1636	R_{int}	=	0.0769	R_{int}	=	0.0710
	$R1$	=	0.0305 [0.0277]	$R1$	=	0.0293 [0.0218]	$R1$	=	0.0248 [0.0193]
	$wR2$	=	0.0707 [0.0701]	$wR2$	=	0.0437 [0.0422]	$wR2$	=	0.0472 [0.0453]

Tabelle 9.8: R -Werte der Einkristall-Strukturrechnungen von $MLn[Si_{4-x}Al_xO_xN_{7-x}]$ mit $M = \text{Eu, Sr, Ba}$ und $Ln = \text{Ho-Dy}$ mit dem Besetzungsmodell unter Einbeziehung der quantitativen Ergebnissen aus der EPMA. Die internen R -Werte ändern sich durch die Änderung des Besetzungsmodells nicht, sie können Tabelle 9.7 entnommen werden. R -Werte für $I > 2\sigma(I)$ in eckigen Klammern

	Eu		Sr		Ba				
Ho	$R1$	=	0.0357 [0.0259]	$R1$	=	0.0303 [0.0218]	$R1$	=	0.0309 [0.0267]
	$wR2$	=	0.0520 [0.0491]	$wR2$	=	0.0460 [0.0438]	$wR2$	=	0.0586 [0.0578]
Er	$R1$	=	0.0303 [0.0251]	$R1$	=	0.0880 [0.0522]	$R1$	=	0.0598 [0.0362]
	$wR2$	=	0.0620 [0.0604]	$wR2$	=	0.0788 [0.0700]	$wR2$	=	0.0673 [0.0607]
Tm	$R1$	=	0.0639 [0.0604]	$R1$	=	0.0167 [0.0129]	$R1$	=	0.0336 [0.0236]
	$wR2$	=	0.1307 [0.1286]	$wR2$	=	0.0301 [0.0298]	$wR2$	=	0.0522 [0.0493]
Yb	$R1$	=	0.0302 [0.0275]	$R1$	=	0.0284 [0.0209]	$R1$	=	0.0241 [0.0187]
	$wR2$	=	0.0696 [0.0690]	$wR2$	=	0.0395 [0.0380]	$wR2$	=	0.0445 [0.0427]

9.1.5 *Rietveld*-Verfeinerungen der Röntgen-Pulverdaten

Um die Elementarzellen der zwölf dargestellten Verbindungen zu bestimmen wurden mit Hilfe des Programmes GSAS [58] *Rietveld*-Verfeinerungen der Röntgen-Pulverdiffraktogramme durchgeführt. Alle Messungen wurden mit einem Stoe Stadi P Diffraktometer (Germanium-Monochromator, Mo-K α -Strahlung mit $\lambda = 0.7093 \text{ \AA}$) bei Raumtemperatur (293(2) K) durchgeführt. Die Proben waren in Glaskapillaren eingeschlossen. Es wurde das Besetzungsmodell nach *Lauterbach* [135] verwendet. Relevante Daten der Verfeinerungen finden sich in den Tabellen 9.10, 9.11 und 9.12 auf Seite 196. Die aus den Verfeinerungen gewonnenen Elementarzellen sind in Tabelle 9.9 gezeigt. Grafische Darstellungen der *Rietveld*-Verfeinerungen finden sich in den Abbildungen 9.4, 9.5 und 9.6 auf den Seiten 197, 198 und 199. Die aus den *Rietveld*-Verfeinerungen gewonnenen Zellparameter zeigen, dass die Zellgröße vom Eu/Sr-Austausch kaum beeinflusst wird. Dies liegt an den sehr ähnlichen Ionenradien von Eu^{2+} und Sr^{2+} (Ionenradien nach Shannon [203] in \AA z.B. bei CN = 8: Eu^{2+} : 1.25, Sr^{2+} : 1.26, Ba^{2+} : 1.42). Liegt dagegen Ba vor, sind die Zellparameter leicht aufgeweitet, was auf den größeren Ionenradius von Ba^{2+} zurückzuführen ist. In der Abfolge Ho–Yb kommt es zu einer leichten Verkleinerung der Zellen, was als Folge der Lanthanoidenkontraktion anzusehen ist. Insgesamt sind die Änderungen jedoch gering, was auf eine relativ starre Vernetzung innerhalb des anionischen Tetraedergerüsts der Verbindung hinweist.

Tabelle 9.9: Zellparameter (\AA , $^\circ$) und Zellvolumina (\AA^3) von $MLn[Si_{4-x}Al_xO_xN_{7-x}]$ mit $M = \text{Eu, Sr, Ba}$ und $Ln = \text{Ho–Dy}$ aus den *Rietveld*-Verfeinerungen

	Eu	Sr	Ba
Ho	$a = 6.05744(7)$	$a = 6.05186(10)$	$a = 6.09955(7)$
	$c = 9.85333(15)$	$c = 9.85287(22)$	$c = 9.94485(17)$
	$V = 313.107(7)$	$V = 312.515(10)$	$V = 320.424(8)$
Er	$a = 6.04251(7)$	$a = 6.05089(10)$	$a = 6.09109(11)$
	$c = 9.83842(14)$	$c = 9.84132(22)$	$c = 9.93211(25)$
	$V = 311.094(7)$	$V = 312.048(10)$	$V = 319.126(11)$
Tm	$a = 6.03440(7)$	$a = 6.03372(10)$	$a = 6.08309(5)$
	$c = 9.82535(16)$	$c = 9.81346(23)$	$c = 9.91458(12)$
	$V = 309.847(7)$	$V = 309.402(10)$	$V = 317.726(5)$
Yb	$a = 6.03242(12)$	$a = 6.03694(12)$	$a = 6.08082(8)$
	$c = 9.81269(27)$	$c = 9.81330(28)$	$c = 9.90211(18)$
	$V = 309.245(12)$	$V = 309.728(12)$	$V = 317.090(8)$

Tabelle 9.10: Kristallographische Daten und Details der Röntgen-Pulverdiffraktometrie von $\text{EuLn}[\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{7-x}]$

	Ho	Er	Tm	Yb
Messbereich / °	$3.0 < 2\theta < 60.0$			
Untergrund	fixiert			
R_{F2}	0.0558	0.0785	0.0457	0.0437
$R_{p(Fit)}$	0.0420	0.0376	0.0440	0.0462
$wR_{p(Fit)}$	0.0527	0.0472	0.0574	0.0606
$R_{p(Untergrund)}$	0.0432	0.0364	0.0484	0.0543
$wR_{p(Untergrund)}$	0.0499	0.0423	0.0596	0.0645
Red. χ^2	1.206	1.220	1.742	1.478

Tabelle 9.11: Kristallographische Daten und Details der Röntgen-Pulverdiffraktometrie von $\text{SrLn}[\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{7-x}]$

	Ho	Er	Tm	Yb
Messbereich / °	$3.0 < \theta < 60.0$			
Untergrund	fixiert			
R_{F2}	0.1238	0.0841	0.1132	0.0653
$R_{p(Fit)}$	0.0321	0.0325	0.0434	0.0349
$wR_{p(Fit)}$	0.0426	0.0438	0.0639	0.0519
$R_{p(Untergrund)}$	0.0431	0.0373	0.0676	0.0532
$wR_{p(Untergrund)}$	0.0534	0.0624	0.0983	0.0786
Red. χ^2	1.877	1.750	4.272	2.998

Tabelle 9.12: Kristallographische Daten und Details der Röntgen-Pulverdiffraktometrie von $\text{BaLn}[\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{7-x}]$

	Ho	Er	Tm	Yb
Messbereich / °	$3.0 < \theta < 60.0$			
Untergrund	fixiert			
R_{F2}	0.0457	0.0718	0.0346	0.0375
$R_{p(Fit)}$	0.0418	0.0584	0.0340	0.0393
$wR_{p(Fit)}$	0.0533	0.0754	0.0431	0.0492
$R_{p(Untergrund)}$	0.0421	0.0638	0.0321	0.0378
$wR_{p(Untergrund)}$	0.0501	0.0749	0.0374	0.0438
Red. χ^2	1.143	1.887	0.8750	0.8977

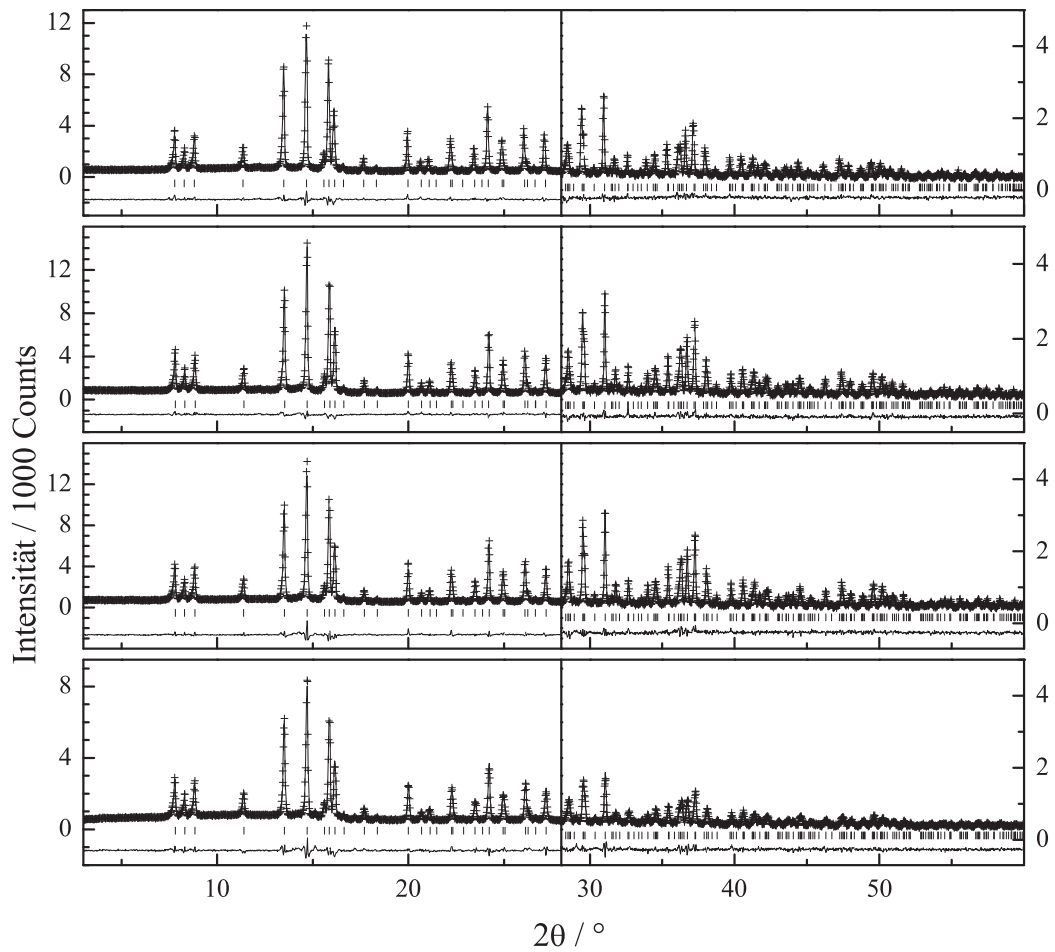


Abbildung 9.4: *Rietveld*-Verfeinerung der Pulver-Röntgendaten ($Mo-K\alpha$) von $MLn[Si_{4-x}Al_xO_xN_{7-x}]$ mit $M = Eu$ und $Ln = Ho - Yb$ (von oben nach unten) bei Raumtemperatur. Gezeigt sind jeweils das gemessene (Kreuze) und das berechnete (durchgezogene Linie) Pulverdiffraktogramm und der Differenzplot (untere durchgezogene Linie). Die senkrechten Striche markieren die symmetrieerlaubten Positionen der Reflexe.

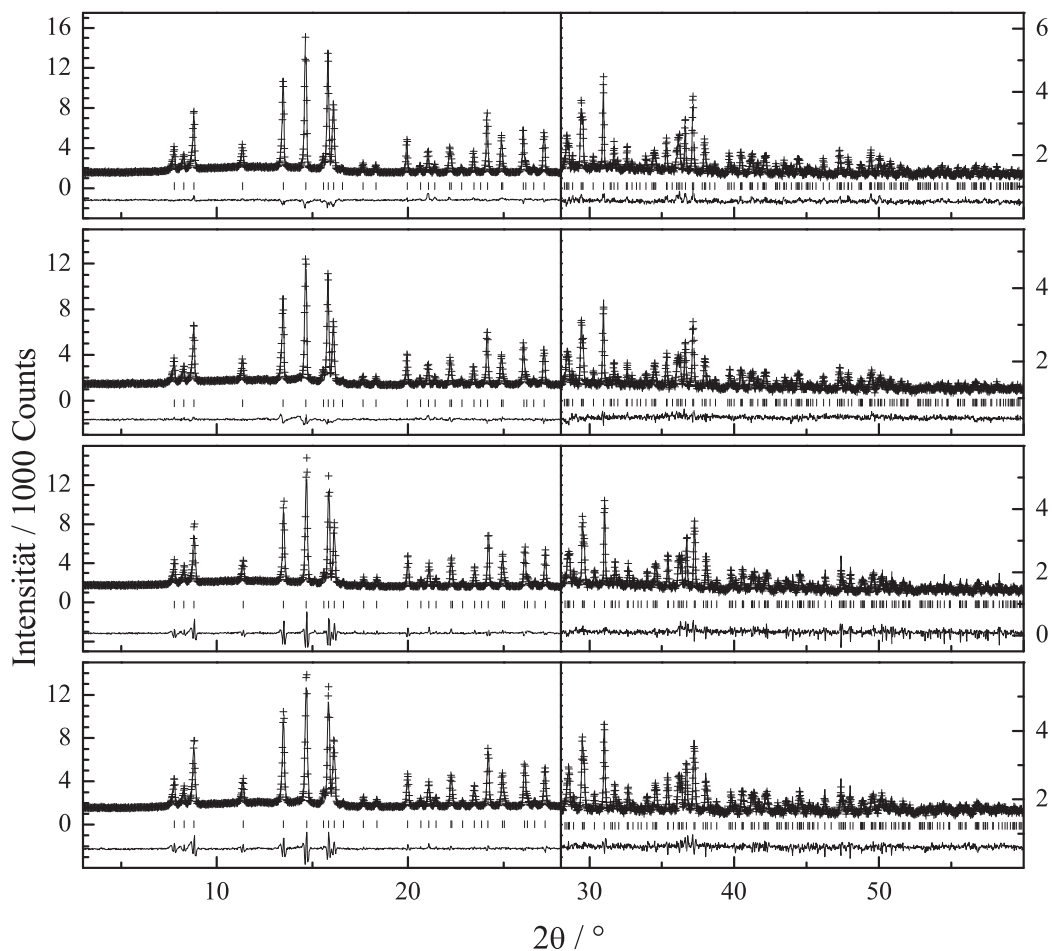


Abbildung 9.5: *Rietveld*-Verfeinerung der Pulver-Röntgendaten (Mo-K α) von $MLn[\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{7-x}]$ mit $M = \text{Sr}$ und $L_n = \text{Ho} - \text{Yb}$ (von oben nach unten) bei Raumtemperatur. Gezeigt sind jeweils das gemessene (Kreuze) und das berechnete (durchgezogene Linie) Pulverdiffraktogramm und der Differenzplot (untere durchgezogene Linie). Die senkrechten Striche markieren die symmetrieerlaubten Positionen der Reflexe.

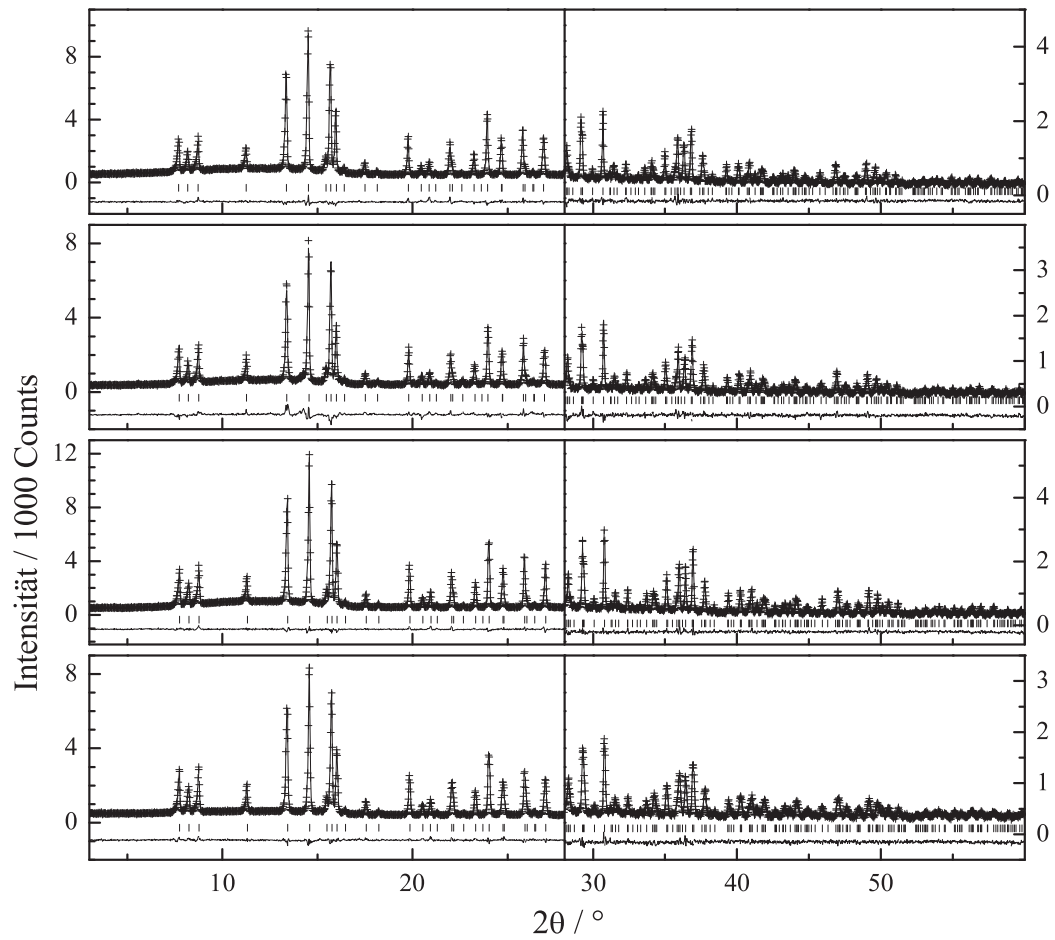


Abbildung 9.6: *Rietveld*-Verfeinerung der Pulver-Röntgendaten ($Mo-K\alpha$) von $MLn[Si_{4-x}Al_xO_xN_{7-x}]$ mit $M = Ba$ und $Ln = Ho - Yb$ (von oben nach unten) bei Raumtemperatur. Gezeigt sind jeweils das gemessene (Kreuze) und das berechnete (durchgezogene Linie) Pulverdiffraktogramm und der Differenzplot (untere durchgezogene Linie). Die senkrechten Striche markieren die symmetrieerlaubten Positionen der Reflexe.

9.1.6 Pulver-Neutronenbeugung an BaYb[Si_{4-x}Al_xO_xN_{7-x}]

Vom Sialon BaYb[Si_{4-x}Al_xO_xN_{7-x}] konnte eine Probe ausreichender Menge (ca. 80 mg) für Pulver-Neutronenbeugung dargestellt werden. Die Probe bestand aus aussortierten und zu feinem Pulver verriebenen Einkristallen aus ca. 20 Ansätzen. Die Messung erfolgte am Messplatz POLARIS am ISIS, Rutherford Appleton Laboratory, Chilton, UK, wobei die Probe in einer Silicatglas-Kapillare bei Raumtemperatur ca. 20 h dem Neutronenstrahl (ToF-Methode) ausgesetzt wurde. Die Bearbeitung der erhaltenen Daten aus der Rückstreu-Bank von vier Detektorbänken (2θ : 14°, 35°, 90°, 145°; relevante Auflösung der Rückstreu-Bank in $d = 0.162 - 3.043 \text{ \AA}$) erfolgte mit dem Programm GSAS [58]. Bei genauer Betrachtung fiel eine geringe Aufspaltung aller Reflexe der Rückstreu-Bank auf, die eventuell von einer zweiten Phase mit leicht unterschiedlicher Elementarzell-Größe herrühren könnte. Es konnte jedoch keine stabile Verfeinerung mit zwei Phasen erzielt werden, auch eine Multibank-Verfeinerung gelang nicht. Bei Verwendung von nur einer Phase konvergierte die Verfeinerung der Rückstreu-Bank problemlos zu befriedigenden R -Werten. Relevante kristallographische Daten finden sich in Tabelle 9.13.

Tabelle 9.13: Kristallographische Daten und Details der Neutronen-Pulverdiffraktometrie für BaYb[Si_{4-x}Al_xO_xN_{7-x}]

Diffraktometer	POLARIS, ISIS
Temperatur / K	293(2)
Zellparameter, a / \AA	6.08651(8)
c / \AA	9.90972(21)
Zellvolumen, V / \AA^3	317.928(7)
Röntgenographische Dichte / g cm^{-3}	5.463
Detektorposition 2θ / °	145 °
Scan-Modus	ToF
Beobachtete Reflexe	14090
Verfeinerte Parameters	40
GooF (alle Daten)	2.73
R_{wp}	0.0341
R_{F^2}	0.1166
Red. χ^2	7.446

Als Startmodell für die Verfeinerung wurde das Strukturmodell aus der Einkristall-Strukturanalyse von $BaYb[Si_{4-x}Al_xO_xN_{7-x}]$ verwendet (Abschnitt 9.6 auf Seite 193). Für die *Rietveld*-Verfeinerung wurden dann alle drei O,N-Lagen mit beiden Atomsorten besetzt und die Besetzungsfaktoren frei verfeinert (Annahme: Vollbesetzung der Lagen). Die freie Verfeinerung des Besetzungsfaktors der Lage (N2,O2) konvergierte gegen $s.o.f. = 0.980(8)$ für Stickstoff. Dieser wurde deshalb auf 1 gesetzt. Die Besetzung der Si,Al-Lagen wurde unter Voraussetzung der Elektroneutralität der Verbindung aus der verfeinerten Besetzung der O,N-Lagen berechnet und fixiert. Die Atompositionen, Besetzungsfaktoren und isotropen thermischen Auslenkungsparameter können Tabelle 9.14 entnommen werden.

Tabelle 9.14: Atompositionen und isotrope thermische Auslenkungsparameter (\AA , Standardabweichungen in Klammern) aus der *Rietveld*-Verfeinerung der Pulver-Neutronendaten von $BaYb[Si_{4-x}Al_xO_xN_{7-x}]$, gemessen bei Raumtemperatur

Atom	<i>Wyck.</i>	x	y	z	<i>s.o.f.</i>	U_{iso}
Yb1	$2b$	$1/3$	$2/3$	0.6261(3)	1	0.0040(2)
Ba1	$2b$	$1/3$	$2/3$	0.2539(4)	1	0.0062(4)
Si1,Al1a	$2a$	0	0	0.6989(4)	0.435, 0.565	0.0015(5)
Al1,Si1a	$6c$	0.6579(5)	0.8289(3)	-0.0598(4)	0.565, 0.435	0.0034(2)
O1,N1a	$6c$	0.4893(2)	0.9785(3)	0.9914(3)	0.334(9), 0.666(9)	0.0062(2)
N1,O1a	$6c$	0.6909(3)	0.8454(2)	0.7610(3)	0.581(9), 0.419(9)	0.0066(2)
N2	$2a$	0	0	0.0114(4)	1	0.0084(2)

Die Auswertung der Neutronendaten der Rückstreu-Bank resultiert in der Summenformel $BaYb[Si_{1.5}Al_{2.5}O_{2.5}N_{5.5}]$. Diese zeigt im Vergleich zu den analytischen Daten (Abschnitt 9.1.3 auf Seite 188) den höchsten O-Gehalt bzw. den niedrigsten Si-Gehalt. Es zeigt sich aber auch, dass entgegen dem vorgeschlagenen Strukturmodell nach *Lauterbach* [135] hier keine Ordnung von O,N auf den zu Verfügung stehenden kristallographischen Lagen vorliegt. Bestätigt wird, dass allein N die vierfach verbrückende Position besetzt. In Abbildung 9.7 auf der nächsten Seite ist das Ergebnis der *Rietveld*-Verfeinerung der Rückstreuendaten ($msek = 0.998 - 19.588$, $d = 0.162 - 3.043 \text{ \AA}$, $2\theta = 145^\circ$) grafisch dargestellt.

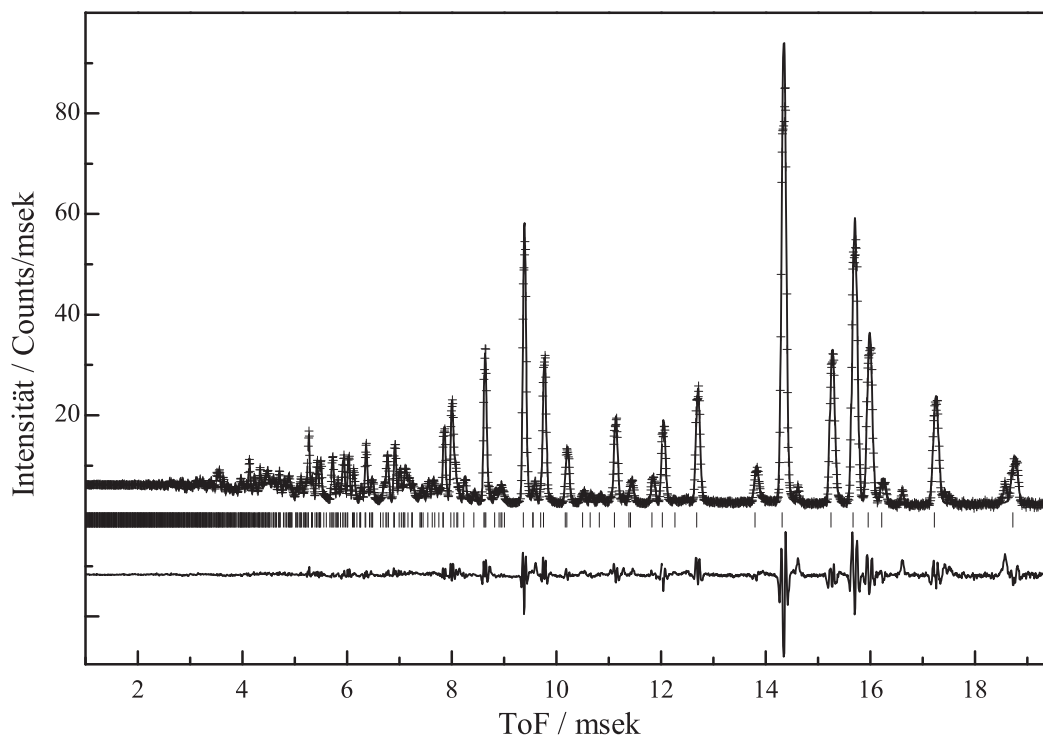


Abbildung 9.7: *Rietveld*-Verfeinerung der Rückstreudaten (msek = 0.998 – 19.588, $d = 0.162 - 3.043$ Å, $2\theta = 145^\circ$) der Neutronen-Pulverdiffraktometrie an $\text{BaYb}[\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{7-x}]$, gemessen bei Raumtemperatur. Gezeigt sind das gemessene (Kreuze) und das berechnete (durchgezogene Linie) Pulverdiffraktogramm und der Differenzplot (untere durchgezogene Linie). Die senkrechten Striche markieren die erlaubten Positionen der Reflexe.

9.1.7 Bestimmung der Härte

An den für die Mikrosonden-Analytik eingebetteten Proben von $MLn[Si_{4-x}Al_xO_xN_{7-x}]$ mit $M = \text{Eu, Sr, Ba}$ und $Ln = \text{Ho - Yb}$ wurden nach den Elementaranalysen und Entfernen der Kohlenstoffschicht die mechanische Härte bestimmt. Da die Einbettmasse bei kleinen Kristallen harter Materialien eine große Rolle spielt, treten bei der Messung relativ große Fehler auf. Da bei den hier untersuchten Verbindungen hexagonale Symmetrie vorliegt, kann zusätzlich eine Anisotropie der Härte angenommen werden. Aus den durchgeführten Messungen können diesbezüglich jedoch keine Informationen gewonnen werden, da es nicht möglich war die Orientierung der eingebetteten Kristalle zu bestimmen. Dennoch können die Ergebnisse mit Ergebnissen ähnlicher Messungen verglichen werden. Die bestimmte Härte der Proben von $MLn[Si_{4-x}Al_xO_xN_{7-x}]$ können Tabelle 9.15 entnommen werden. Die Sialone zeigen sich tendenziell leicht härter als $Ln_{10}[Si_{10}O_9N_{17}]X$ (vgl. Abschnitt 7.3.6 auf Seite 149) und härter als $Ln_4[Si_4O_{3+x}N_{7-x}]Cl_{1-x}O_x$ (vgl. Abschnitt 7.2.9 auf Seite 114). Zwischen den Substitutionsvarianten von $MLn[Si_{4-x}Al_xO_xN_{7-x}]$ lassen sich wegen der großen Fehler keine diskutierbaren Unterschiede feststellen. Für genauere Messungen benötigte man deutlich größere Kristalle, die ohne vorheriges Einbetten in Epoxidharz gemessen werden könnten.

Tabelle 9.15: Ergebnisse der Härtebestimmung an $MLn[Si_{4-x}Al_xO_xN_{7-x}]$ mit $M = \text{Eu, Sr, Ba}$ und $Ln = \text{Ho - Yb}$. Es wurden jeweils Mittelwerte aus drei bis fünf Messungen pro Probe bestimmt

	Eu	Sr	Ba
Eindruckhärte / GPa	17.14 ± 12	18.23 ± 2.8	13.19 ± 3.5
Eindruckmodul / GPa	76.09 ± 42	141.7 ± 20	108.2 ± 26
äquivalente Härte nach Vickers / kp/mm ²	1620.0 ± 1155	1724.0 ± 268	1247.0 ± 336
Eindruckhärte / GPa	22.00 ± 5.4	16.32 ± 2.1	16.78 ± 3.8
Eindruckmodul / GPa	113.1 ± 23	138.3 ± 16	150.8 ± 33
äquivalente Härte nach Vickers / kp/mm ²	2080.0 ± 506	1543.0 ± 195	1587.0 ± 360
Eindruckhärte / GPa	18.73 ± 4.4	13.57 ± 2.3	17.46 ± 1.3
Eindruckmodul / GPa	97.90 ± 19	141.5 ± 24	137.2 ± 9.8
äquivalente Härte nach Vickers / kp/mm ²	1771.0 ± 413	1283.0 ± 218	1651.0 ± 126
Eindruckhärte / GPa	16.03 ± 7.4	16.70 ± 4.0	17.79 ± 1.5
Eindruckmodul / GPa	88.18 ± 33	99.82 ± 21	109.7 ± 8.7
äquivalente Härte nach Vickers / kp/mm ²	1516.0 ± 700	1579.0 ± 373	1682.0 ± 141

9.1.8 Hochdruck-Pulverdiffraktometrie an $\text{SrYb}[\text{Si}_4\text{N}_7]$, $\text{SrYb}[\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{7-x}]$ und $\text{BaYb}[\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{7-x}]$ mit $x \approx 2$

Zur Untersuchung der Hochdruck-Eigenschaften des Nitridosilicates $\text{SrYb}[\text{Si}_4\text{N}_7]$ und der Sialone $\text{SrYb}[\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{7-x}]$ und $\text{BaYb}[\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{7-x}]$ mit $x \approx 2$ wurden die drei Substanzen druckabhängigen pulverdiffraktometrischen Messungen unterzogen. Die Auswertung der Daten wurde von Herrn Dr. Erick Adrian Juarez-Arellano und Frau Dr. Alexandra Friedrich, J.W.-Goethe Universität Frankfurt, im Rahmen des DFG SPP 1136 durchgeführt [204].

Für die Hochdruck-Untersuchungen wurde eine Probe des Nitridosilicates $\text{SrYb}[\text{Si}_4\text{N}_7]$ von Dr. Hubert Huppertz (LMU München) zur Verfügung gestellt und je eine Probe der Sialone $\text{SrYb}[\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{7-x}]$ und $\text{BaYb}[\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{7-x}]$ mit $x \approx 2$ dargestellt (Synthese siehe Abschnitt 9.1.2 auf Seite 186). Die Element-Zusammensetzung der drei Proben wurde mit Mikrosonden-Analytik bestimmt. Da die EPMA nach der Hochdruck-Pulverdiffraktometrie am ESRF, Grenoble, Frankreich, durchgeführt wurden, waren die Proben sehr fein pulverisiert. Dies führte zu zusätzlichen Problemen bei der Probenpräparation und der Mikrosonden-Analytik. Die geringe Ausdehnung der Probenkörner bedingt die hohen Abweichungen bei den Messungen. Die Probenpräparation für die EPMA erfolgte wie in Abschnitt 3.5.2 auf Seite 43 beschrieben. Bei den Messungen wurde eine Beschleunigungsspannung von 15 kV, ein Probenstrom von 60 nA und ein Strahldurchmesser von $3 \mu\text{m}$ angewendet. Die verwendeten Standards und weitere Parameter der Messungen sind in Tabelle 9.1 auf Seite 188 aufgelistet. Die quantitativen Ergebnisse der Messungen können Tabelle 9.16 auf der nächsten Seite entnommen werden.

Tabelle 9.16: Quantitative Ergebnisse der Mikrosonden-Analyse von $SrYb[Si_4N_7]$, $SrYb[Si_{4-x}Al_xO_xN_{7-x}]$, $BaYb[Si_{4-x}Al_xO_xN_{7-x}]$ (Mittelwerte aus jeweils 10 Messpunkten)

$SrYb[Si_4N_7]$		Sr	Yb	Si		N	Summe	
Gew.-%	Mittelwert	17.49	38.01	19.69		27.33	102.55	
	σ	0.66	0.78	0.52		1.22		
Atomverh.	Mittelwert	6.41	7.06	22.50		62.58		
	σ	0.34	0.29	0.77		1.10		
stöchiom.	Formel	0.95	1.05	3.34		9.29		
$SrYb[Si_{4-x}Al_xO_xN_{7-x}]$		Sr	Yb	Si	Al	O	N	Summe
Gew.-%	Mittelwert	16.41	38.36	11.28	9.65	6.57	20.36	102.63
	σ	0.36	0.53	1.19	0.72	0.77	1.03	
Atomverh.	Mittelwert	6.18	7.32	13.25	11.81	13.54	47.91	
	σ	0.24	0.15	1.42	0.94	1.56	1.52	
stöchiom.	Formel	0.92	1.08	1.96	1.75	2.01	7.10	
$BaYb[Si_{4-x}Al_xO_xN_{7-x}]$		Ba	Yb	Si	Al	O	N	Summe
Gew.-%	Mittelwert	25.58	35.39	9.33	10.79	6.76	18.79	106.63
	σ	0.75	0.48	1.10	1.16	0.58	0.42	
Atomverh.	Mittelwert	6.45	7.08	11.51	13.83	14.61	46.44	
	σ	0.14	0.15	1.44	1.40	1.17	1.16	
stöchiom.	Formel	0.95	1.05	1.70	2.04	2.16	6.86	

Die Messung der Hochdruck-Pulverdiffraktogramme erfolgte an der Beamline ID09 am ESRF, Grenoble, Frankreich, wobei Drücke bis 41, 42 und 37 GPa erreicht werden konnten. Für die Druckerzeugung wurden *LeToulec*-Diamantstempelzellen (Membranzellen) mit Inconel-Gaskets, die zuerst auf 40 μm Dicke vorgedrückt worden waren, verwendet. Als Probenkammer diente ein Loch mit einem Durchmesser von 150 μm , das mit Hilfe einer Funkenerosions-Bohrmaschine in das Gasket gebohrt worden war. Als Medium zur Übertragung des Druckes von den Diamanten auf die Probe diente Neon. Um eine Druckbestimmung zu ermöglichen wurde ein Rubin zusätzlich zur Probe in die Probenkammer eingebracht. Die Druckbestimmung erfolgte *in-situ* vor und nach jeder Messung mit der Laser-induzierten Rubin-Fluoreszenz-Technik [186]. Für die Aufnahme der Pulverdiffraktogramme (Detektor: MAR345 Image Plate Scanner) wurde Synchrotron-Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 0.4183 \text{ \AA}$ gewählt. Diese Wellenlänge erlaubte, bei einem Proben-Detektor-Abstand von 364 mm die Datensammlung bis zu $2\theta = 24^\circ$ (maximale Auflösung $\sin\theta/\lambda$ von 0.498 \AA^{-1}). Die Integration der Daten erfolgte mit dem Programm FIT2D [187], die erhaltenen Pulverdiffraktogramme wurden mit dem Programm DatLab [188] korrigiert und *LeBail*-Profilanpassungen mit dem Programm FULLPROF [205] unterzogen.

Das Verhalten der Zellparameter als Funktion des Druckes ist in Literatur [204] dokumentiert. Über den gesamten Druckbereich konnte keine Phasenumwandlung für die drei untersuchten Verbindungen detektiert werden. Die Abhängigkeit des Zellvolumens der Verbindungen vom Druck wurde mit Hilfe einer Birch-Murnaghan-Zustandsgleichung 3. Ordnung (BM-EOS) (Gleichung 9.1) und des Programms EOS-FIT [189] angepasst.

$$P = \frac{2}{3}B_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \left\{ 1 - \frac{3}{4} [4 - B'] \cdot \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\} \quad (9.1)$$

Es resultierten die Kompressionsmoduln $B_0 = 176(2) \text{ GPa}$ mit $B' = 4.4(2)$ bei einem Volumen von $V_0 = 302.91(6) \text{ \AA}^3$ für $\text{SrYb}[\text{Si}_4\text{N}_7]$, $B_0 = 161(2) \text{ GPa}$ mit $B' = 4.6(2)$ bei einem Volumen von $V_0 = 310.4(4) \text{ \AA}^3$ für $\text{SrYb}[\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{7-x}]$ und $B_0 = 168(2) \text{ GPa}$ mit $B' = 4.7(2)$ bei einem Volumen von $V_0 = 317.3(5) \text{ \AA}^3$ für $\text{BaYb}[\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{7-x}]$. Aus den Kompressionsmoduln läßt sich ableiten, dass $\text{SrYb}[\text{Si}_4\text{N}_7]$ weniger kompressibel ist als die beiden isotypen Sialone. Die beiden Sialone zeigen nahezu identische Kompressionsmoduln und können als gleich kompressibel erachtet werden. Anscheinend zeigt die Substitution von Si durch Al und von N durch O einen größeren Effekt hinsichtlich der Kompressibilität als die Kationensubstitution Sr/Ba. Es zeigten sich bei den Sialonen Anisotropien im Kompressionsverlauf, die in Literatur [204] eingehend diskutiert werden.

9.2 J-Phase: Einfluss der Kationen- und Anionen-Substitution auf den Strukturtyp

9.2.1 Einführung und Substitutionsverwandtschaft

In den Materialwissenschaften wurde die sogenannte J-Phase bereits seit längerer Zeit eingehend untersucht. Die J-Phase entsteht z.B. durch die Zugabe von Yb_2O_3 [14–16] oder Lu_2O_3 [17] als Sinteradditiv beim Heiß-Pressen von nicht-oxidischen Strukturkeramiken wie Si_3N_4 , AlN und SiC . Hier konnte die J-Phase an den Korngrenzen detektiert werden und es wurde der Substanz eine Verbesserung der Biegefestigkeit der Keramiken zugeschrieben. Die J-Phase tritt in zwei Strukturtypen auf, die $\text{La}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ -Typ und $\text{Lu}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ -Typ genannt werden. Der $\text{La}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ -Typ konnte mit $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$, der $\text{Lu}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ -Typ mit $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Gd} - \text{Lu}$ beobachtet werden [114]. $\text{Lu}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ zeigt eine dem Mineral Cuspidin ($\text{Ca}_4[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{F}_2$) isotype Struktur, die Struktur des $\text{La}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ -Typs ist mit dieser verwandt. Eine detailliertere Beschreibung der Zusammenhänge wird in Abschnitt 9.2.4 auf Seite 211 bei der Besprechung der Einkristallstrukturen gegeben. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit gelang es, verschiedene Verbindungen analog zur J-Phase darzustellen. Drei davon konnten an Einkristallen strukturell charakterisiert werden, wobei beide Strukturtypen der J-Phase repräsentiert sind. Von zwölf Proben konnten ausreichende Pulvermengen für Röntgen-Pulverdiffraktometrie gewonnen werden.

9.2.2 Synthese

Die Darstellung der Vertreter der J-Phase $\text{Nd}_4[\text{Si}_2\text{O}_5\text{N}_2]\text{O}_2$, $\text{Nd}_4[\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{5+x}\text{N}_{2-x}]\text{O}_2$ und $M_x\text{Ln}_{4-x}[\text{Si}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{5+(x+y)}\text{N}_{2-(x+y)}]\text{O}_2$ mit $M = \text{Eu}, \text{Sr}, \text{Ba}$ und $\text{Ln} = \text{Ho} - \text{Yb}$ gelang im Hochfrequenzofen. Es sei hier angemerkt, dass bei allen überprüften Verbindungen kein Einbau von Ba nachgewiesen werden konnte, es sich also korrekterweise um die Darstellung von $M_x\text{Ln}_{4-x}[\text{Si}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{5+(x+y)}\text{N}_{2-(x+y)}]\text{O}_2$ mit $M = \text{Eu}, \text{Sr}$ und $\text{Ln} = \text{Ho} - \text{Yb}$ und $\text{Ln}_4[\text{Si}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{5+y}\text{N}_{2-y}]\text{O}_2$ mit $\text{Ln} = \text{Ho} - \text{Yb}$ handelt. Dies kann auch anhand der Größe der Elementarzellen der Verbindungen nachvollzogen werden und wird in Abschnitt 9.2.5 auf Seite 222 diskutiert. Die J-Phasen fielen oft als Nebenprodukte bei den Synthesen anderer Verbindungen an, so $M_x\text{Ln}_{4-x}[\text{Si}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{5+(x+y)}\text{N}_{2-(x+y)}]\text{O}_2$ bei den Synthesen von $M\text{Ln}[\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{7-x}]$ mit $M = \text{Eu}, \text{Sr}, \text{Ba}$ und $\text{Ln} = \text{Ho} - \text{Yb}$ (Abschnitt 9.1.2 auf Seite 186). Die Synthesen der Verbindungen $\text{Nd}_4[\text{Si}_2\text{O}_5\text{N}_2]\text{O}_2$ und $\text{Nd}_4[\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{5+x}\text{N}_{2-x}]\text{O}_2$ sollen hier beschrieben werden.

Für $\text{Nd}_4[\text{Si}_2\text{O}_5\text{N}_2]\text{O}_2$ wurden folgende Ausgangsstoffe in einer Glove-Box (Argon-Atmosphäre) eingewogen und in einen Wolfram-Tiegel gefüllt: Nd (260 mg / 1.8 mmol, Chempur, 99.9 %, Späne), SiO_2 (36 mg / 0.6 mmol, Merck, Silicagel), $\text{Si}(\text{NH})_2$ (116 mg / 2.0 mmol), NdCl_3 (100 mg / 0.4 mmol) und CsCl (1000 mg / 6 mmol) als Flux. Nach der Einwaage in der Glove-Box wurde der Tiegel in das Reaktorsystem des HF-Ofens überführt und genau zentriert. Die Synthese erfolgte unter dynamischer N_2 -Atmosphäre (d.h. N_2 wurde automatisch bei Bedarf während der Reaktion nachgeführt). Die Probe

wurde in 20 min auf 1100 °C (4 h Haltephase) und weiter in 20 min auf 1700 °C (2 h Haltephase) erwärmt. Danach wurde innerhalb von 20 min weiter auf 1800 °C erwärmt und bei dieser Temperatur 2 h gehalten. Dann wurde langsam innerhalb von 31 h auf 1100 °C abgekühlt und daraufhin der Ofen ausgeschaltet. Dadurch wurde die Probe in ca. 1 h auf Raumtemperatur abgeschreckt. Als kristalline Produkte traten vornehmlich $\text{Nd}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ [74] und $\text{Nd}_4[\text{Si}_2\text{O}_5\text{N}_2]\text{O}_2$ auf. Trotz des hohen Anteils an Chlorid im Eduktgemenge konnte in der Zielverbindung weder mit Mikrosonden-Analytik noch mit EDX-Analytik Chlorid nachgewiesen werden.

Für $\text{Nd}_4[\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{5+x}\text{N}_{2-x}]\text{O}_2$ wurden folgende Ausgangsstoffe in einer Glove-Box (Argon-Atmosphäre) eingewogen und in einen Wolfram-Tiegel gefüllt: Ba (230 mg / 1.7 mmol, ABCR, 99.9%, Dendriten), BaCO_3 (130 mg / 0.7 mmol, Merck, p.a.), Nd (120 mg / 1.2 mmol, Chempur, 99.9%, Späne), $\text{Si}(\text{NH})_2$ (105 mg / 1.8 mmol), AlN (50 mg / 1.2 mmol). Nach der Einwaage in der Glove-Box wurde der Tiegel in das Reaktorsystem des HF-Ofens überführt und genau zentriert. Das Erwärmungsprogramm erfolgte unter dynamischer N_2 -Atmosphäre. Die Probe wurde in 2 h auf 1600 °C und weiter in 1 h auf 1700 °C (2 h Haltephase) erwärmt. Danach wurde innerhalb von 1 h weiter auf 1850 °C erwärmt und bei dieser Temperatur 2 h gehalten. Dann wurde langsam innerhalb von 36 h auf 1150 °C abgekühlt und daraufhin der Ofen ausgeschaltet. Dadurch wurde die Probe in ca. 1 h auf Raumtemperatur abgeschreckt. Als Produkte dieser Synthese fielen vornehmlich glasartig erstarrte, dunkel glänzende Schmelzen an, in denen hellblaue Kristalle eingeschlossen waren. Dadurch konnten keine größeren Produktmengen erhalten werden, jedoch gelang es, Einkristalle für Röntgenstrukturanalysen und Mikrosonden-Analytik zu isolieren. Auch hier wurde Ba eingesetzt, was jedoch durch Mikrosonden-Analytik und EDX-Analytik nicht in der untersuchten Verbindung nachgewiesen werden konnte.

9.2.3 Mikrosonden–Analytik (EPMA)

Die Mikrosonden–Analysen erfolgten an repräsentativen Proben der J–Phasen. Es wurden Proben von $\text{Nd}_4[\text{Si}_2\text{O}_5\text{N}_2]\text{O}_2$, $\text{Nd}_4[\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{5+x}\text{N}_{2-x}]\text{O}_2$, der röntgenographisch untersuchte Einkristall von $\text{Sr}_x\text{Ho}_{4-x}[\text{Si}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{5+(x+y)}\text{N}_{2-(x+y)}]\text{O}_2$ und zusätzlich ein Präparat eines für die J–Phase typischen, kristallinen Konglomerates aus einem Ansatz zur Darstellung von $\text{Ba}_x\text{Yb}_{4-x}[\text{Si}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{5+(x+y)}\text{N}_{2-(x+y)}]\text{O}_2$ untersucht (Abbildung 9.8).

Für die Messungen wurde die in Abschnitt 3.5.2 auf Seite 43 beschriebene Strategie herangezogen. Wie häufig bei Sialonen, die sich durch die gleichzeitige Anwesenheit besonders vieler Elemente auszeichnen, traten bei den Messungen zusätzliche Schwierigkeiten auf. Dies äußert sich vor allem in Problemen bei der Bestimmung des Untergrundes für O aber auch für N. Bei Verwendung der in Tabelle 9.17 genannten Parameter konnten trotzdem Messungen mit befriedigenden Fehlerbereichen durchgeführt werden. Anhand der geringen Standardabweichungen der Mittelwerte wird angenommen, dass in der gemessenen Probe keine nennenswerten Inhomogenitäten vorliegen. Die quantitativen Analysen (Tabelle 9.18 auf der nächsten Seite) wurden für die Einkristall–Strukturrechnungen unter Berücksichtigung der Elektroneutralität der Verbindungen gerundet und in die Rechnungen implementiert.

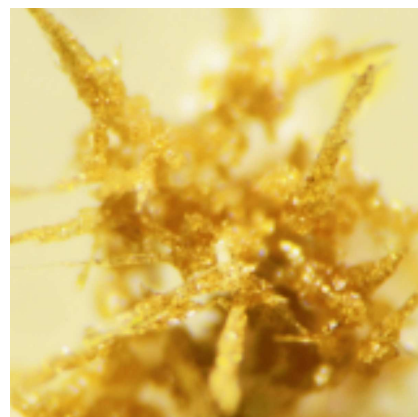


Abbildung 9.8: Typisch gewachsenes Konglomerat von J–Phasen–Kristallen, hier $\text{Yb}_2[\text{Si}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{5+y}\text{N}_{2-y}]\text{O}_2$. Länge eines stäbchenförmigen Aggregates ca. 0.2 mm.

Tabelle 9.17: Parameter der EPMA–Analysen von $\text{Nd}_4[\text{Si}_2\text{O}_5\text{N}_2]\text{O}_2$, $\text{Nd}_4[\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{5+x}\text{N}_{2-x}]\text{O}_2$, $\text{Sr}_x\text{Ho}_{4-x}[\text{Si}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{5+(x+y)}\text{N}_{2-(x+y)}]\text{O}_2$ und $\text{Ba}_x\text{Yb}_{4-x}[\text{Si}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{5+(x+y)}\text{N}_{2-(x+y)}]\text{O}_2$

Element, Röntgenlinie	Standard	Spektrometer- kristall	Messzeit (Peak) / sek	Messzeit (Untergrund) / sek
Sr, $L\alpha$	SrTiO_3	PETH	30	15+15
Ba, $L\alpha$	BaSO_4	PETH	30	15+15
Nd, $L\alpha$	NdPO_4	PET	45	45+45
Ho, $L\alpha$	HoPO_4	LIF	60	60+60
Yb, $L\alpha$	YbPO_4	LIFH	40	20
Si, $K\alpha$	$\text{Ce}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$	TAP	90	90
Al, $K\alpha$	Al_2O_3	TAP	60	60
N, $K\alpha$	$\text{Ce}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$	LDE1	120	60+60
O, $K\alpha$	Albit	LDE1	40	40
Cl, $K\alpha$	Scapolith	PETH	180	90+90

Tabelle 9.18: Quantitative Ergebnisse der Mikrosonden-Analyse von $\text{Nd}_4[\text{Si}_2\text{O}_5\text{N}_2]\text{O}_2$ („Nd-Sion“), $\text{Nd}_4[\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{5+x}\text{N}_{2-x}]\text{O}_2$ („Nd-Sialon“), $\text{Sr}_x\text{Ho}_{4-x}[\text{Si}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{5+(x+y)}\text{N}_{2-(x+y)}]\text{O}_2$ („SrHo-Sialon“) und $\text{Ba}_x\text{Yb}_{4-x}[\text{Si}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{5+(x+y)}\text{N}_{2-(x+y)}]\text{O}_2$ („BaYb-Sialon“). *Zusätzliche Überprüfung des Spektrums an der zugehörigen Peak-Position zeigten eindeutig die Abwesenheit dieses Elementes. Der angegebene Wert stellt den Untergrund an dieser Stelle dar.

„Nd-Sion“ (15 Messpunkte)		Nd	Si		O	N	Summe	
Gew.-%	Mittelwert	73.89	7.47		14.11	3.93	99.59	
	σ	0.75	0.19		0.25	0.14		
Atomverh.	Mittelwert	26.37	13.59		45.31	14.47		
	σ	0.35	0.16		0.45	0.36		
stöchiom. Formel		3.9	2		6.7	2.1		
gerundet für Rechnung		4	2		7	2		
„Nd-Sialon“ (20 Messpunkte)		Ba	Nd	Si	Al	O	N	Summe
Gew.-%	Mittelwert	0.52*	73.91	6.07	1.32	14.73	3.15	99.71
	σ	0.04	0.09	0.04	0.03	0.10	0.11	
Atomverh.	Mittelwert		26.60	11.21	2.55	47.78	11.67	
	σ		0.13	0.07	0.05	0.30	0.35	
stöchiom. Formel			4.0	1.7	0.4	7.1	1.7	
gerundet für Rechnung			4	1.6	0.4	7.4	1.6	
„SrHo-Sialon“ (7 Messpunkte)		Sr	Ho	Si	Al	O	N	Summe
Gew.-%	Mittelwert	1.53	73.31	4.69	1.17	14.64	2.52	97.85
	σ	0.16	0.53	0.06	0.03	0.08	0.06	
Atomverh.	Mittelwert	0.99	25.16	9.45	2.45	51.78	10.18	
	σ	0.10	0.15	0.14	0.05	0.19	0.25	
stöchiom. Formel		0.2	3.8	1.5	0.4	7.9	1.6	
gerundet für Rechnung		0.2	3.8	1.6	0.4	7.6	1.4	
„BaYb-Sialon“ (2 Messpunkte)		Ba	Yb	Si	Al	O	N	Summe
Gew.-%	Mittelwert	0.01*	77.84	4.50	2.16	13.87	1.81	100.40
	σ	0.00	0.04	0.05	0.07	0.11	0.04	
Atomverh.	Mittelwert		26.66	9.48	4.74	51.37	7.66	
	σ		0.16	0.16	0.13	0.09	0.11	
stöchiom. Formel			4	1.4	0.7	7.7	1.2	

9.2.4 Einkristallstrukturen und Einfluss der Substitution auf den Strukturtyp

An drei repräsentativen Kristalle der dargestellten J-Phasen konnte eine Einkristallröntgenstrukturanalyse durchgeführt werden. Aufgrund der beobachteten Reflexpositionen der monoklinen Gitter wurde bei allen Kristallen die Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) bestimmt. Die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden mit Hilfe des Programmes SHELXS [60]. Die Verfeinerungen erfolgten mit SHELXL [61] und gelang mit anisotropen thermischen Auslenkungsparametern für alle Atome. Die resultierenden R -Werte betragen für $\text{Nd}_4[\text{Si}_2\text{O}_5\text{N}_2]\text{O}_2$: $R_1 = 0.0752$ [0.0594], $wR2 = 0.1282$ [0.1255], für $\text{Nd}_4[\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{5+x}\text{N}_{2-x}]\text{O}_2$: $R_1 = 0.0850$ [0.0521], $wR2 = 0.1291$ [0.1126] und für $\text{Sr}_x\text{Ho}_{4-x}[\text{Si}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{5+(x+y)}\text{N}_{2-(x+y)}]\text{O}_2$: $R_1 = 0.0813$ [0.0507], $wR2 = 0.0966$ [0.0865] (Werte für $[I > 2\sigma(I)]$, Werte in eckigen Klammern für alle Reflexe). Für die Verfeinerung der Leichtatome O, N wurde ein Besetzungsmodell gewählt, dass sich an Paulings Regeln orientiert [139]. Dies führte zur Besetzung der verbrückenden Position mit N und zur Besetzung der terminalen Positionen mit N und O. Die einsamen Positionen wurden ausschließlich mit O besetzt. Dieses Modell wurde angewendet, da O und N durch Röntgenstrahlung nicht unterscheidbar sind und keine ausreichenden Mengen phasenreiner Proben für Neutronenbeugungsuntersuchungen zur Verfügung standen. Über Neutronenbeugungsuntersuchungen an Pulvern von $\text{La}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ und $\text{Lu}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ wird in der Literatur berichtet [206–208]. Die dort gezeigten Ergebnisse stützen das hier aufgestellte Modell. Weiterhin wurde Si und Al gleichmäßig auf beide in Frage kommenden Positionen (Tetraederzentren) verteilt, da auch Si und Al nicht durch die Röntgenmethode unterschieden werden können. Relevante kristallographische Daten finden sich in Tabelle 9.19 auf Seite 214. Die Positionen der Atome können den Tabellen 9.20 und 9.21 auf den Seiten 215 und 216, die thermischen Auslenkungsparameter den Tabellen 9.22 und 9.23 auf den Seiten 217 und 218 entnommen werden. In den Tabellen 9.24, 9.25 und 9.26 auf den Seiten 219, 220 und 221 sind ausgewählte interatomare Abstände und Winkel aufgelistet.

Die Strukturen von $\text{Nd}_4[\text{Si}_2\text{O}_5\text{N}_2]\text{O}_2$, $\text{Nd}_4[\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{5+x}\text{N}_{2-x}]\text{O}_2$ mit $x \approx 0.4$ und $\text{Sr}_x\text{Ho}_{4-x}[\text{Si}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{5+(x+y)}\text{N}_{2-(x+y)}]\text{O}_2$ mit $x \approx 0.2$ und $y \approx 0.4$ (siehe Tabelle 9.18 auf der vorherigen Seite) setzen sich aus isolierten Tetraederdoppeln $[(\text{Si},\text{Al})_2(\text{O},\text{N})_7]$, einsamen O^{2-} -Ionen und den jeweiligen Kationen zusammen (Abbildung 9.9 auf der nächsten Seite). $\text{Nd}_4[\text{Si}_2\text{O}_5\text{N}_2]\text{O}_2$ sowie $\text{Nd}_4[\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{5+x}\text{N}_{2-x}]\text{O}_2$ liegen im $\text{La}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ -Typ vor. Dagegen kristallisiert $\text{Sr}_x\text{Ho}_{4-x}[\text{Si}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{5+(x+y)}\text{N}_{2-(x+y)}]\text{O}_2$ im $\text{Lu}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ -Typ, wie es aufgrund der vorliegenden Kationen (Nd bzw. vornehmlich Ho) zu erwarten ist. Der Einbau von Al hat keinerlei Einfluß auf die Struktur, deshalb wird im Folgenden stellvertretend für $\text{Nd}_4[\text{Si}_2\text{O}_5\text{N}_2]\text{O}_2$ und $\text{Nd}_4[\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{5+x}\text{N}_{2-x}]\text{O}_2$ stets $\text{Nd}_4[\text{Si}_2\text{O}_5\text{N}_2]\text{O}_2$ abgebildet. In den beiden Strukturtypen unterscheiden sich die Koordinationssphären der Kationen (hier vereinfacht $Ln1 - Ln4$ bezeichnet; der Einbau des Erdalkalimetalls findet auf den Positionen $Ln3$ und $Ln4$ statt) nicht hinsichtlich der Anzahl der koordinierenden Anionen: $Ln1$ ist 7-fach, $Ln2$ 8-fach, $Ln3$ 6-fach und $Ln4$ 7-fach von O,N umgeben.

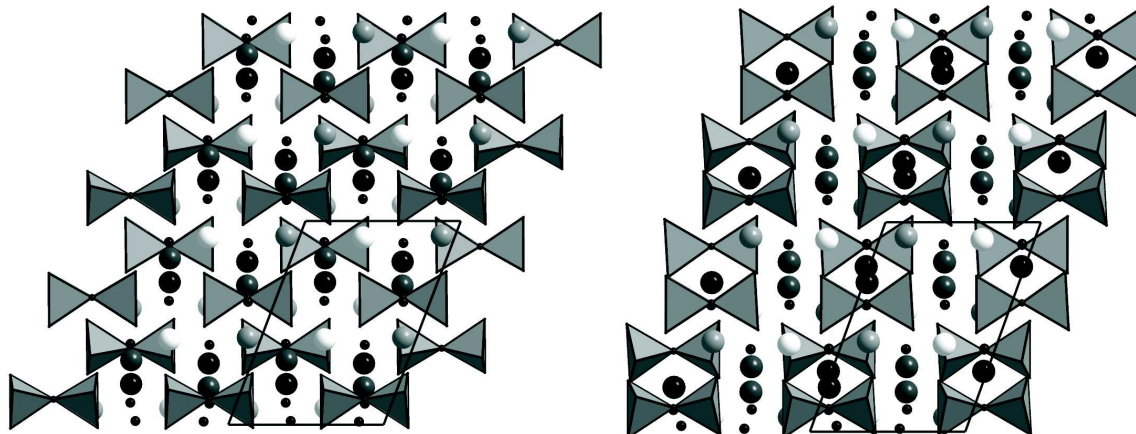


Abbildung 9.9: Überblick über die Strukturen von $\text{Nd}_4[\text{Si}_2\text{O}_5\text{N}_2]\text{O}_2$ (links) und $\text{Sr}_x\text{Ho}_{4-x}[\text{Si}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{5+(x+y)}\text{N}_{2-(x+y)}]\text{O}_2$ (rechts). Si,Al: innerhalb der geschlossenen Tetraeder, O^{2-} -Ionen: kleine schwarze Kugeln, O,N : Tetraederecken, L_n1: große weiße Kugeln, L_n2: große hellgraue Kugeln, L_n3: große dunkelgraue Kugeln, L_n4: große schwarze Kugeln. Blick entlang *b*.

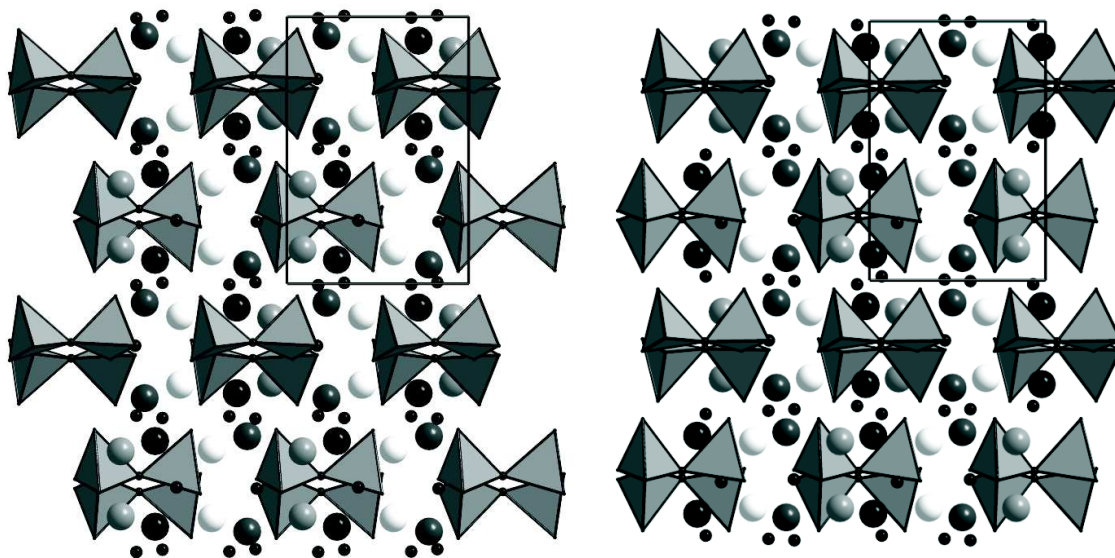


Abbildung 9.10: $\text{Nd}_4[\text{Si}_2\text{O}_5\text{N}_2]\text{O}_2$ (links) und $\text{Sr}_x\text{Ho}_{4-x}[\text{Si}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{5+(x+y)}\text{N}_{2-(x+y)}]\text{O}_2$ (rechts): verzahnte Reihen von Tetraederdoppeln im $\text{La}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ -Typ gegenüber fast parallel angeordneten Reihen von Tetraederdoppel im $\text{Lu}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ -Typ. Si,Al: innerhalb der geschlossenen Tetraeder, O^{2-} -Ionen: kleine schwarze Kugeln, O,N : Tetraederecken, L_n1: große weiße Kugeln, L_n2: große hellgraue Kugeln, L_n3: große dunkelgraue Kugeln, L_n4: große schwarze Kugeln. Blick entlang *c*.

Jedoch koordinieren jeweils Atome unterschiedlicher Leichtatomlagen die Schweratome (Tabellen 9.24, 9.25 und 9.26 auf den Seiten 219, 220 und 221). Dies ergibt sich durch die in Abbildung 9.10 auf der vorherigen Seite gut erkennbare Verschiebung der Tetraederdoppel und somit auch der Schweratome zueinander. Durch diese Verschiebung kommt es vom $\text{La}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ -Typ zum $\text{Lu}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ -Typ zu einer Verkleinerung der mittleren Abstände in den Koordinationssphären der Kationen zu O,N, was vermutlich als Anpassung an die kleineren Lanthanoidionen zu verstehen ist. Bei $Ln1$ verkleinern sich der mittlere Abstand um 3.8%, bei $Ln2$ um 2.4%, bei $Ln3$ um 4.8% und bei $Ln4$ um 4.1%. Dies führt auch zu einer Diskontinuität in den Gitterkonstanten zwischen $\text{Gd}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ und $\text{Sm}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$, wie in Literatur [114] beschrieben. Eine solche Änderung der Elementarzell-Dimensionen kann auch beim Übergang von $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$, das bei Raumtemperatur im $\text{La}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ -Strukturtyp auftritt, in seine Hochtemperaturphase bei ca. 1370 °C [209,210] beobachtet werden.

Neben der Verkleinerung der mittleren Abstände in der Koordinationssphäre der Kationen ist die unterschiedliche Größe des Bindungswinkels zwischen den Tetraedern des Tetraederdoppels in den beiden Strukturtypen auffällig (Abbildung 9.11). Der Winkel wird von $\text{Nd}_4[\text{Si}_2\text{O}_5\text{N}_2]\text{O}_2$ ($\text{La}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ -Typ) zu $\text{Sr}_x\text{Ho}_{4-x}[\text{Si}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{5+(x+y)}\text{N}_{2-(x+y)}]\text{O}_2$ ($\text{Lu}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ -Typ) um ca. 16° kleiner, die beiden Tetraeder klappen dadurch aufeinander zu. Dies führt zu einer Verkürzung der a -Achse, da die Tetraederdoppel parallel zu dieser angeordnet sind. Tatsächlich fällt die Verkürzung dieser Achse beim Übergang zwischen den Strukturtypen am vergleichsweise größten aus, da hier nicht nur die kleineren Kationen, sondern auch die Verkürzung der Tetraederdoppel zum Tragen kommt (ungefähre Veränderung der Gitterparameter in a : -3.4%, b : -1.9%, c : -1.4%).

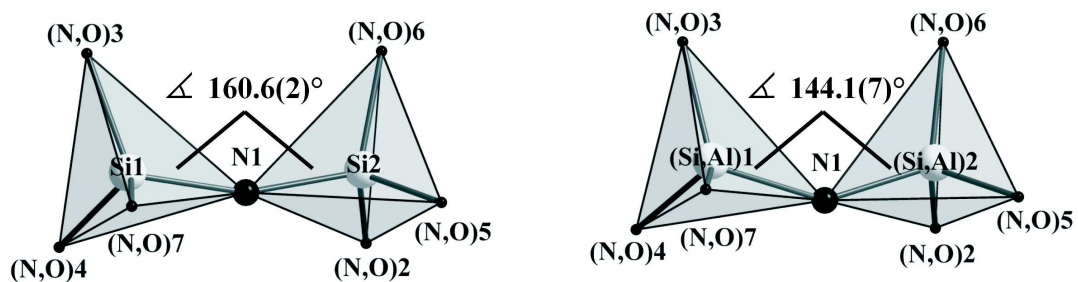


Abbildung 9.11: $\text{Nd}_4[\text{Si}_2\text{O}_5\text{N}_2]\text{O}_2$ (links) und $\text{Sr}_x\text{Ho}_{4-x}[\text{Si}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{5+(x+y)}\text{N}_{2-(x+y)}]\text{O}_2$ (rechts): Bindungswinkel zwischen den Tetraedern der Tetraederdoppel im Vergleich.

Tabelle 9.19: Kristallographische Daten und Details der Einkristall-Strukturbestimmung für $\text{Nd}_4[\text{Si}_2\text{O}_5\text{N}_2]\text{O}_2$ („Nd-Sion“), $\text{Nd}_4[\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{5+x}\text{N}_{2-x}]\text{O}_2$ („Nd-Sialon“) und $\text{Sr}_x\text{Ho}_{4-x}[\text{Si}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{5+(x+y)}\text{N}_{2-(x+y)}]\text{O}_2$ („SrHo-Sialon“)

Verbindung	„Nd-Sion“	„Nd-Sialon“	„SrHo-Sialon“
Diffraktometer	Stoe IPDS-I	Stoe Stadi 4	Stoe Stadi 4
Monochromator		Graphit	
Strahlung		Mo-K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)	
Temperatur / K		293(2)	
Raumgruppe		$P2_1/c$ (Nr. 14)	
Kristallsystem		monoklin	
Zellparameter, $a / \text{Å}$	7.8577(8)	7.8416(16)	7.5704(5)
$b / \text{Å}$	10.7793(12)	10.710(2)	10.4744(8)
$c / \text{Å}$	11.0163(12)	11.074(2)	10.8502(11)
$\beta / ^\circ$	110.759(11)	110.32(3)	109.856(7)
Zellvolumen, $V / \text{Å}^3$	872.51(16)	872.1(3)	809.22(11)
Formeleinheiten pro Elementarzelle		Z = 4	
Kristallgröße / mm^3	0.110 x 0.095 x 0.080	0.147 x 0.103 x 0.061	0.093 x 0.082 x 0.072
Kristallfarbe	blassviolett	blassviolett	hellgelb
Röntgenogr. Dichte / g cm^{-3}	5.886	5.891	6.905
Messbereich / $^\circ$	$5.48 < 2\theta < 60.72$	$5.46 < 2\theta < 50.00$	$5.58 < 2\theta < 68.14$
Gemessene Reflexe	9024	6202	13176
Unabhängige Reflexe	2505	1551	3306
Beobachtete Reflexe	1939	1102	2456
Verfeinerte Parameter	137	137	141
R_{int}	0.0558	0.0857	0.0932
$F(000)$	1352	1352	1442
Extinktionskoeff. χ	0.00066(11)	0.00096(16)	0.00268(12)
Absorptionskorrektur		semi-empirisch, Multi-Scan	
Absorptionskoeffizient / mm^{-1}	23.696	23.694	38.359
Min. / max. Transmission	0.079 / 0.150	0.058 / 0.236	0.041 / 0.063
Min. / max. Restelektronendichte / $\text{e} / \text{Å}^3$	2.881 / -2.614	2.435 / -1.569	3.805 / -2.339
GooF	1.350	1.155	1.146
$R1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0752 [0.0594]	0.0850 [0.0521]	0.0813 [0.0507]
$wR2 [I > 2\sigma(I)]$	0.1282 [0.1255]	0.1291 [0.1126]	0.0966 [0.0865]

Tabelle 9.20: Atompositionen und isotrope Auslenkungsparameter von $\text{Nd}_4[\text{Si}_2\text{O}_5\text{N}_2]\text{O}_2$ und $\text{Nd}_4[\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{5+x}\text{N}_{2-x}]\text{O}_2$ aus der Einkristall-Strukturanalyse (Standardabweichungen in Klammern). U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij}

Atom	Wyck.	x	y	z	<i>s.o.f.</i>	U_{eq}
$\text{Nd}_4[\text{Si}_2\text{O}_5\text{N}_2]\text{O}_2$						
Nd1	4e	0.41324(15)	0.87867(8)	0.58104(9)	1	0.0159(2)
Nd2	4e	0.91356(15)	0.87208(9)	0.57235(9)	1	0.0174(2)
Nd3	4e	0.21802(15)	0.57144(8)	0.68307(9)	1	0.0186(2)
Nd4	4e	0.72458(15)	0.58950(9)	0.69942(9)	1	0.0195(2)
Si1	4e	0.5994(8)	0.8043(4)	0.8717(4)	1	0.0179(10)
Si2	4e	0.9760(8)	0.3077(4)	0.6285(5)	1	0.0184(10)
N1 ^[2]	4e	0.187(3)	0.2797(14)	0.6248(18)	1	0.028(4)
(N,O)2 ^[1]	4e	0.970(2)	0.2174(13)	0.7516(14)	0.17, 0.83	0.026(3)
(N,O)3 ^[1]	4e	0.526(2)	0.9505(13)	0.8276(13)	0.17, 0.83	0.021(3)
(N,O)4 ^[1]	4e	0.476(2)	0.7125(12)	0.7563(12)	0.17, 0.83	0.019(3)
(N,O)5 ^[1]	4e	0.834(2)	0.2676(12)	0.4851(12)	0.17, 0.83	0.022(3)
(N,O)6 ^[1]	4e	0.942(2)	0.4534(15)	0.6614(17)	0.17, 0.83	0.033(4)
(N,O)7 ^[1]	4e	0.607(2)	0.7629(12)	1.0182(12)	0.17, 0.83	0.020(3)
O8 ^[0]	4e	0.8274(19)	0.4946(12)	0.8967(11)	1	0.017(3)
O9 ^[0]	4e	0.316(2)	0.4967(11)	0.8920(12)	1	0.018(3)
$\text{Nd}_4[\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{5+x}\text{N}_{2-x}]\text{O}_2$						
Nd1	4e	0.41267(18)	0.87817(11)	0.58093(12)	1	0.0222(3)
Nd2	4e	0.91357(18)	0.87062(11)	0.57080(11)	1	0.0240(4)
Nd3	4e	0.21946(18)	0.57302(11)	0.68554(11)	1	0.0244(4)
Nd4	4e	0.72598(18)	0.59354(11)	0.70289(11)	1	0.0251(4)
(Si,Al)1	4e	0.5988(9)	0.8064(6)	0.8736(6)	0.80, 0.20	0.0230(13)
(Si,Al)2	4e	0.9750(9)	0.3093(6)	0.6299(5)	0.80, 0.20	0.0221(13)
N1 ^[2]	4e	0.184(3)	0.2823(19)	0.6241(19)	1	0.035(5)
(N,O)2 ^[1]	4e	0.968(2)	0.2196(16)	0.7535(16)	0.10, 0.90	0.032(4)
(N,O)3 ^[1]	4e	0.521(2)	0.9491(16)	0.8256(14)	0.10, 0.90	0.026(3)
(N,O)4 ^[1]	4e	0.474(2)	0.7119(14)	0.7554(15)	0.10, 0.90	0.029(4)
(N,O)5 ^[1]	4e	0.838(2)	0.2681(16)	0.4857(13)	0.10, 0.90	0.031(4)
(N,O)6 ^[1]	4e	0.940(2)	0.4581(16)	0.6634(18)	0.10, 0.90	0.034(4)
(N,O)7 ^[1]	4e	0.606(3)	0.7672(16)	1.0189(16)	0.10, 0.90	0.034(4)
O8 ^[0]	4e	0.826(2)	0.4967(14)	0.8936(13)	1	0.021(3)
O9 ^[0]	4e	0.317(2)	0.4968(14)	0.8931(13)	1	0.024(3)

Tabelle 9.21: Atompositionen und isotrope Auslenkungsparameter von $\text{Sr}_x\text{Ho}_{4-x}[\text{Si}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{5+(x+y)}\text{N}_{2-(x+y)}]\text{O}_2$ aus der Einkristall-Strukturanalyse (Standardabweichungen in Klammern). U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij}

Atom	Wyck.	x	y	z	<i>s.o.f.</i>	U_{eq}
Ho1	4e	0.66181(7)	0.62258(5)	0.08274(5)	1	0.00914(11)
Ho2	4e	0.83363(8)	0.37881(5)	-0.06940(5)	1	0.01208(12)
(Ho,Sr)3	4e	0.52771(8)	0.41419(5)	0.31021(5)	0.915(4), 0.085(5)	0.00868(14)
(Ho,Sr)4	4e	0.02163(8)	0.40042(5)	0.28825(5)	0.886(4), 0.115(5)	0.01109(15)
(Si,Al)1	4e	0.8517(5)	0.6861(3)	0.3809(3)	0.80, 0.20	0.0083(5)
(Si,Al)2	4e	0.7278(5)	0.3117(3)	-0.3707(3)	0.80, 0.20	0.0094(5)
N1 ^[2]	4e	0.0654(15)	0.7363(10)	0.3850(11)	1	0.0158(19)
(N,O)2 ^[1]	4e	0.7269(14)	0.2283(9)	-0.2370(8)	0.07, 0.93	0.0168(17)
(N,O)3 ^[1]	4e	0.7985(14)	0.5342(10)	0.3328(9)	0.07, 0.93	0.0186(19)
(N,O)4 ^[1]	4e	0.7110(14)	0.7736(10)	0.2573(8)	0.07, 0.93	0.0184(18)
(N,O)5 ^[1]	4e	0.5709(14)	0.2681(9)	-0.5141(9)	0.07, 0.93	0.0187(18)
(N,O)6 ^[1]	4e	0.7121(15)	0.4653(10)	-0.3370(11)	0.07, 0.93	0.024(2)
(N,O)7 ^[1]	4e	0.8418(16)	0.7224(10)	0.5279(8)	0.07, 0.93	0.022(2)
O8 ^[0]	4e	0.4265(12)	0.4971(8)	0.1062(8)	1	0.0094(14)
O9 ^[0]	4e	0.9300(13)	0.5153(8)	0.1039(7)	1	0.0109(15)

Tabelle 9.22: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter (\AA^2) für $\text{Nd}_4[\text{Si}_2\text{O}_5\text{N}_2]\text{O}_2$ und $\text{Nd}_4[\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{5+x}\text{N}_{2-x}]\text{O}_2$ aus der Einkristall-Strukturanalyse (Standardabweichungen in Klammern). Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form $-2\pi^2[(ha^*)^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
$\text{Nd}_4[\text{Si}_2\text{O}_5\text{N}_2]\text{O}_2$						
Nd1	0.0151(5)	0.0137(4)	0.0196(4)	0.0007(3)	0.0069(3)	0.0002(3)
Nd2	0.0164(5)	0.0164(4)	0.0207(4)	0.0026(3)	0.0080(3)	0.0014(3)
Nd3	0.0164(6)	0.0176(4)	0.0218(4)	0.0030(3)	0.0069(4)	-0.0001(4)
Nd4	0.0179(6)	0.0183(4)	0.0234(5)	0.0053(3)	0.0087(4)	0.0029(4)
Si1	0.021(3)	0.017(2)	0.016(2)	0.0004(16)	0.0084(18)	0.0033(18)
Si2	0.022(3)	0.012(2)	0.022(2)	-0.0015(16)	0.0097(19)	-0.0042(18)
N1 ^[2]	0.022(9)	0.013(7)	0.044(9)	0.006(6)	0.004(7)	0.008(6)
(N,O)2 ^[1]	0.033(10)	0.026(7)	0.025(6)	-0.001(5)	0.016(6)	-0.002(6)
(N,O)3 ^[1]	0.018(8)	0.014(6)	0.028(7)	0.003(5)	0.004(5)	-0.006(5)
(N,O)4 ^[1]	0.020(8)	0.019(6)	0.016(5)	0.002(5)	0.002(5)	-0.005(5)
(N,O)5 ^[1]	0.025(8)	0.018(6)	0.020(6)	0.001(5)	0.005(5)	0.000(5)
(N,O)6 ^[1]	0.033(10)	0.022(7)	0.059(10)	-0.012(7)	0.033(8)	-0.015(6)
(N,O)7 ^[1]	0.024(8)	0.014(5)	0.022(6)	-0.003(5)	0.009(5)	-0.017(5)
O8 ^[0]	0.012(7)	0.021(6)	0.016(5)	0.002(4)	0.002(5)	0.006(5)
O9 ^[0]	0.024(8)	0.015(6)	0.019(6)	-0.005(4)	0.012(5)	-0.003(5)
$\text{Nd}_4[\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{5+x}\text{N}_{2-x}]\text{O}_2$						
Nd1	0.0227(7)	0.0198(6)	0.0236(6)	0.0016(4)	0.0075(5)	-0.0001(5)
Nd2	0.0245(7)	0.0222(6)	0.0251(7)	0.0025(4)	0.0083(5)	0.0006(5)
Nd3	0.0251(7)	0.0227(7)	0.0248(6)	0.0030(5)	0.0078(5)	0.0007(5)
Nd4	0.0240(7)	0.0237(7)	0.0276(7)	0.0039(5)	0.0089(5)	0.0017(5)
(Si,Al)1	0.024(3)	0.020(3)	0.025(3)	0.002(2)	0.007(2)	0.001(3)
(Si,Al)2	0.023(3)	0.022(3)	0.021(3)	0.000(2)	0.006(2)	0.002(3)
N1 ^[2]	0.032(12)	0.032(11)	0.038(11)	0.002(9)	0.009(9)	0.004(10)
(N,O)2 ^[1]	0.031(10)	0.029(9)	0.037(8)	0.003(7)	0.012(8)	-0.007(8)
(N,O)3 ^[1]	0.018(8)	0.025(8)	0.035(9)	0.002(7)	0.010(7)	0.001(7)
(N,O)4 ^[1]	0.040(10)	0.017(7)	0.027(7)	0.000(6)	0.008(7)	0.002(7)
(N,O)5 ^[1]	0.035(10)	0.036(9)	0.011(7)	-0.005(6)	-0.007(6)	-0.016(8)
(N,O)6 ^[1]	0.028(10)	0.016(8)	0.070(12)	-0.023(8)	0.031(9)	-0.003(7)
(N,O)7 ^[1]	0.043(11)	0.025(9)	0.036(9)	-0.004(7)	0.015(8)	-0.004(8)
O8 ^[0]	0.013(7)	0.020(7)	0.026(7)	-0.003(6)	0.002(6)	-0.006(6)
O9 ^[0]	0.033(9)	0.016(7)	0.021(7)	0.004(5)	0.008(6)	0.008(7)

Tabelle 9.23: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter (\AA^2) für $\text{Sr}_x\text{Ho}_{4-x}[\text{Si}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{5+(x+y)}\text{N}_{2-(x+y)}]\text{O}_2$ aus der Einkristall-Strukturanalyse (Standardabweichungen in Klammern). Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form $-2\pi^2[(\text{ha}^*)^2U_{11} + \dots 2\text{hka}^*\text{b}^*U_{12}]$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ho1	0.0106(2)	0.0055(2)	0.0118(2)	-0.00238(15)	0.00444(16)	-0.00088(16)
Ho2	0.0159(2)	0.0087(2)	0.0125(2)	-0.00426(17)	0.00604(18)	-0.00214(18)
(Ho,Sr)3	0.0107(2)	0.0052(2)	0.0104(2)	0.00221(16)	0.00396(17)	0.00026(17)
(Ho,Sr)4	0.0133(3)	0.0089(3)	0.0111(2)	0.00374(17)	0.00427(18)	0.00129(18)
(Si,Al)1	0.0120(13)	0.0056(13)	0.0080(12)	-0.0009(9)	0.0042(10)	-0.0018(10)
(Si,Al)2	0.0152(14)	0.0037(13)	0.0100(12)	-0.0015(9)	0.0053(10)	-0.0019(11)
N1 ^[2]	0.011(4)	0.010(4)	0.028(5)	-0.004(4)	0.008(4)	-0.001(3)
(N,O)2 ^[1]	0.020(4)	0.015(4)	0.013(4)	0.001(3)	0.003(3)	-0.005(3)
(N,O)3 ^[1]	0.025(5)	0.014(5)	0.020(4)	-0.004(3)	0.013(4)	-0.004(4)
(N,O)4 ^[1]	0.018(4)	0.019(5)	0.014(4)	-0.001(3)	0.000(3)	0.008(4)
(N,O)5 ^[1]	0.021(5)	0.013(4)	0.016(4)	0.005(3)	-0.002(3)	-0.006(3)
(N,O)6 ^[1]	0.023(5)	0.006(4)	0.042(6)	-0.003(4)	0.012(4)	0.002(3)
(N,O)7 ^[1]	0.040(6)	0.021(5)	0.011(4)	-0.001(3)	0.017(4)	0.014(4)
O8 ^[0]	0.009(3)	0.010(4)	0.010(3)	-0.001(3)	0.002(3)	0.002(3)
O9 ^[0]	0.019(4)	0.007(3)	0.008(3)	-0.004(3)	0.005(3)	-0.002(3)

Tabelle 9.24: Ausgewählte Atomabstände (Å) und Winkel (°) in der Struktur von Nd₄[Si₂O₅N₂]O₂ aus der Einkristall-Strukturanalyse (Standardabweichungen in Klammern)

Nd1 – O8	2.350(14)	Nd3 – O9	2.298(12)
Nd1 – O9	2.366(12)	Nd3 – (N,O)2	2.433(15)
Nd1 – O9	2.404(15)	Nd3 – (N,O)3	2.434(14)
Nd1 – (N,O)5	2.406(15)	Nd3 – (N,O)4	2.434(14)
Nd1 – (N,O)7	2.420(12)	Nd3 – (N,O)6	2.454(16)
Nd1 – (N,O)4	2.550(12)	Nd3 – (N,O)5	2.464(13)
Nd1 – (N,O)3	2.657(13)		
		Nd4 – O8	2.276(12)
Nd2 – O8	2.311(12)	Nd4 – (N,O)6	2.397(17)
Nd2 – O8	2.348(13)	Nd4 – (N,O)3	2.407(15)
Nd2 – O9	2.392(14)	Nd4 – (N,O)7	2.463(12)
Nd2 – (N,O)2	2.474(14)	Nd4 – (N,O)4	2.611(15)
Nd2 – N1	2.608(18)	Nd4 – (N,O)2	2.655(16)
Nd2 – (N,O)7	2.697(16)	Nd4 – N1	2.735(16)
Nd2 – (N,O)5	2.737(15)		
Nd2 – (N,O)6	2.881(18)		
Si1 – (N,O)4	1.630(14)	Si2 – (N,O)5	1.636(14)
Si1 – (N,O)7	1.656(13)	Si2 – (N,O)6	1.655(17)
Si1 – N1	1.69(2)	Si2 – (N,O)2	1.685(15)
Si1 – (N,O)3	1.690(15)	Si2 – N1	1.70(2)
(N,O)4 – Si1 – (N,O)7	113.8(7)	(N,O)5 – Si2 – (N,O)6	110.7(9)
(N,O)4 – Si1 – N1	103.4(8)	(N,O)5 – Si2 – (N,O)2	114.9(8)
(N,O)7 – Si1 – N1	104.2(9)	(N,O)6 – Si2 – (N,O)2	108.5(8)
(N,O)4 – Si1 – (N,O)3	107.1(7)	(N,O)5 – Si2 – N1	105.5(9)
(N,O)7 – Si1 – (N,O)3	115.0(7)	(N,O)6 – Si2 – N1	114.2(8)
N1 – Si1 – (N,O)3	112.8(8)	(N,O)2 – Si2 – N1	103.0(8)
Si1 – N1 – Si2	160.6(11)		

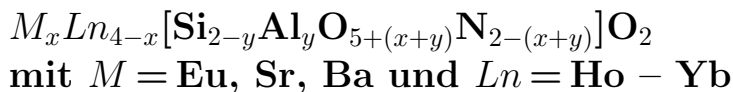
Tabelle 9.25: Ausgewählte Atomabstände (Å) und Winkel (°) in der Struktur von $\text{Nd}_4[\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{5+x}\text{N}_{2-x}]\text{O}_2$ aus der Einkristall-Strukturanalyse (Standardabweichungen in Klammern)

Nd1 – O8	2.361(15)	Nd3 – O9	2.305(14)
Nd1 – O9	2.366(15)	Nd3 – (N,O)4	2.394(18)
Nd1 – O9	2.403(16)	Nd3 – (N,O)2	2.404(16)
Nd1 – (N,O)5	2.418(16)	Nd3 – (N,O)6	2.449(17)
Nd1 – (N,O)7	2.435(18)	Nd3 – (N,O)3	2.466(16)
Nd1 – (N,O)4	2.547(15)	Nd3 – (N,O)5	2.471(15)
Nd1 – (N,O)3	2.653(15)		
		Nd4 – O8	2.237(15)
Nd2 – O8	2.325(14)	Nd4 – (N,O)6	2.372(15)
Nd2 – O8	2.361(16)	Nd4 – (N,O)3	2.414(16)
Nd2 – O9	2.398(17)	Nd4 – (N,O)7	2.435(16)
Nd2 – (N,O)2	2.451(17)	Nd4 – (N,O)4	2.575(17)
Nd2 – N1	2.60(2)	Nd4 – (N,O)2	2.645(18)
Nd2 – (N,O)5	2.693(19)	Nd4 – N1	2.70(2)
Nd2 – (N,O)7	2.711(19)		
Nd2 – (N,O)6	2.917(19)		
Si1 – (N,O)7	1.643(17)	Si2 – (N,O)5	1.646(15)
Si1 – (N,O)3	1.663(17)	Si2 – (N,O)6	1.680(16)
Si1 – (N,O)4	1.675(17)	Si2 – N1	1.69(2)
Si1 – N1	1.72(2)	Si2 – (N,O)2	1.689(17)
(N,O)7 – (Si,Al)1 – (N,O)3	115.7(8)	(N,O)5 – (Si,Al)2 – (N,O)6	111.6(10)
(N,O)7 – (Si,Al)1 – (N,O)4	115.1(9)	(N,O)5 – (Si,Al)2 – N1	103.5(10)
(N,O)3 – (Si,Al)1 – (N,O)4	104.9(8)	(N,O)6 – (Si,Al)2 – N1	114.0(10)
(N,O)7 – (Si,Al)1 – N1	104.4(10)	(N,O)5 – (Si,Al)2 – (N,O)2	116.1(9)
(N,O)3 – (Si,Al)1 – N1	113.2(10)	(N,O)6 – (Si,Al)2 – (N,O)2	107.9(9)
(N,O)4 – (Si,Al)1 – N1	103.1(10)	N1 – (Si,Al)2 – (N,O)2	103.7(10)
(Si,Al)2 – N1 – (Si,Al)1	161.2(14)		

Tabelle 9.26: Ausgewählte Atomabstände (Å) und Winkel (°) in der Struktur von $\text{Sr}_x\text{Ho}_{4-x}[\text{Si}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{5+(x+y)}\text{N}_{2-(x+y)}]\text{O}_2$ aus der Einkristall-Strukturanalyse (Standardabweichungen in Klammern)

Ho1 – (N,O)5	2.256(9)	Ho3 – (N,O)4	2.252(9)
Ho1 – O9	2.263(9)	Ho3 – O8	2.256(8)
Ho1 – O8	2.296(9)	Ho3 – (N,O)2	2.300(9)
Ho1 – O8	2.300(8)	Ho3 – (N,O)6	2.309(10)
Ho1 – (N,O)7	2.323(9)	Ho3 – (N,O)3	2.346(10)
Ho1 – (N,O)4	2.398(9)	Ho3 – (N,O)5	2.379(9)
Ho1 – (N,O)3	2.716(10)		
		Ho4 – O9	2.233(8)
Ho2 – O9	2.242(9)	Ho4 – (N,O)7	2.302(9)
Ho2 – O9	2.276(8)	Ho4 – (N,O)6	2.365(11)
Ho2 – O8	2.279(8)	Ho4 – (N,O)3	2.367(10)
Ho2 – (N,O)2	2.334(9)	Ho4 – N1	2.466(12)
Ho2 – N1	2.403(11)	Ho4 – (N,O)2	2.541(10)
Ho2 – (N,O)5	2.738(11)	Ho4 – (N,O)4	2.605(11)
Ho2 – (N,O)7	2.859(12)		
Ho2 – (N,O)6	2.878(11)		
(Si,Al)1 – (N,O)7	1.666(8)	(Si,Al)2 – (N,O)6	1.663(11)
(Si,Al)1 – (N,O)4	1.674(9)	(Si,Al)2 – (N,O)5	1.669(9)
(Si,Al)1 – (N,O)3	1.681(11)	(Si,Al)2 – (N,O)2	1.696(9)
(Si,Al)1 – N1	1.687(11)	(Si,Al)2 – N1	1.701(11)
(N,O)7 – (Si,Al)1 – (N,O)4	114.8(5)	(N,O)6 – (Si,Al)2 – (N,O)5	112.9(5)
(N,O)7 – (Si,Al)1 – (N,O)3	115.4(5)	(N,O)6 – (Si,Al)2 – (N,O)2	106.8(5)
(N,O)4 – (Si,Al)1 – (N,O)3	104.4(5)	(N,O)5 – (Si,Al)2 – (N,O)2	116.6(5)
(N,O)7 – (Si,Al)1 – N1	105.0(6)	(N,O)6 – (Si,Al)2 – N1	116.3(5)
(N,O)4 – (Si,Al)1 – N1	101.2(6)	(N,O)5 – (Si,Al)2 – N1	102.7(5)
(N,O)3 – (Si,Al)1 – N1	115.4(5)	(N,O)2 – (Si,Al)2 – N1	101.4(6)
(Si,Al)1 – N1 – (Si,Al)2	144.1(7)		

9.2.5 Röntgen-Pulverdiffraktometrie an



An Proben von $M_xLn_{4-x}[\text{Si}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{5+(x+y)}\text{N}_{2-(x+y)}]\text{O}_2$ mit $M = \text{Eu, Sr, „Ba“}$ und $Ln = \text{Ho} - \text{Yb}$ konnten röntgenpulverdiffraktometrische Messungen vorgenommen werden. An den erhaltenen Datensätzen wurden mit dem Programm GSAS [58] *Le-Bail*-Profilanpassungen zur Extraktion der verfeinerten Zellparameter durchgeführt. Die Messungen erfolgten alle mit einem Stoe StadiP Pulverdiffraktometer (Germanium-Monochromator, Mo-K α -Strahlung) bei Raumtemperatur und die Proben waren in Glaskapillaren abgefüllt. Der Messbereich betrug jeweils $3^\circ < 2\theta < 60^\circ$. Der Untergrund wurde für die Anpassungen fixiert. Betrachtet man die Änderungen der erhaltenen Zellparameter (Tabelle 9.27 auf der nächsten Seite) von Ho \rightarrow Yb, so kann jeweils in den Spalten der Tabelle von oben nach unten die Lanthanoidenkontraktion nachvollzogen werden, d.h. die Zellvolumina nehmen ab. Vergleich man die Zellparameter der Verbindungen mit gleichem Lanthanoid, so stellt man fest, dass die Elementarzellen der jeweiligen Eu- und Sr-Verbindungen annähernd gleich sind, die vermeintlichen Ba-Verbindungen im Verhältnis dazu die kleinsten Elementarzellen aufweisen. Dies widerspricht der Tatsache, dass Ba²⁺ größer ist als Eu²⁺ und Sr²⁺ (Ionenradien nach Shannon [203] in Å z.B. bei CN = 8: Eu²⁺: 1.25, Sr²⁺: 1.26, Ba²⁺: 1.42). Eine plausible Erklärung für dieses Verhalten ist, dass Ba²⁺ aufgrund seiner Größe in dieser Verbindungsklasse nicht in die Kavitäten des anionischen Netzwerkes eingebaut wird. Dies konnte anhand von Ba_xYb_{4-x}[Si_{2-y}Al_yO_{5+(x+y)}N_{2-(x+y)}]₂O mit Hilfe von Mikrosonden- und EDX-Analytik belegt werden. Auch bei Nd₄[Si_{2-x}Al_xO_{5+x}N_{2-x}]₂O konnte, trotz des erheblichen Ausmaßes von Ba in der Reaktionsmischung kein Einbau von Ba in die Verbindung nachgewiesen werden. Die Analyse der Gitterparameter von Ba_xLn_{4-x}[Si_{2-y}Al_yO_{5+(x+y)}N_{2-(x+y)}]₂O mit Ln = Ho - Yb unterstreicht diese Ergebnisse. Es handelt sich also bei den vermeintlichen Ba-Verbindungen vielmehr um die Verbindungen Ln₄[Si_{2-y}Al_yO_{5+y}N_{2-y}]₂O mit Ln = Ho - Yb. Der Einbau von Eu und Sr in den Strukturtyp konnte mit Hilfe der EDX-Analytik nachgewiesen werden und spiegelt sich auch in den aufgeweiteten Gitterparametern im Vergleich zu Ln₄[Si_{2-y}Al_yO_{5+y}N_{2-y}]₂O wider.

Tabelle 9.27: Zellparameter (\AA , $^\circ$) und Zellvolumina (\AA^3) von $M_xLn_{4-x}[\text{Si}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{5+(x+y)}\text{N}_{2-(x+y)}]\text{O}_2$ mit $M = \text{Eu, Sr, „Ba“}$ und $Ln = \text{Ho–Yb}$ aus den *Le-Bail*-Anpassungen der Röntgenpulverdaten

	Eu	Sr	„Ba“
Ho	$a = 7.5291(5)$	$a = 7.5553(4)$	$a = 7.5100(6)$
	$b = 10.4291(6)$	$b = 10.4481(4)$	$b = 10.4167(9)$
	$c = 10.8463(8)$	$c = 10.8235(5)$	$c = 10.878(1)$
	$\beta = 109.609(4)$	$\beta = 109.763(3)$	$\beta = 109.972(7)$
	$V = 802.28(9)$	$V = 804.07(6)$	$V = 799.8(2)$
Er	$a = 7.5035(7)$	$a = 7.4921(7)$	$a = 7.4350(5)$
	$b = 10.410(1)$	$b = 10.4120(9)$	$b = 10.370(1)$
	$c = 10.808(1)$	$c = 10.885(2)$	$c = 10.9153(8)$
	$\beta = 109.728(6)$	$\beta = 109.826(8)$	$\beta = 109.787(4)$
	$V = 794.7(2)$	$V = 798.8(2)$	$V = 791.9(1)$
Tm	$a = 7.444(2)$	$a = 7.4681(6)$	$a = 7.4112(9)$
	$b = 10.332(2)$	$b = 10.3771(9)$	$b = 10.356(1)$
	$c = 10.906(2)$	$c = 10.874(1)$	$c = 10.9292(8)$
	$\beta = 109.42(2)$	$\beta = 109.726(6)$	$\beta = 109.509(6)$
	$V = 791.0(3)$	$V = 793.3(2)$	$V = 790.7(2)$
Yb	$a = 7.399(1)$	$a = 7.3586(6)$	$a = 7.3149(6)$
	$b = 10.397(2)$	$b = 10.4403(8)$	$b = 10.3629(7)$
	$c = 10.923(1)$	$c = 10.9503(6)$	$c = 10.8967(6)$
	$\beta = 109.574(9)$	$\beta = 109.820(4)$	$\beta = 109.254(4)$
	$V = 791.7(2)$	$V = 791.4(1)$	$V = 779.80(9)$

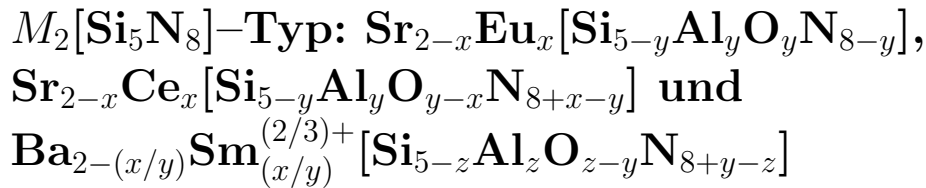
9.2.6 Bestimmung der Härte

An einer Probe von $\text{Yb}_4[\text{Si}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{5+y}\text{N}_{2-y}]\text{O}_2$, wurden nach den Elementaranalysen und Entfernen der Kohlenstoffschicht die mechanische Härte bestimmt. Da die Einbettmasse bei sehr harten Proben eine große Rolle spielt, traten relativ große Fehler bei der Messung auf. Da bei der hier untersuchten Verbindung monokline Symmetrie vorliegt, kann zusätzlich von einer Anisotropie der Härte ausgegangen werden. Trotzdem kann den Messungen entnommen werden, dass $\text{Yb}_4[\text{Si}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{5+y}\text{N}_{2-y}]\text{O}_2$ eine wesentlich geringere Härte aufweist als z.B. $\text{BaYb}[\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{7-x}]$. Dies entspricht den Erwartungen, denn eine Verbindung mit weniger vernetzter (Si,Al)/(O,N)-Teilstruktur wie die J-Phase sollte weniger mechanische Festigkeit zeigen als eine Verbindung mit sehr hoch vernetzter Struktur wie die des $\text{BaYb}[\text{Si}_4\text{N}_7]$ -Typs. Die Messergebnisse und die Vergleichswerte von $\text{BaYb}[\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{7-x}]$ können Tabelle 9.28 entnommen werden.

Tabelle 9.28: Ergebnisse der Härtebestimmung an $\text{Yb}_4[\text{Si}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{5+y}\text{N}_{2-y}]\text{O}_2$ (Probe 1) und zum Vergleich $\text{BaYb}[\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{7-x}]$ (Probe 2). Es wurde jeweils vier Messungen pro Probe durchgeführt.

Verbindung	Eindruckhärte / GPa	Eindruckmodul / GPa	äquivalente Härte nach Vickers / kp/mm^2
Probe 1	9.56 ± 0.52	69.76 ± 3.9	904.1 ± 50
Probe 2	17.79 ± 1.5	109.7 ± 8.7	1682.0 ± 141

9.3 Kationen- und Anionen-Substitution im



9.3.1 Einführung und Substitutionsverwandtschaft

Die Strukturen der isotypen Verbindungen $M_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$ mit $M = \text{Eu}, \text{Sr}, \text{Ba}$ wurden bereits vor einiger Zeit in unserer Arbeitsgruppe von *Schlieper* [75] und *Huppertz* [98] aufgeklärt. Diese Verbindungen erwiesen sich als besonders geeignet zur Darstellung effizienter Leuchtstoffe, wobei vornehmlich die Verbindungen $M_2[\text{Si}_2\text{N}_5]:\text{Eu}^{2+}$ mit $M = \text{Sr}, \text{Ba}$ und die Substitutionsreihe $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x[\text{Si}_2\text{N}_5]$ besondere Beachtung fand. Eingehende Studien über die optischen und magnetischen Eigenschaften dieser Verbindungen finden sich in der Dissertation von *Höppe* [136]. Weiterhin wurden auch die Sialone $M_2\text{Si}_{5-x}\text{Al}_x(\text{N}^{[2]})_{4-x}(\text{O}^{[2]})_x(\text{N}^{[3]})_4$ für die Verwendung in *all-nitride phosphor-converted white* LEDs diskutiert [47].

Bei der Herstellung von Substanzen für optischen Anwendungen ist neben der thermischen und chemischen Stabilität und der guten Quantenausbeute auch die genaue Lage der Absorptions- und Emissionsbanden bedeutend. Diese lässt sich vornehmlich über die Umgebung im kristallinen Festkörper der für die optischen Eigenschaften verantwortlichen Kationen steuern. Hierbei ist nicht nur die Position, sondern auch die Art der umgebenden Anionen ausschlaggebend. Kristallstruktur und chemische Natur der nächsten Nachbarn des Kations (Aktivator) bedingen über das Kristallfeld direkt dessen elektronischen Zustand (z.B. Aufspaltung der $4d$ -Niveaus bei Ce^{3+}). Aus diesem Grund war es interessant, die Möglichkeiten des Austauschs von Si gegen Al als Tetraederzentrum und somit auch des Einbaus von Sauerstoff im $M_2[\text{Si}_2\text{N}_5]$ -Strukturtyp ($M = \text{Eu}, \text{Sr}, \text{Ba}$) zu untersuchen. Weiterhin war interessant zu klären, ob der Platz für zweiwertige Kationen ($\text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$) auch partiell durch dreiwertige Kationen besetzt werden kann. Dies wäre für eine Dotierung mit z.B. Ce^{3+} interessant.

Die Verbindungen $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x[\text{Si}_{5-y}\text{Al}_y\text{O}_y\text{N}_{8-y}], \text{Sr}_{2-x}\text{Ce}_x[\text{Si}_{5-y}\text{Al}_y\text{O}_{y-x}\text{N}_{8+x-y}]$ und $\text{Ba}_{2-(x/y)}\text{Sm}_{(x/y)}^{(2/3)+}[\text{Si}_{5-z}\text{Al}_z\text{O}_{z-y}\text{N}_{8+y-z}]$ zeigen, dass im $M_2[\text{Si}_2\text{N}_5]$ -Strukturtyp nicht nur Kationen-, sondern auch Si, Al- und N, O-Substitution möglich ist. Die erhaltenen Verbindungen kristallisieren isotyp zu $M_2[\text{Si}_2\text{N}_5]$ mit $M = \text{Eu}, \text{Sr}, \text{Ba}$. Es konnten in einem Fall Überstrukturreflexe detektiert werden, die zu einer Verdoppelung der b -Achse führten. Auf Einzelheiten der Einkristall-Strukturanalysen wird in Abschnitt 9.3.4 auf Seite 230 eingegangen.

9.3.2 Synthese

Die Synthesen von $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x[\text{Si}_{5-y}\text{Al}_y\text{O}_y\text{N}_{8-y}]$, $\text{Sr}_{2-x}\text{Ce}_x[\text{Si}_{5-y}\text{Al}_y\text{O}_{y-x}\text{N}_{8+x-y}]$ und von $\text{Ba}_{2-(x/y)}\text{Sm}_{(x/y)}^{(2/3)+}[\text{Si}_{5-z}\text{Al}_z\text{O}_{z-y}\text{N}_{8+y-z}]$ erfolgten im Hochfrequenzofen. Folgende Ausgangsstoffe wurden jeweils in einer Glove-Box (Argon-Atmosphäre) eingewogen und in einen Wolfram-Tiegel gefüllt: für $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x[\text{Si}_{5-y}\text{Al}_y\text{O}_y\text{N}_{8-y}]$: Sr (60 mg / 0.7 mmol, ABCR, 99.95 %, Dendriten), SrCO_3 (100 mg / 0.7 mmol, Merck, p.a.), Eu (110 mg / 0.7 mmol, ABCR, 99.9 %, Dendriten), $\text{Si}(\text{NH})_2$ (80 mg / 1.4 mmol), AlN (50 mg / 1.2 mmol); für $\text{Sr}_{2-x}\text{Ce}_x[\text{Si}_{5-y}\text{Al}_y\text{O}_{y-x}\text{N}_{8+x-y}]$: Sr (205 mg / 2.3 mmol, ABCR, 99.95 %, Dendriten), SrCO_3 (100 mg / 0.7 mmol, Merck, p.a.), Ce (100 mg / 0.7 mmol, Chempur, 99.9 %, Späne), $\text{Si}(\text{NH})_2$ (80 mg / 1.4 mmol), AlN (90 mg / 2.2 mmol); für $\text{Ba}_{2-(x/y)}\text{Sm}_{(x/y)}^{(2/3)+}[\text{Si}_{5-z}\text{Al}_z\text{O}_{z-y}\text{N}_{8+y-z}]$: Ba (205 mg / 1.5 mmol, ABCR, 99.9 %, Dendriten), BaCO_3 (205 mg / 1.0 mmol, Merck, p.a.), Sm (100 mg / 0.7 mmol, Chempur, 99.9 %, Späne), $\text{Si}(\text{NH})_2$ (100 mg / 1.8 mmol), AlN (50 mg / 1.2 mmol). Nach der Einwaage in der Glove-Box wurden die Tiegel in das Reaktorsystem des HF-Ofens überführt und genau zentriert. Die Synthesen erfolgten unter dynamischer N_2 -Atmosphäre (d.h. N_2 wurde automatisch bei Bedarf während der Reaktion nachgeführt). Die Gemenge wurden im jeweiligen Wolfram-Tiegel folgenden Erwärmungsprogrammen unterzogen. Für $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x[\text{Si}_{5-y}\text{Al}_y\text{O}_y\text{N}_{8-y}]$ wurde in 2 h auf 1250 °C und weiter in 2 h auf 1450 °C und in 1 h auf 1850 °C (30 min Haltephase) erwärmt. Dann wurde langsam innerhalb von 42 h auf 1150 °C abgekühlt und daraufhin der Ofen ausgeschaltet. Für $\text{Sr}_{2-x}\text{Ce}_x[\text{Si}_{5-y}\text{Al}_y\text{O}_{y-x}\text{N}_{8+x-y}]$ wurde in 1 h auf 1450 °C und weiter in 2 h auf 1850 °C (30 min Haltephase) erwärmt. Dann wurde langsam innerhalb von 66 h auf 1150 °C abgekühlt und dann der Ofen ausgeschaltet. Für $\text{Ba}_{2-(x/y)}\text{Sm}_{(x/y)}^{(2/3)+}[\text{Si}_{5-z}\text{Al}_z\text{O}_{z-y}\text{N}_{8+y-z}]$ wurde in 30 min auf 1600 °C und weiter in 1 h auf 1850 °C (1 h Haltephase) erwärmt. Dann wurde langsam innerhalb von 80 h auf 1150 °C abgekühlt und danach der Ofen ausgeschaltet. Durch das Abschalten des Ofens wurden die Proben in ca. 1 h auf Raumtemperatur abgeschreckt.

Die Produkte der Reaktionen waren in allen drei Fällen inhomogene Gemenge, die zu einem großen Teil aus glasartig erstarrten Schmelzen bestanden. Dies konnte auch im Pulverdiffraktogramm anhand hoher Untergründe und sogenannter amorpher Halos bestätigt werden. Phasenreine Produkte konnten weder durch Syntheseoptimierung noch durch Aussortieren erhalten werden. Es konnten jedoch Einkristalle für Röntgenstruktur- und Mikrosonden-Analysen, bzw. EDX-Analysen gewonnen werden. Dies untermauert den Eindruck, dass bei der Sialonsynthese entweder auf die Herstellung größerer Einkristalle (Kristalle bis ca. 200 μm , Darstellung im Hochfrequenzofen) oder phasenreiner Proben (Pulver, Darstellung durch Heißpressen) abgezielt werden kann. Um phasenreine Proben von Sialonen aus Synthesen im Hochfrequenzofen zu erhalten ist stets das Aussortieren von Einkristallen nötig. Dies gelingt nur, wenn der Anteil amorpher erstarrter Schmelzen am Produkt nicht zu hoch ist, da die Kristalle dort eingeschlossen werden und dann nicht mehr in größerer Stückzahl gewonnen werden können. Bei der Darstellung von $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x[\text{Si}_{5-y}\text{Al}_y\text{O}_y\text{N}_{8-y}]$ fielen stets neben einer großen Menge gelber erstarrter Schmelze zwei Typen von stabförmigen

Kristallen an, die sich in ihrer Farbe unterschieden. Es traten gelbe Kristalle auf, die sehr klein und in Längsrichtung miteinander verwachsen waren. Diese Kristalle konnten nicht zur Einkristall-Strukturanalyse herangezogen werden, da sie sich als zu klein für eine Messung erwiesen. Allerdings konnte in einem Fall eine Elementarzelle zu $a = 5.6689(2) \text{ \AA}$, $b = 7.0839(3) \text{ \AA}$, $c = 9.7421(3) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ bestimmt werden, was den Werten der Zellparameter von $M_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$ ähnelt. Zusätzlich kamen orangefarbene Kristalle vor, die stets etwas größer und nicht verwachsen waren. Diese Kristalle konnten eingehender untersucht werden. Im Fall von $\text{Sr}_{2-x}\text{Ce}_x[\text{Si}_{5-y}\text{Al}_y\text{O}_{y-x}\text{N}_{8+x-y}]$ und $\text{Ba}_{2-(x/y)}\text{Sm}_{(x/y)}^{(2/3)+}[\text{Si}_{5-z}\text{Al}_z\text{O}_{z-y}\text{N}_{8+y-z}]$ fielen nur die untersuchten und im Folgenden diskutierten Phasen kristallin an und die Kristalle hatten jeweils die gleiche Farbe. $\text{Sr}_{2-x}\text{Ce}_x[\text{Si}_{5-y}\text{Al}_y\text{O}_{y-x}\text{N}_{8+x-y}]$ war hellgelb, $\text{Ba}_{2-(x/y)}\text{Sm}_{(x/y)}^{(2/3)+}[\text{Si}_{5-z}\text{Al}_z\text{O}_{z-y}\text{N}_{8+y-z}]$ dagegen sehr leicht braun. Der Rest der Produkte bestand jeweils aus glasartig erstarrten Schmelzen, die in beiden Fällen zumeist gelborange bis bräunlich gefärbt waren.

9.3.3 Mikrosonden-Analytik (EPMA) und energiedispersive Röntgenmikroanalytik (EDX)

Die bereits in Abschnitt 3.5.2 auf Seite 43 beschriebene Messstrategie für Mikrosondenuntersuchungen an komplexen Verbindungen wurde für $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x[\text{Si}_{5-y}\text{Al}_y\text{O}_y\text{N}_{8-y}]$, $\text{Sr}_{2-x}\text{Ce}_x[\text{Si}_{5-y}\text{Al}_y\text{O}_{y-x}\text{N}_{8+x-y}]$ und $\text{Ba}_{2-(x/y)}\text{Sm}_{(x/y)}^{(2/3)+}[\text{Si}_{5-z}\text{Al}_z\text{O}_{z-y}\text{N}_{8+y-z}]$ herangezogen. Allerdings traten bei den Messungen zusätzliche Schwierigkeiten auf, da die Anwesenheit von Erdalkalimetallen zu Problemen bei der Bestimmung des Untergrundes für O führte. Dadurch wurde der Wert für O tendenziell zu hoch bestimmt. Generell wird eine EPMA-Messung umso problematischer, je mehr Elemente gleichzeitig in einer Verbindung vorhanden sind und gleichzeitig in einem Messprogramm untersucht werden sollen. Bei zahlreichen Proben mit vielen verschiedenen Elementen bei knapper Messzeit bedurfte es einer genauen Abwägung der Messstrategie. Nötigenfalls wurde zugunsten einer besseren Statistik (durch Messung einer größeren Anzahl von Messpunkten) auf die Erstellung vieler einzelner Messprogramme verzichtet, denn so konnten auch die Nächte für automatisch ablaufende Messungen genutzt werden. Dadurch traten aber häufiger Probleme bei der Untergrundbestimmung auf, die sich gerade bei den leichteren Elementen stärker bemerkbar machten.

Bei Verwendung der in Tabelle 9.29 genannten Parameter konnten die Messungen jedoch mit befriedigenden Fehlerbereichen durchgeführt werden. Die quantitativen Analysen (Tabelle 9.30 auf der nächsten Seite) führten zu den folgenden Summenformeln, die in die Einkristall-Strukturrechnungen implementiert wurden: $\text{Sr}_{0.8}\text{Eu}_{1.2}[\text{Si}_{3.7}\text{Al}_{1.3}\text{O}_{1.3}\text{N}_{6.7}]$, $\text{Sr}_{1.7}\text{Ce}_{0.3}[\text{Si}_{3.8}\text{Al}_{1.2}\text{O}_{0.9}\text{N}_{7.1}]$ und $\text{Ba}_{1.9}\text{Sm}_{0.1}[\text{Si}_{3.6}\text{Al}_{1.4}\text{O}_{1.3}\text{N}_{6.7}]$. Aufgrund der verhältnismäßig geringen Standardabweichungen der Mittelwerte wird angenommen, dass in den gemessenen Kristallen keine nennenswerten Inhomogenitäten vorliegen. Beim Runden der Werte wurde Elektroneutralität der Verbindungen vorausgesetzt. Da im Falle von Sm nicht bestimmt werden konnte, ob Sm^{2+} oder Sm^{3+} vorlag, wurde hier aus Gründen der Vereinfachung Sm^{2+} angenommen. Für magnetische Messungen konnten keine ausreichenden Probenmengen gewonnen werden. Die leicht braune Färbung der Verbindung $\text{Ba}_{2-(x/y)}\text{Sm}_{(x/y)}^{(2/3)+}[\text{Si}_{5-z}\text{Al}_z\text{O}_{z-y}\text{N}_{8+y-z}]$ könnte auf Sm^{3+} bzw. eine Mischung von Sm^{2+} und Sm^{3+} hinweisen.

Tabelle 9.29: Parameter der EPMA-Analysen von $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x[\text{Si}_{5-y}\text{Al}_y\text{O}_y\text{N}_{8-y}]$, $\text{Sr}_{2-x}\text{Ce}_x[\text{Si}_{5-y}\text{Al}_y\text{O}_{y-x}\text{N}_{8+x-y}]$ und $\text{Ba}_{2-(x/y)}\text{Sm}_{(x/y)}^{(2/3)+}[\text{Si}_{5-z}\text{Al}_z\text{O}_{z-y}\text{N}_{8+y-z}]$

Element, Röntgenlinie	Standard	Spektrometer- kristall	Messzeit (Peak) / sek	Messzeit (Untergrund) / sek
Sr, $L\alpha$	SrTiO_3	PETH	30	15+15
Ba, $L\alpha$	BaSO_4	PETH	30	15 + 15
Ce, $L\alpha$	$\text{Ce}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$	PET	90	45+45
Sm, $L\alpha$	SmPO_4	PET	60	45 + 45
Eu, $L\alpha$	EuPO_4	LIFH	40	20
Si, $K\alpha$	$\text{Ce}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$	TAP	90	90
Al, $K\alpha$	Al_2O_3	TAP	60	60
N, $K\alpha$	$\text{Ce}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$	LDE1	120	60+60
O, $K\alpha$	Albite	LDE1	40	20+20

Tabelle 9.30: Quantitative Ergebnisse der Mikrosonden-Analysen von $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x[\text{Si}_{5-y}\text{Al}_y\text{O}_y\text{N}_{8-y}]$, $\text{Sr}_{2-x}\text{Ce}_x[\text{Si}_{5-y}\text{Al}_y\text{O}_{y-x}\text{N}_{8+x-y}]$ und $\text{Ba}_{2-(x/y)}\text{Sm}_{(x/y)}^{(2/3)+}[\text{Si}_{5-z}\text{Al}_z\text{O}_{z-y}\text{N}_{8+y-z}]$. *An Kristall 1 (K 1) von $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x[\text{Si}_{5-y}\text{Al}_y\text{O}_y\text{N}_{8-y}]$ wurden nur EDX-Analysen durchgeführt. Die Werte sind dabei wesentlich ungenauer als bei den EPMA-Analysen. Für die Kristallstrukturrechnung wurden daher die Werte von Kristall 2 (K 2) übernommen.

$\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x[\text{Si}_{5-y}\text{Al}_y\text{O}_y\text{N}_{8-y}]$ K1 (EDX-Messung)*		Sr	Eu	Si	Al	O	N	Summe
Gew.-%		16.68	30.04	19.44	6.48	10.56	16.80	100
Atomverh.		6.22	5.99	21.77	7.55	20.76	37.71	
Stöchiom. Formel		1	1	3.6	1.2	3.4	6.2	
$\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x[\text{Si}_{5-y}\text{Al}_y\text{O}_y\text{N}_{8-y}]$ K2 (15 Messpunkte)		Sr	Eu	Si	Al	O	N	Summe
Gew.-%	Mittelwert	14.12	35.45	20.25	6.89	4.42	18.72	99.85
	σ	0.07	0.25	0.06	0.10	0.04	0.16	0.26
Atomverh.	Mittelwert	5.40	7.82	24.16	8.56	9.26	44.79	
	σ	0.04	0.05	0.13	0.13	0.08	0.24	
Stöchiom. Formel		0.8	1.2	3.7	1.3	1.4	6.9	
gerundet für EK-Rechnung		0.8	1.2	3.7	1.3	1.3	6.7	
$\text{Sr}_{2-x}\text{Ce}_x[\text{Si}_{5-y}\text{Al}_y\text{O}_{y-x}\text{N}_{8+x-y}]$ (2 Messpunkte)		Sr	Ce	Si	Al	O	N	Summe
Gew.-%	Mittelwert	33.94	7.44	24.61	8.71	4.91	22.14	101.74
	σ	0.54	0.07	0.04	0.09	0.03	0.02	0.48
Atomverh.	Mittelwert	10.98	1.51	24.84	9.15	8.71	44.82	
	σ	0.17	0.01	0.05	0.11	0.04	0.07	
Stöchiom. Formel		1.7	0.3	3.9	1.4	1.4	7.2	
gerundet für EK-Rechnung		1.7	0.3	3.8	1.2	0.9	7.1	
$\text{Ba}_{2-(x/y)}\text{Sm}_{(x/y)}^{(2/3)+}[\text{Si}_{5-z}\text{Al}_z\text{O}_{z-y}\text{N}_{8+y-z}]$ (15 Messpunkte)		Ba	Sm	Si	Al	O	N	Summe
Gew.-%	Mittelwert	48.40	2.88	19.21	7.08	5.18	17.07	99.83
	σ	0.70	0.16	0.29	0.55	1.13	1.09	0.97
Atomverh.	Mittelwert	12.32	0.67	23.90	9.18	11.34	42.59	
	σ	0.27	0.03	0.25	0.73	2.50	2.32	
Stöchiom. Formel		1.90	0.10	3.7	1.4	1.7	6.6	
gerundet für EK-Rechnung		1.90	0.10	3.6	1.4	1.3	6.7	

9.3.4 Einkristall-Strukturanalysen

Von zwei Kristallen von $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x[\text{Si}_{5-y}\text{Al}_y\text{O}_y\text{N}_{8-y}]$ (Kristall 1 und Kristall 2) und je einem von $\text{Sr}_{2-x}\text{Ce}_x[\text{Si}_{5-y}\text{Al}_y\text{O}_{y-x}\text{N}_{8+x-y}]$ und $\text{Ba}_{2-(x/y)}\text{Sm}_{(x/y)}^{(2/3)+}[\text{Si}_{5-z}\text{Al}_z\text{O}_{z-y}\text{N}_{8+y-z}]$ wurden Einkristall-Strukturanalysen durchgeführt. Nach den Messungen am Einkristalldiffraktometer wurden Kristall 2 von $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x[\text{Si}_{5-y}\text{Al}_y\text{O}_y\text{N}_{8-y}]$ und die Kristalle von $\text{Sr}_{2-x}\text{Ce}_x[\text{Si}_{5-y}\text{Al}_y\text{O}_{y-x}\text{N}_{8+x-y}]$ und $\text{Ba}_{2-(x/y)}\text{Sm}_{(x/y)}^{(2/3)+}[\text{Si}_{5-z}\text{Al}_z\text{O}_{z-y}\text{N}_{8+y-z}]$ für Mikrosonden-Analytik präpariert. Diese drei Kristalle ließen sich analog zum von *Schlieper* [53] vorgeschlagenen und von *Huppertz* [99] und *Höppe* [136] bestätigten Strukturmodell verfeinern. Die Strukturösungen erfolgten mit Direkten Methoden mit Hilfe des Programmes SHELXS [60]. Die Verfeinerungen erfolgten mit SHELXL [61] und gelangen mit anisotropen thermischen Auslenkungsparametern für alle Atome. Alle Kristalle wurden in der azentrischen Raumgruppe $Pmn2_1$ (Nr. 31) als Inversionszwillinge verfeinert.

Kristall 1 von $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x[\text{Si}_{5-y}\text{Al}_y\text{O}_y\text{N}_{8-y}]$ zeigte Überstrukturreflexe, die zu einer Verdoppelung der b -Achse im Vergleich zu $M_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$ führten. Die Zellparameter der Überstrukturzelle konnten zu $a = 5.7825(6)$ Å, $b = 13.421(1)$ Å, $c = 9.5391(7)$ Å und $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ bestimmt werden (unkonventionelle Aufstellung für eine Achsenbenennung analog zu $M_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$). Da die Überstrukturreflexe jedoch nur sehr schwach auftraten (nur ca. 160 von 4890 Überstrukturreflexen konnten mit $[I > 2\sigma(I)]$ als beobachtet eingestuft werden, der stärkste Überstrukturreflex zeigte eine Intensität von 220 Counts, der stärkste Reflex des Datensatzes 10000 Counts), konnte keine stabile Verfeinerung in der Überzelle durchgeführt werden. Die Zelle wurde mit der Matrix $(1\ 0\ 0, 0\ 1/2\ 0, 0\ 0\ 1)$ transformiert und dann eine Verfeinerung der Struktur in der kleineren Zelle analog zu $M_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$ durchgeführt. Es wird angenommen, dass die Überstrukturreflexe von einer Ordnung von Si und Al herrühren könnten.

Bei allen Kristallstrukturen wurde für die Verfeinerung der Leichtatome O, N ein Besetzungsmodell gewählt, das sich an *Paulings* Regeln orientiert [139]. Dies führte zur Besetzung aller dreifach verbrückenden Positionen mit N und zur Besetzung aller zweifach verbrückenden Position mit O und N. Zusätzlich wurden Si und Al gleichmäßig auf alle vier in Frage kommenden Positionen (Tetraederzentren) verteilt, da Si und Al (wie auch O und N) nicht durch die Röntgenmethode unterschieden werden können. Für die Schweratompositionen wurden bei Kristall 1 und 2 von $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x[\text{Si}_{5-y}\text{Al}_y\text{O}_y\text{N}_{8-y}]$ die Besetzungsfaktoren unter der Annahme von voll besetzten Lagen frei verfeinert, was zu den molaren Elementverhältnissen $\text{Sr} : \text{Eu} = 0.87 : 1.13$ (Kristall 1) und $\text{Sr} : \text{Eu} = 0.7 : 1.3$ (Kristall 2) führte. Diese Werte stimmen im Rahmen der Fehler gut mit den analytischen Daten (Abschnitt 9.3.3) überein. Beim Einkristall von $\text{Sr}_{2-x}\text{Ce}_x[\text{Si}_{5-y}\text{Al}_y\text{O}_{y-x}\text{N}_{8+x-y}]$ konnte die Besetzung der Schweratomlagen aufgrund des geringen Gehaltes an Ce nicht frei verfeinert werden. Es wurden Constraints verwendet, die das Elementverhältnis auf den Schweratomlagen auf den Werten der analytischen Messungen hielten. Bei $\text{Ba}_{2-(x/y)}\text{Sm}_{(x/y)}^{(2/3)+}[\text{Si}_{5-z}\text{Al}_z\text{O}_{z-y}\text{N}_{8+y-z}]$ war eine Verfeinerung der Besetzung der Schweratomlagen auch unter Zuhilfenahme von Restraints nicht möglich, da sich Ba und Sm hinsichtlich ihres Atomformfaktors f zu wenig unterscheiden. Es konnte

lediglich durch Ausprobieren verschiedener Möglichkeiten festgestellt werden, dass sich Sm wahrscheinlicher auf der Schweratomlage (Ba,Sm)₂ befindet. Für die weitere Verfeinerung wurde die gesamte Menge an Sm auf diese Lage gesetzt. Relevante kristallographische Daten für alle vier Kristalle finden sich in Tabelle 9.31 auf Seite 233.

Die Positionen der Atome und die thermischen Auslenkungsparameter für Kristall 1 von $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x[\text{Si}_{5-y}\text{Al}_y\text{O}_y\text{N}_{8-y}]$ und die Kristalle von $\text{Sr}_{2-x}\text{Ce}_x[\text{Si}_{5-y}\text{Al}_y\text{O}_y\text{N}_{8+x-y}]$ und $\text{Ba}_{2-(x/y)}\text{Sm}_{(x/y)}^{(2/3)+}[\text{Si}_{5-z}\text{Al}_z\text{O}_{z-y}\text{N}_{8+y-z}]$ können den Tabellen 9.32 und 9.33 auf den Seiten 234 und 235 entnommen werden. In den Tabellen 9.34, 9.35 und 9.36 auf den Seiten 236, 237 und 238 sind ausgewählte interatomare Abstände und Winkel aufgelistet. Auf die Angabe der Werte für Kristall 2 von $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x[\text{Si}_{5-y}\text{Al}_y\text{O}_y\text{N}_{8-y}]$ wurde verzichtet, da der Datensatz aufgrund schwacher Intensitäten keine sehr guten R -Werte zeigte und auch keine ergänzenden Informationen zu Kristall 1 liefern konnte.

Die Einkristallstruktur des $M_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$ -Typs mit $M = \text{Eu}, \text{Sr}, \text{Ba}$ besteht aus einem dreidimensionalen Netzwerk allseitig eckenverknüpfter $(\text{Si},\text{Al})(\text{O},\text{N})_4$ -Tetraeder (Q^4 -Typ). In den Hohlräumen des Netzwerkes befinden sich die Kationen. Das anionische Raumnetz von Si, Al und O, N lässt sich mit der Formel $\infty^3[(\text{Si}_{5-y}^{[4]}\text{Al}_y^{[4]}\text{O}_y^{[2]}\text{N}_{4-y}^{[2]}\text{N}_4^{[3]})^{4-}]$ beschreiben. Anschaulicher lässt sich die Struktur aufgebaut aus vernetzten gewellten Tetraederschichten darstellen. Blickt man entlang b , so treten charakteristische Schichten aus kondensierten Dreieringen auf (Abbildung 9.12). Diese sind senkrecht zu den Schichten über weitere Tetraeder verbunden (Abbildung 9.13 auf der nächsten Seite). Blickt man entlang a , so erkennt man Kanäle aus Vierer- und Sechseringen in denen die Kationen eingelagert sind. Eine detaillierte Beschreibung der Umgebung dieser Kationen ist in der Dissertation von Höpfe zu finden [136], wobei auch auf die Bevorzugung einer der beiden Kationenlagen durch Eu^{2+} eingegangen wird. Auf der gleichen Lage (M2) wird auch bei den hier beschriebenen Substitutionsvarianten der größere Teil des jeweils zusätzlich vorliegenden Elementes (Eu, Ce, Sm) eingelagert.

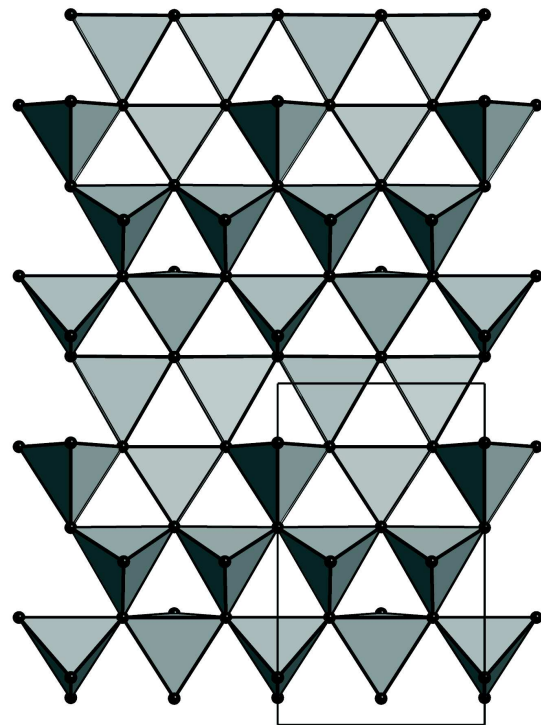


Abbildung 9.12: Gewellte Dreierring-Schichten kondensierter $(\text{Si},\text{Al})(\text{O},\text{N})_4$ -Tetraeder. Si,Al: im Inneren der Tetraeder, O,N: kleine schwarze Kugeln. Blick entlang b .

Vergleicht man die Elementarzellen von $\text{Sr}_2[\text{Si}_2\text{N}_5]$ und $\text{Ba}_2[\text{Si}_2\text{N}_5]$ [136], sowie von $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x[\text{Si}_{5-y}\text{Al}_y\text{O}_y\text{N}_{8-y}]$ und $\text{Ba}_{2-(x/y)}\text{Sm}_{(x/y)}^{(2/3)+}[\text{Si}_{5-z}\text{Al}_z\text{O}_{z-y}\text{N}_{8+y-z}]$,

so lässt sich feststellen, dass in beiden Fällen eine Aufweitung aller drei Zellparameter in Abhängigkeit vom Kation auftritt. Für $\text{Sr}_2[\text{Si}_2\text{N}_5] \rightarrow \text{Ba}_2[\text{Si}_2\text{N}_5]$ sind es +1.2% in a , +2.0% in b und +0.5% in c . In etwa gleich ist die Aufweitung für $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x[\text{Si}_{5-y}\text{Al}_y\text{O}_y\text{N}_{8-y}] \rightarrow \text{Ba}_{2-(x/y)}\text{Sm}_{(x/y)}^{(2/3)+}[\text{Si}_{5-z}\text{Al}_z\text{O}_{z-y}\text{N}_{8+y-z}]$.

Es sind hier +1.4% in a , +2.6% in b und +0.5% in c . Vergleicht man hingegen die Dimensionen der Elementarzelle eines der hier beschriebenen Sialone $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x[\text{Si}_{5-y}\text{Al}_y\text{O}_y\text{N}_{8-y}]$ mit dem Nitridosilicat $\text{Sr}_2[\text{Si}_2\text{N}_5]$, so stellt man fest, dass in diesem Fall nur a und c aufgeweitet auftreten, b hingegen wird kleiner. Genauer betragen die Änderungen in a +1.2%, in b -1.6% und in c +2.1%. In gleicher Dimension tritt dieses Verhalten der Elementarzellen auch bei den vergleichbaren Bariumverbindungen auf. Betrachtet man die Struktur, so könnte dieses Verhalten der Zellparameter eventuell durch eine flachere Wellung der Tetraederschichten verursacht werden. Diese wäre durch den Einbau von Al, welcher zu größeren TX_4 -Tetraedern führt (die Bindungslängen Al-

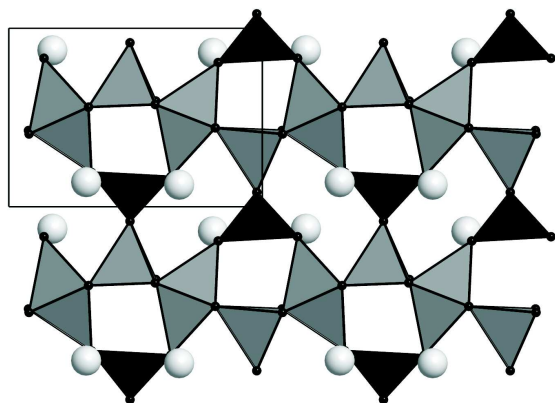


Abbildung 9.13: Verknüpfung der gewellte Dreiering-Schichten kondensierter (Si,Al)(O,N)₄-Tetraeder (grau) über weitere (Si,Al)(O,N)₄-Tetraeder (schwarz). Si,Al: im Inneren der Tetraeder, O,N: kleine schwarze Kugeln. Blick entlang a .

O und Al-N sind größer als Si-O und Si-N) zu begründen. Da der Effekt nicht groß ist, kann er nicht signifikant anhand von Änderungen der Bindungswinkel in den Strukturen nachvollzogen werden.

Tabelle 9.31: Kristallographische Daten und Details der Einkristall-Strukturbestimmung für $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x[\text{Si}_{5-y}\text{Al}_y\text{O}_y\text{N}_{8-y}]$ („SrEu“, Kristall 1 und 2), $\text{Sr}_{2-x}\text{Ce}_x[\text{Si}_{5-y}\text{Al}_y\text{O}_{y-x}\text{N}_{8+x-y}]$ („SrCe“) und $\text{Ba}_{2-(x/y)}\text{Sm}_{(x/y)}^{(2/3)+}[\text{Si}_{5-z}\text{Al}_z\text{O}_{z-y}\text{N}_{8+y-z}]$ („BaSm“)

Verbindung	„SrEu“ Kristall 1	„SrEu“ Kristall 2	„SrCe“	„BaSm“
Diffraktometer	Stoe IPDS	KappaCCD	Stoe Stadi 4	Stoe Stadi 4
Monochromator			Graphit	
Strahlung		Mo-K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)		
Temperatur / K			293(2)	
Raumgruppe, Kristallsystem		$Pmn2_1$ (Nr. 31), orthorhombisch		
Zwillingsverhältnis	0.35(4)/0.65(4)	0.63(6)/0.37(6)	0.63(5)/0.37(5)	0.18(4)/0.82(4)
Zellparameter, $a / \text{Å}$	5.7820(12)	5.7844(3)	5.7941(12)	5.8631(12)
$b / \text{Å}$	6.7100(13)	6.7229(4)	6.7278(14)	6.8863(14)
$c / \text{Å}$	9.5390(19)	9.5488(6)	9.5538(19)	9.5902(19)
Zellvolumen, $V / \text{Å}^3$	370.09(13)	371.33(4)	372.42(13)	387.20(14)
Formeleinheiten pro Elementarzelle		Z = 2		
Kristallgröße / mm^3	0.17 x 0.03 x 0.02	0.05 x 0.04 x 0.01	0.141 x 0.077 x 0.053	0.074 x 0.067 x 0.038
Kristallfarbe	orangerot	orangerot	leicht orange	leicht braun
Röntgenogr. Dichte / g cm^{-3}	4.542	4.527	3.959	4.542
Messbereich / $^\circ$	$7.42 < 2\theta < 65.56$	$7.42 < 2\theta < 61.88$	$6.06 < 2\theta < 59.90$	$5.94 < 2\theta < 60.16$
Gemessene Reflexe	4694	3132	4881	2613
Unabh. Reflexe	1448	1212	1188	1240
Beob. Reflexe	1056	966	832	1131
Verfeinerte Parameter	87	87	87	83
R_{int}	0.1086	0.1756	0.1400	0.0298
$F(000)$	464	464	415	477
Absorptionskorrektur		semi-empirisch, Multi-Scan		
Absorptionskoeffizient / mm^{-1}	16.568	16.513	14.710	11.046
Min. / max. Transmission	0.016 / 0.044	0.048 / 0.148	0.001 / 0.038	0.010 / 0.036
Min. / max. Restelektronendichte / $\text{e} / \text{Å}^3$	2.116 / -1.087	2.874 / -1.975	2.603 / -1.374	1.436 / -1.247
GooF	0.955	1.061	1.063	1.045
$R1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0679 [0.0467]	0.0924 [0.0735]	0.1240 [0.0847]	0.0409 [0.0329]
$wR2 [I > 2\sigma(I)]$	0.1054 [0.0991]	0.2071 [0.1888]	0.2430 [0.2117]	0.0839 [0.0795]

Tabelle 9.32: Atompositionen und isotrope Auslenkungsparameter von $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x[\text{Si}_{5-y}\text{Al}_y\text{O}_y\text{N}_{8-y}]$ (Kristall 1), $\text{Sr}_{2-x}\text{Ce}_x[\text{Si}_{5-y}\text{Al}_y\text{O}_{y-x}\text{N}_{8+x-y}]$ und $\text{Ba}_{2-(x/y)}\text{Sm}_{(x/y)}^{(2/3)+}[\text{Si}_{5-z}\text{Al}_z\text{O}_{z-y}\text{N}_{8+y-z}]$ aus den Einkristall-Strukturanalysen (Standardabweichungen in Klammern). U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des Tensors U_{ij} .

Atom	Wyck.	x	y	z	$s.o.f.$	U_{eq}
$\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x[\text{Si}_{5-y}\text{Al}_y\text{O}_y\text{N}_{8-y}]$ (Kristall 1)						
(Sr,Eu)1	2a	0	0.13788(15)	0.69498(9)	0.48(2), 0.52(2)	0.0275(4)
(Sr,Eu)2	2a	0	0.12338(16)	0.32811(10)	0.39(2), 0.61(2)	0.0335(5)
(Si,Al)1	4b	0.2518(3)	0.3380(3)	0.0143(7)	0.74, 0.26	0.0171(4)
(Si,Al)2	2a	-1/2	0.4228(7)	0.7383(7)	0.74, 0.26	0.0202(11)
(Si,Al)3	2a	0	-0.0580(4)	0.0197(8)	0.74, 0.26	0.0155(6)
(Si,Al)4	2a	0	0.5955(7)	0.7937(6)	0.74, 0.26	0.0153(9)
N1 ^[3]	4b	0.2499(12)	0.4417(12)	0.1855(9)	1	0.0238(14)
N2 ^[3]	2a	-1/2	0.4271(18)	0.9224(13)	1	0.023(2)
N3 ^[3]	2a	0	0.4076(16)	0.9202(13)	1	0.022(2)
(N,O)4 ^[2]	2a	0	-0.192(2)	0.174(2)	0.67, 0.33	0.032(3)
(N,O)5 ^[2]	2a	0	0.832(2)	0.8612(18)	0.67, 0.33	0.033(4)
(N,O)6 ^[2]	4b	-0.2444(10)	0.0810(10)	0.022(2)	0.67, 0.33	0.033(2)
$\text{Sr}_{2-x}\text{Ce}_x[\text{Si}_{5-y}\text{Al}_y\text{O}_{y-x}\text{N}_{8+x-y}]$						
(Sr,Ce)1	2a	0	0.1380(4)	0.6960(3)	0.963(3), 0.037(3)	0.0328(8)
(Sr,Ce)2	2a	0	0.1218(4)	0.3271(2)	0.737(3), 0.263(3)	0.0419(9)
(Si,Al)1	4b	0.2521(6)	0.3377(5)	0.0134(9)	0.76, 0.24	0.0187(7)
(Si,Al)2	2a	-1/2	0.4227(15)	0.7396(10)	0.76, 0.24	0.0226(18)
(Si,Al)3	2a	0	-0.0596(8)	0.0209(12)	0.76, 0.24	0.0181(11)
(Si,Al)4	2a	0	0.5957(14)	0.7951(8)	0.76, 0.24	0.0180(16)
N1 ^[3]	4b	0.251(2)	0.439(2)	0.1919(17)	1	0.027(3)
N2 ^[3]	2a	-1/2	0.427(3)	0.9264(17)	1	0.017(4)
N3 ^[3]	2a	0	0.409(3)	0.922(3)	1	0.025(5)
(N,O)4 ^[2]	2a	0	-0.188(4)	0.174(4)	0.77, 0.23	0.031(6)
(N,O)5 ^[2]	2a	0	0.831(4)	0.855(4)	0.77, 0.23	0.044(9)
(N,O)6 ^[2]	4b	-0.247(2)	0.076(2)	0.020(4)	0.77, 0.23	0.041(4)
$\text{Ba}_{2-(x/y)}\text{Sm}_{(x/y)}^{(2/3)+}[\text{Si}_{5-z}\text{Al}_z\text{O}_{z-y}\text{N}_{8+y-z}]$						
Ba1	2a	0	0.15607(11)	0.69438(6)	1	0.02299(18)
(Ba,Sm)2	2a	0	0.12094(10)	0.32798(7)	0.90, 0.10	0.02378(18)
(Si,Al)1	4b	0.2520(3)	0.3398(3)	0.0195(3)	0.72, 0.28	0.0161(4)
(Si,Al)2	2a	-1/2	0.4236(5)	0.7395(4)	0.72, 0.28	0.0174(7)
(Si,Al)3	2a	0	-0.0545(4)	0.0204(4)	0.72, 0.28	0.0157(5)
(Si,Al)4	2a	0	0.5999(5)	0.8002(3)	0.72, 0.28	0.0148(7)
N1 ^[3]	4b	0.2534(11)	0.4419(9)	0.1928(8)	1	0.0195(11)
N2 ^[3]	2a	-1/2	0.4175(16)	0.9274(10)	1	0.0177(19)
N3 ^[3]	2a	0	0.4191(15)	0.9309(10)	1	0.0182(18)
(N,O)4 ^[2]	2a	0	-0.1930(15)	0.1666(11)	0.67, 0.33	0.019(2)
(N,O)5 ^[2]	2a	0	0.8329(15)	0.8646(12)	0.67, 0.33	0.027(3)
(N,O)6 ^[2]	4b	-0.2351(10)	0.0884(8)	0.0314(8)	0.67, 0.33	0.0210(13)

Tabelle 9.33: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter (\AA^2) von $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x[\text{Si}_{5-y}\text{Al}_y\text{O}_y\text{N}_{8-y}]$ (Kristall 1), $\text{Sr}_{2-x}\text{Ce}_x[\text{Si}_{5-y}\text{Al}_y\text{O}_{y-x}\text{N}_{8+x-y}]$ und $\text{Ba}_{2-(x/y)}\text{Sm}_{(x/y)}^{(2/3)+}[\text{Si}_{5-z}\text{Al}_z\text{O}_{z-y}\text{N}_{8+y-z}]$ aus der Einkristall-Strukturanalyse (Standardabweichungen in Klammern). Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form $-2\pi^2[(\text{ha}^*)^2U_{11} + \dots 2\text{hka}^*\text{b}^*U_{12}]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
$\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x[\text{Si}_{5-y}\text{Al}_y\text{O}_y\text{N}_{8-y}]$ (Kristall 1)						
(Sr,Eu)1	0.0239(5)	0.0274(6)	0.0311(10)	-0.0037(5)	0	0
(Sr,Eu)2	0.0426(7)	0.0264(5)	0.0315(10)	-0.0034(4)	0	0
(Si,Al)1	0.0158(7)	0.0221(9)	0.0135(9)	0.0005(18)	-0.0009(16)	0.0001(5)
(Si,Al)2	0.023(2)	0.0182(17)	0.019(3)	-0.0007(17)	0	0
(Si,Al)3	0.0174(11)	0.0176(10)	0.0113(17)	0.0006(18)	0	0
(Si,Al)4	0.0132(17)	0.0218(16)	0.011(2)	0.0010(15)	0	0
N1 ^[3]	0.022(3)	0.034(4)	0.016(4)	-0.008(3)	0.000(3)	0.002(2)
N2 ^[3]	0.019(4)	0.034(5)	0.016(6)	0.001(4)	0	0
N3 ^[3]	0.026(5)	0.023(5)	0.017(6)	0.003(4)	0	0
(N,O)4 ^[2]	0.039(6)	0.033(6)	0.024(9)	0.006(6)	0	0
(N,O)5 ^[2]	0.074(12)	0.018(5)	0.007(7)	0.000(4)	0	0
(N,O)6 ^[2]	0.016(2)	0.021(3)	0.062(6)	0.009(6)	0.001(6)	-0.0025(19)
$\text{Sr}_{2-x}\text{Ce}_x[\text{Si}_{5-y}\text{Al}_y\text{O}_{y-x}\text{N}_{8+x-y}]$						
(Sr,Ce)1	0.0238(12)	0.0323(14)	0.042(2)	-0.0059(15)	0	0
(Sr,Ce)2	0.0541(19)	0.0316(13)	0.0398(19)	0.0009(13)	0	0
(Si,Al)1	0.0124(15)	0.0243(17)	0.0193(15)	-0.002(3)	-0.001(3)	0.0008(12)
(Si,Al)2	0.019(4)	0.022(4)	0.027(4)	-0.005(3)	0	0
(Si,Al)3	0.018(2)	0.019(2)	0.017(3)	-0.005(4)	0	0
(Si,Al)4	0.015(3)	0.029(3)	0.010(3)	0.005(3)	0	0
N1 ^[3]	0.017(6)	0.032(7)	0.032(7)	-0.004(6)	0.001(6)	0.004(5)
N2 ^[3]	0.022(9)	0.026(9)	0.003(7)	0.004(7)	0	0
N3 ^[3]	0.003(7)	0.030(10)	0.043(13)	0.012(9)	0	0
(N,O)4 ^[2]	0.041(14)	0.024(10)	0.028(14)	0.000(12)	0	0
(N,O)5 ^[2]	0.08(3)	0.023(11)	0.024(15)	-0.005(11)	0	0
(N,O)6 ^[2]	0.026(6)	0.023(6)	0.073(11)	-0.004(13)	0.006(15)	0.004(5)
$\text{Ba}_{2-(x/y)}\text{Sm}_{(x/y)}^{(2/3)+}[\text{Si}_{5-z}\text{Al}_z\text{O}_{z-y}\text{N}_{8+y-z}]$						
Ba1	0.0190(3)	0.0234(3)	0.0265(4)	-0.0036(3)	0	0
(Ba,Sm)2	0.0271(4)	0.0216(3)	0.0226(4)	-0.0004(3)	0	0
(Si,Al)1	0.0148(7)	0.0184(9)	0.0152(9)	-0.0007(8)	0.0011(11)	-0.0001(7)
(Si,Al)2	0.0211(18)	0.0165(15)	0.0147(15)	0.0002(12)	0	0
(Si,Al)3	0.0140(10)	0.0156(12)	0.0174(13)	0.0011(12)	0	0
(Si,Al)4	0.0120(14)	0.0156(13)	0.0168(18)	0.0024(11)	0	0
N1 ^[3]	0.017(3)	0.021(3)	0.020(3)	-0.002(3)	0.000(3)	0.002(2)
N2 ^[3]	0.017(4)	0.029(5)	0.007(4)	0.001(4)	0	0
N3 ^[3]	0.013(4)	0.024(5)	0.018(4)	0.007(4)	0	0
(N,O)4 ^[2]	0.014(4)	0.022(4)	0.021(6)	-0.002(4)	0	0
(N,O)5 ^[2]	0.041(7)	0.020(4)	0.021(6)	-0.008(3)	0	0
(N,O)6 ^[2]	0.017(2)	0.013(3)	0.032(4)	0.000(2)	0.002(3)	0.000(2)

Tabelle 9.34: Ausgewählte Atomabstände (Å) und Winkel (°) in der Struktur von $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x[\text{Si}_{5-y}\text{Al}_y\text{O}_y\text{N}_{8-y}]$ (Kristall 1) aus der Einkristall-Strukturanalyse (Standardabweichungen in Klammern)

$\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x[\text{Si}_{5-y}\text{Al}_y\text{O}_y\text{N}_{8-y}]$			
(Sr,Eu)1 – (N,O)5	2.592(16)	(Sr,Eu)2 – (N,O)4	2.576(19)
(Sr,Eu)1 – (N,O)6 (2x)	2.660(13)	(Sr,Eu)2 – (N,O)6 (2x)	2.734(15)
(Sr,Eu)1 – N3	2.809(12)	(Sr,Eu)2 – N1 (2x)	2.916(9)
(Sr,Eu)1 – (N,O)4 (2x)	2.920(3)	(Sr,Eu)2 – (N,O)5 (2x)	2.923(3)
(Sr,Eu)1 – N1	3.171(8)		
(Si,Al)1 – (N,O)6	1.727(7)	(Si,Al)3 – (N,O)5	1.682(18)
(Si,Al)1 – N3	1.773(7)	(Si,Al)3 – (N,O)6 (2x)	1.693(6)
(Si,Al)1 – N1	1.774(9)	(Si,Al)3 – (N,O)4	1.72(2)
(Si,Al)1 – N2	1.785(8)		
		(Si,Al)4 – (N,O)5	1.713(16)
(Si,Al)2 – (N,O)4	1.667(17)	(Si,Al)4 – N3	1.745(13)
(Si,Al)2 – N2	1.757(13)	(Si,Al)4 – N1 (2x)	1.794(8)
(Si,Al)2 – N1 (2x)	1.780(8)		
(N,O)6 – (Si,Al)1 – N3	105.3(5)	(N,O)5 – (Si,Al)3 – (N,O)6 (2x)	104.6(8)
(N,O)6 – (Si,Al)1 – N1	110.7(7)	(N,O)6 – (Si,Al)3 – (N,O)6	113.1(5)
N3 – (Si,Al)1 – N1	110.9(5)	(N,O)5 – (Si,Al)3 – (N,O)4	122.7(5)
(N,O)6 – (Si,Al)1 – N2	112.0(6)	(N,O)6 – (Si,Al)3 – (N,O)4(2x)	106.1(8)
N3 – (Si,Al)1 – N2	108.9(5)		
N1 – (Si,Al)1 – N2	109.0(5)	(N,O)5 – (Si,Al)4 – N3	114.2(8)
		(N,O)5 – (Si,Al)4 – N1 (2x)	110.2(4)
(N,O)4 – (Si,Al)2 – N2	112.5(9)	N3 – (Si,Al)4 – N1 (2x)	107.3(4)
(N,O)4 – (Si,Al)2 – N1 (2x)	111.8(5)	N1 – (Si,Al)4 – N1	107.4(6)
N2 – (Si,Al)2 – N1 (2x)	106.0(4)		
(N,O)4 – (Si,Al)2 – N1	111.8(5)		
(Si,Al)1 – N1 – (Si,Al)2	117.8(5)	(Si,Al)4 – N3 – (Si,Al)1 (2x)	122.7(3)
(Si,Al)1 – N1 – (Si,Al)4	118.0(4)	(Si,Al)1 – N3 – (Si,Al)1	110.4(7)
(Si,Al)2 – N1 – (Si,Al)4	124.2(6)		
		(Si,Al)2 – (N,O)4 – (Si,Al)3	142.9(13)
(Si,Al)2 – N2 – (Si,Al)1 (2x)	119.1(4)	(Si,Al)3 – (N,O)5 – (Si,Al)4	138.0(11)
(Si,Al)1 – N2 – (Si,Al)1	107.1(7)	(Si,Al)3 – (N,O)6 – (Si,Al)1	124.8(4)

Tabelle 9.35: Ausgewählte Atomabstände (Å) und Winkel ($^\circ$) in der Struktur von $\text{Sr}_{2-x}\text{Ce}_x[\text{Si}_{5-y}\text{Al}_y\text{O}_{y-x}\text{N}_{8+x-y}]$ aus der Einkristall-Strukturanalyse (Standardabweichungen in Klammern)

$\text{Sr}_{2-x}\text{Ce}_x[\text{Si}_{5-y}\text{Al}_y\text{O}_{y-x}\text{N}_{8+x-y}]$			
(Sr,Ce)1 – (N,O)5	2.57(3)	(Sr,Ce)2 – (N,O)4	2.55(3)
(Sr,Ce)1 – (N,O)6 (2x)	2.65(2)	(Sr,Ce)2 – (N,O)6 (2x)	2.71(3)
(Sr,Ce)1 – N3	2.83(3)	(Sr,Ce)2 – N1 (2x)	2.888(16)
(Sr,Ce)1 – (N,O)4 (2x)	2.924(4)	(Sr,Ce)2 – (N,O)5 (2x)	2.927(5)
(Sr,Ce)1 – N1	3.189(16)		
(Si,Al)1 – (N,O)6	1.762(14)	(Si,Al)3 – (N,O)4	1.70(3)
(Si,Al)1 – N2	1.765(12)	(Si,Al)3 – (N,O)6 (2x)	1.698(14)
(Si,Al)1 – N3	1.770(14)	(Si,Al)3 – (N,O)5	1.75(3)
(Si,Al)1 – N1	1.837(16)		
(Si,Al)2 – (N,O)4	1.70(3)	(Si,Al)4 – (N,O)5	1.68(3)
(Si,Al)2 – N1 (2x)	1.784(15)	(Si,Al)4 – N3	1.74(2)
(Si,Al)2 – N2	1.785(19)	(Si,Al)4 – N1 (2x)	1.764(16)
(N,O)6 – (Si,Al)1 – N2	111.7(10)	(N,O)4 – (Si,Al)3 – (N,O)6 (2x)	106.1(13)
(N,O)6 – (Si,Al)1 – N3	106.1(10)	(N,O)6 – (Si,Al)3 – (N,O)6	115.0(10)
N2 – (Si,Al)1 – N3	110.3(8)	(N,O)4 – (Si,Al)3 – (N,O)5	124.3(10)
(N,O)6 – (Si,Al)1 – N1	109.7(13)	(N,O)6 – (Si,Al)3 – (N,O)5 (2x)	102.9(14)
N2 – (Si,Al)1 – N1	108.3(8)		
N3 – (Si,Al)1 – N1	110.7(9)	(N,O)5 – (Si,Al)4 – N3	116.0(16)
		(N,O)5 – (Si,Al)4 – N1 (2x)	108.5(8)
(N,O)4 – (Si,Al)2 – N1 (2x)	112.9(9)	N3 – (Si,Al)4 – N1 (2x)	107.0(8)
N1 – (Si,Al)2 – N1	109.1(11)	N1 – (Si,Al)4 – N1	109.8(11)
(N,O)4 – (Si,Al)2 – N2	112.7(14)		
N1 – (Si,Al)2 – N2 (2x)	104.3(8)		
(Si,Al)4 – N1 – (Si,Al)2	126.4(10)	(Si,Al)4 – N3 – (Si,Al)1 (2x)	122.6(7)
(Si,Al)4 – N1 – (Si,Al)1	117.8(8)	(Si,Al)1 – N3 – (Si,Al)1	111.3(13)
(Si,Al)2 – N1 – (Si,Al)1	115.7(9)		
		(Si,Al)3 – (N,O)4 – (Si,Al)2	142(2)
(Si,Al)1 – N2 – (Si,Al)1	108.9(10)	(Si,Al)4 – (N,O)5 – (Si,Al)3	135(2)
(Si,Al)1 – N2 – (Si,Al)2 (2x)	117.7(7)	(Si,Al)3 – (N,O)6 – (Si,Al)1	123.4(9)

Tabelle 9.36: Ausgewählte Atomabstände (Å) und Winkel (°) in der Struktur von $\text{Ba}_{2-(x/y)}\text{Sm}_{(x/y)}^{(2/3)+}[\text{Si}_{5-z}\text{Al}_z\text{O}_{z-y}\text{N}_{8+y-z}]$ aus der Einkristall-Strukturanalyse (Standardabweichungen in Klammern)

$\text{Ba}_{2-(x/y)}\text{Sm}_{(x/y)}^{(2/3)+}[\text{Si}_{5-z}\text{Al}_z\text{O}_{z-y}\text{N}_{8+y-z}]$			
Ba1 – (O,N)5	2.759(11)	(Ba,Sm)2 – (O,N)4	2.659(10)
Ba1 – (O,N)6 (2x)	2.773(7)	(Ba,Sm)2 – (O,N)6 (2x)	2.880(7)
Ba1 – N3	2.902(11)	(Ba,Sm)2 – N1 (2x)	2.962(7)
Ba1 – (O,N)4 (2x)	2.9546(15)	(Ba,Sm)2 – (O,N)5 (2x)	2.9695(19)
Ba1 – N1	3.123(7)		
(Si,Al)1 – (O,N)6	1.738(6)	(Si,Al)3 – (O,N)5	1.684(12)
(Si,Al)1 – N2	1.783(6)	(Si,Al)3 – (O,N)4	1.695(12)
(Si,Al)1 – N3	1.790(6)	(Si,Al)3 – (O,N)6 (2x)	1.697(6)
(Si,Al)1 – N1	1.805(8)		
		(Si,Al)4 – (O,N)5	1.719(11)
(Si,Al)2 – (O,N)4	1.735(12)	(Si,Al)4 – N3	1.767(10)
(Si,Al)2 – N2	1.803(10)	(Si,Al)4 – N1 (2x)	1.798(7)
(Si,Al)2 – N1 (2x)	1.807(7)		
(O,N)6 – (Si,Al)1 – N2	112.2(4)	(O,N)5 – (Si,Al)3 – (O,N)4	118.4(5)
(O,N)6 – (Si,Al)1 – N3	106.7(4)	(O,N)5 – (Si,Al)3 – (O,N)6 (2x)	108.8(4)
N2 – (Si,Al)1 – N3	110.3(4)	(O,N)4 – (Si,Al)3 – (O,N)6 (2x)	106.0(4)
(O,N)6 – (Si,Al)1 – N1	109.2(4)	(O,N)6 – (Si,Al)3 – (O,N)6	108.6(4)
N2 – (Si,Al)1 – N1	109.6(4)		
N3 – (Si,Al)1 – N1	108.8(4)	(O,N)5 – (Si,Al)4 – N3	113.8(5)
		(O,N)5 – (Si,Al)4 – N1 (2x)	
(O,N)4 – (Si,Al)2 – N2	112.4(6)	N3 – (Si,Al)4 – N1 (2x)	
(O,N)4 – (Si,Al)2 – N1 (2x)	111.7(3)	N1 – (Si,Al)4 – N1	107.0(5)
N2 – (Si,Al)2 – N1 (2x)	105.0(4)		
N1 – (Si,Al)2 – N1	110.6(5)		
(Si,Al)4 – N1 – (Si,Al)1	117.9(4)	(Si,Al)4 – N3 – (Si,Al)1 (2x)	123.5(3)
(Si,Al)4 – N1 – (Si,Al)2	127.0(4)	(Si,Al)1 – N3 – (Si,Al)1	111.3(5)
(Si,Al)1 – N1 – (Si,Al)2	115.1(4)		
		(Si,Al)3 – (N,O)4 – (Si,Al)2	148.0(7)
(Si,Al)1 – N2 – (Si,Al)1	109.2(5)	(Si,Al)3 – (N,O)5 – (Si,Al)4	138.5(7)
(Si,Al)1 – N2 – (Si,Al)2 (2x)	120.1(3)	(Si,Al)3 – (N,O)6 – (Si,Al)1	128.3(4)

9.4 Sr/Ba-Substitution: $\text{BaCe}_{12}[\text{Si}_{16}\text{Al}_{14}\text{O}_{12}\text{N}_{36}]\text{O}_6$

9.4.1 Einführung und Substitutionsverwandtschaft

Kürzlich wurden die Verbindungen $\text{Sr}_3\text{Ln}_{10}[\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{12}\text{N}_{36}]\text{O}_6$ mit $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ dargestellt und charakterisiert [133]. Die kubischen Verbindungen kristallisieren isotyp in einem neuen Strukturtyp. Im gleichen Strukturtyp konnte auch die kationensubstituierte Verbindung $\text{La}_{13}[\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{12}\text{N}_{36}]\text{O}_6$ beobachtet werden [134]. Im Zuge von systematischen Untersuchungen zur Substitution in nitridischen Silicatverbindungen konnte nun $\text{BaCe}_{12}[\text{Si}_{16}\text{Al}_{14}\text{O}_{12}\text{N}_{36}]\text{O}_6$ dargestellt werden. In dieser Verbindung liegt eine Substitution von Sr durch Ba und Ce vor. Die dadurch bedingte Änderung der Ladungsbilanz erfordert eine Erhöhung der negativen Ladung des anionischen Tetraedernetzwerkes gegenüber $\text{Sr}_3\text{Ln}_{10}[\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{12}\text{N}_{36}]\text{O}_6$. Dies wird durch Austausch von Si gegen Al in $\text{BaCe}_{12}[\text{Si}_{16}\text{Al}_{14}\text{O}_{12}\text{N}_{36}]\text{O}_6$ realisiert.

9.4.2 Synthese

Die Synthese von $\text{BaCe}_{12}[\text{Si}_{16}\text{Al}_{14}\text{O}_{12}\text{N}_{36}]\text{O}_6$ erfolgte im Hochfrequenzofen. Folgende Ausgangsstoffe wurden in einer Glove-Box (Argon-Atmosphäre) eingewogen und in einen Wolfram-Tiegel gefüllt: Ba (110 mg / 0.80 mmol, ABCR, 99.9 %, Dendriten), BaCO_3 (150 mg / 0.76 mmol, Merck, p.a.), Ce (140 mg / 1.0 mmol, Alfa Aesar, 99.9 %, Pulver), $\text{Si}(\text{NH})_2$ (105 mg / 1.8 mmol), AlN (50 mg / 1.2 mmol). Nach der Einwaage in der Glove-Box wurde der Tiegel in das Reaktorsystem des HF-Ofens überführt und genau zentriert.

Die Synthese erfolgte unter dynamischer N_2 -Atmosphäre (d.h. N_2 wurde automatisch bei Bedarf während der Reaktion nachgeführt). Die Probe wurde in 1 h auf 1450°C und weiter in 2 h auf 1900°C (30 min Haltephase) erwärmt. Dann wurde langsam innerhalb von 45 h auf 1450°C abgekühlt und daraufhin der Ofen ausgeschaltet. Dadurch wurde die Probe in ca. 1 h auf Raumtemperatur abgeschreckt. Auf diese Weise wurde ein Produktgemenge erhalten, das als Hauptbestandteil eine in Abschnitt 7.4 auf Seite 150 beschriebene, nicht vollständig kristallographisch charakterisierte Phase enthielt. Daneben fielen zwei weitere gut kristallisierte Phasen, eine schlechter kristallisierte, nicht identifizierbare Phase und amorphe erstarrte Schmelzen an, die im Pulverdiffraktogramm ein deutliches „amorphes Halo“ im Untergrund verursachten. Die beiden gut kristallisierten Phasen waren $\text{BaCe}_{12}[\text{Si}_{16}\text{Al}_{14}\text{O}_{12}\text{N}_{36}]\text{O}_6$ und $\text{Ba}_3\text{Ce}_{13}[\text{Si}_{14}\text{AlO}_{10}\text{N}_{28}]$ (Abschnitt 9.5 auf Seite 247).

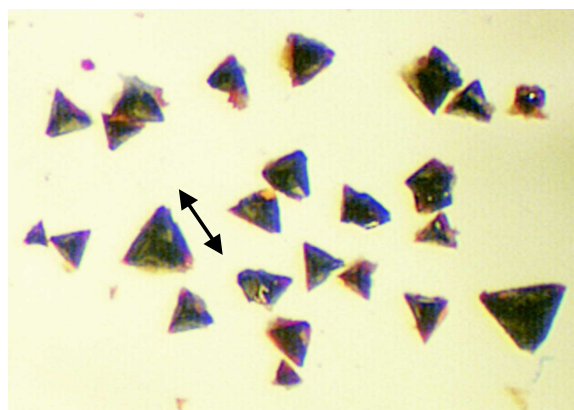


Abbildung 9.14: Dunkelrote tetraederförmige Kristalle von $\text{BaCe}_{12}[\text{Si}_{16}\text{Al}_{14}\text{O}_{12}\text{N}_{36}]\text{O}_6$. Der schwarze Pfeil misst ca. $200\ \mu\text{m}$.

Die Darstellung phasenreiner Proben der beiden letztgenannten Verbindungen gelang nicht. $\text{BaCe}_{12}[\text{Si}_{16}\text{Al}_{14}\text{O}_{12}\text{N}_{36}]\text{O}_6$ lag in dunkelroten tetraederförmigen Kristallen (Abbildung 9.14 auf der vorherigen Seite) vor und lies sich gut von den anderen Phasen isolieren.

9.4.3 EDX-Analytik

Die chemische Analytik von $\text{BaCe}_{12}[\text{Si}_{16}\text{Al}_{14}\text{O}_{12}\text{N}_{36}]\text{O}_6$ erfolgte mittels EDX-Analytik an einem Einkristall. Der Kristall wurde mit Hilfe eines selbstklebenden Leitkohlenstoff-Pads auf einen Messingträger geklebt und mit Kohlenstoff bedampft. Der untersuchte Kristall ist in Abbildung 9.15 gezeigt. Die EDX-Analysen bestätigten die Anwesenheit aller erwarteten Elemente in $\text{BaCe}_{12}[\text{Si}_{16}\text{Al}_{14}\text{O}_{12}\text{N}_{36}]\text{O}_6$.

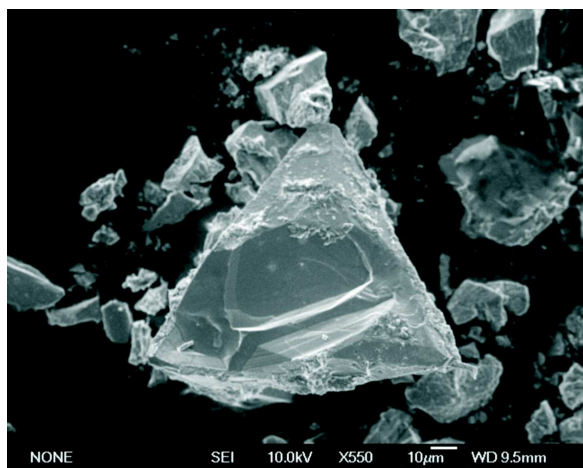


Abbildung 9.15: REM-Aufnahme eines typischen Kristalles von $\text{BaCe}_{12}[\text{Si}_{16}\text{Al}_{14}\text{O}_{12}\text{N}_{36}]\text{O}_6$.

$\text{Sr}_3\text{Pr}_{10}[\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{12}\text{N}_{36}]\text{O}_6$ [133] und durch

Das molare Verhältnis der Elemente in $\text{BaCe}_{12}[\text{Si}_{16}\text{Al}_{14}\text{O}_{12}\text{N}_{36}]\text{O}_6$ konnte aus den Daten zu ungefähr Ba : Ce : Si : Al wie 2 : 11 : 21 : 4 bestimmt werden. Dies entspricht nicht den Werten aus der genannten Summenformel und zeigt die große Ungenauigkeit der EDX-Analytik. An vergleichbaren Systemen konnten durch Mikrosonden-Messungen wesentlich genauere Analysen durchgeführt werden (z.B. in Abschnitt 8.1.2 auf Seite 167). Die Summenformel der Verbindung wurde durch Verfeinerung der Besetzung von Ba und Ce während der Einkristall-Strukturanalysen, durch Implementierung des Besetzungsmodells für O,N aus der Pulver-Neutronenbeugung am isotypen Berechnung des Anteils an Si und Al unter Berücksichtigung der Elektroneutralität der Verbindung erstellt.

9.4.4 Einkristallstruktur

Die Datensammlung für die Einkristall-Strukturanalyse erfolgte mit einem Xcalibur-Diffraktometer (Mo-K α -Strahlung) von Oxford Diffraction Ltd., Abingdon, UK, mit CCD-Detektor (Sapphire 3.0). Die Integration der Daten wurde mit der gerätespezifischen Software vorgenommen. Aufgrund der beobachteten systematischen Auslöschungen, bzw. der vorliegenden Reflexbedingungen hkl mit $h + k + l = 2n$ und $h00$ mit $h = 2n$ des kubischen Gitters konnten sechs Raumgruppen ausgewählt werden, wobei sich die Struktur von $\text{BaCe}_{12}[\text{Si}_{16}\text{Al}_{14}\text{O}_{12}\text{N}_{36}]\text{O}_6$ in der Raumgruppe $I\bar{4}3m$ (Nr. 217) sinnvoll verfeinern lässt. Die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden mit Hilfe des Programmes SHELXS [60]. Die Verfeinerung erfolgte mit SHELXL [61] und gelang mit anisotropen thermischen Auslenkungsparametern für alle Atome. Die resultierenden R -Werte betragen $R1 = 0.0572$ [0.0579], $wR2 = 0.0967$ [0.0968] (Werte für $[I > 2\sigma(I)]$, Werte in eckigen Klammern für alle Reflexe). Für die Verfeinerung der Leichtatome O, N wurde das aus der Neutronen-Pulverdiffraktometrie am isotypen $\text{Sr}_3\text{Pr}_{10}[\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{12}\text{N}_{36}]\text{O}_6$ gewonnene Besetzungsmodell gewählt [133].

Zusätzlich wurden Si und Al gleichmäßig auf die drei in Frage kommenden kristallographischen Lagen (Tetraederzentren) verteilt, da Si und Al nicht durch die Röntgenmethode unterschieden werden können. Die Besetzung der Schweratomlagen mit Ce^{3+} und Ba^{2+} wurde anfangs unter der Bedingung der Vollbesetzung beider Positionen frei verfeinert, wobei der Besetzungsfaktor von Ce auf der Lage Ln1 gegen 1 (= Vollbesetzung) konvergierte. Daraufhin wurde die Besetzung der Lage auf diesen Wert festgesetzt. Bei der zweiten Schweratomlage Ln2 trat der umgekehrte Fall ein, so dass hier eine Vollbesetzung mit Ba angenommen wurde. Für die Verfeinerung der Ba2-Lage (Nomenklatur der Lagen in Anlehnung an *Lauterbach* [133]) wurde ein Splitlagen-Modell eingesetzt. Dabei wurde das Ba-Atom von der in $\text{Sr}_3\text{Ln}_{10}[\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{12}\text{N}_{36}]\text{O}_6$ verfeinerten speziellen Lage (2a) auf eine höher zählige Lage (8c) ausgelenkt. Diese kristallographische Lage ist nun zu $\frac{1}{4}$ besetzt und die vier möglichen Atompositionen befinden sich auf den Ecken eines Tetraeders. Durch dieses Vorgehen konnten der vorher sehr große Temperaturfaktor $U_{eq} = 0.06111$ auf einen Wert von $U_{eq} = 0.03356$ abgesenkt werden. Der $wR2$ -Wert verbesserte sich dadurch von 0.0972 auf 0.0968. Dieses Splitlagen-Modell beschreibt die auch bei *Lauterbach* diskutierte Fehlordnung gut und führt zu einer positiven Veränderung des thermischen Auslenkungsparameters [211]. Relevan-

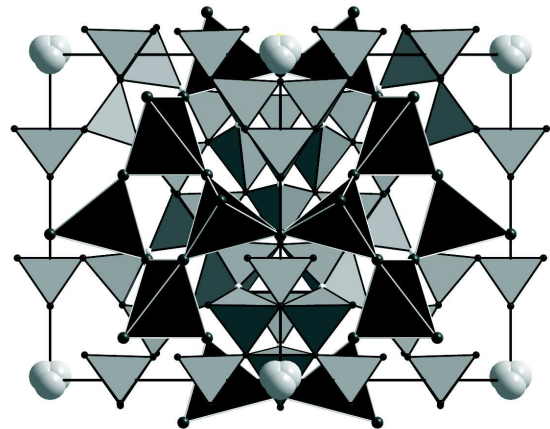


Abbildung 9.16: Überblick über die Struktur von $\text{BaCe}_{12}[\text{Si}_{16}\text{Al}_{14}\text{O}_{12}\text{N}_{36}]\text{O}_6$. Si,Al: im Inneren der geschlossenen grauen Tetraeder, O: kleine weiße Kugeln und im Inneren der schwarzen Tetraeder, N: kleine schwarze Kugeln, Ce: große dunkelgraue Kugeln, Ba: große hellgraue Kugel (Splitposition). Blick entlang [110].

te kristallographische Daten finden sich in Tabelle 9.37 auf Seite 244. Die Positionen der Atome können Tabelle 9.38 auf Seite 245, die thermischen Auslenkungsparameter Tabelle 9.39 auf Seite 245 entnommen werden. In Tabelle 9.40 auf Seite 246 sind ausgewählte interatomare Abstände und Winkel aufgelistet.

$\text{BaCe}_{12}[\text{Si}_{16}\text{Al}_{14}\text{O}_{12}\text{N}_{36}]\text{O}_6$ kristallisiert isotyp zu $\text{Sr}_3\text{Ln}_{10}[\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{12}\text{N}_{36}]\text{O}_6$ mit $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ [133] und $\text{La}_{13}[\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{12}\text{N}_{36}]\text{O}_6$ [134] (Abbildung 9.16 auf der vorherigen Seite). Es liegt ein dreidimensional verknüpftes Tetraedernetzwerk aus $(\text{Si},\text{Al})\text{N}_4$ - und $(\text{Si},\text{Al})\text{ON}_3$ -Tetraedern (ausschließlich Q^4 -Typ) mit eingelagerten Kationen und zusätzlichen einsamen O^{2-} -Ionen vor. Das Tetraeder-Netzwerk läßt sich gemäß der Formel $\frac{3}{\infty}[(\text{Si}_{16}^{[4]}\text{Al}_{14}^{[4]}\text{O}_{12}^{[2]}\text{N}_{12}^{[2]}\text{N}_{24}^{[3]})^{26-}]$ beschreiben.

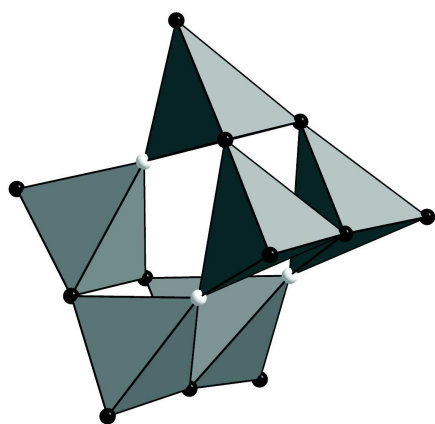


Abbildung 9.17: Strukturdominierendes Motiv in $\text{BaCe}_{12}[\text{Si}_{16}\text{Al}_{14}\text{O}_{12}\text{N}_{36}]\text{O}_6$ aus zwei Dreier-Ringen. Si,Al: im Inneren der geschlossenen grauen Tetraeder, O: kleine weiße Kugeln, N: kleine schwarze Kugeln.

Ein wichtiges Element der anionischen Teilstruktur sind Baugruppen aus gegenüberliegenden über drei Sauerstoffatome verbrückte Dreier-Ringe aus $(\text{Si},\text{Al})\text{ON}_3$ -Tetraedern (Abbildung 9.17). Diese Baueinheiten sind teilweise direkt und teilweise über zusätzliche $(\text{Si},\text{Al})\text{N}_4$ -Tetraeder miteinander verknüpft und bauen so das gesamte anionische Tetraeder-Netzwerk auf. In den Kavitäten dieses Netzwerkes befinden sich Kationen, von denen Ce^{3+} zehnfach durch fünf O- und fünf N-Atome und Ba^{2+} zwölfmal durch N-Atome (in Form eines abgestumpften Tetraeders, sogenanntes *Friauf*-Polyeder) koordiniert wird (Abbildung 9.18 auf der nächsten Seite). Die zwölf N-Atome weisen hierbei alle einen sehr langen Abstand von $3.251(14) \text{ \AA}$ zum zentralen Kation auf, was auch die Fehlordnung des Ba2-Atoms plausibel erscheinen läßt. Die in der Struktur vorliegenden einsamen O^{2-} -Ionen sind tetraedrisch von Ce^{3+} umgeben. Diese Koordination von O durch Metall in

Form von $(\text{OM}_4)^{x+}$ -Tetraedern kann häufig beobachtet werden [166] und kommt auch in $\text{Ln}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$ (Abschnitt 7 auf Seite 85 vor. In $\text{BaCe}_{12}[\text{Si}_{16}\text{Al}_{14}\text{O}_{12}\text{N}_{36}]\text{O}_6$ liegen die $(\text{OCe}_4)^{10+}$ -Tetraeder zu sodalithähnlichen Käfigen verknüpft vor, wobei ein solcher Sodalith-Käfig pro Elementarzelle auftritt (Abbildung 9.19 auf der nächsten Seite).

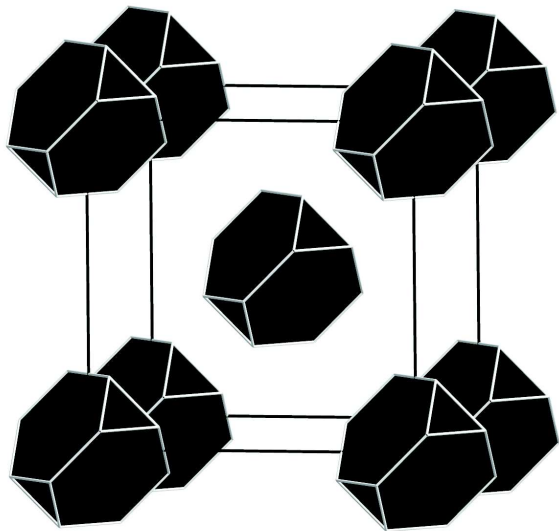


Abbildung 9.18: *Friauf*-Polyeder um Ba^{2+} in $\text{BaCe}_{12}[\text{Si}_{16}\text{Al}_{14}\text{O}_{12}\text{N}_{36}]\text{O}_6$. Ba: im Inneren der geschlossenen schwarzen Polyeder, N: an den Ecken der schwarzen Polyeder.

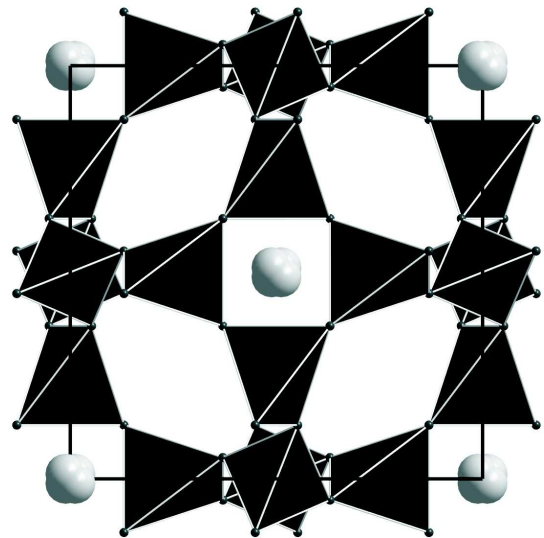


Abbildung 9.19: Sodalith-Käfige aus $(\text{OCo}_4)^{10+}$ -Tetraedern in $\text{BaCe}_{12}[\text{Si}_{16}\text{Al}_{14}\text{O}_{12}\text{N}_{36}]\text{O}_6$. Ba: hellgraue Kugeln (Splitposition), O: im Inneren der schwarzen Tetraeder. Blick entlang a .

Tabelle 9.37: Kristallographische Daten und Details der Einkristall-Strukturbestimmung für $\text{BaCe}_{12}[\text{Si}_{16}\text{Al}_{14}\text{O}_{12}\text{N}_{36}]\text{O}_6$

Diffraktometer	Xcalibur 3
Monochromator	Graphit
Strahlung	Mo-K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)
Temperatur / K	293(2)
Raumgruppe	$I\bar{4}3m$ (Nr. 217), kubisch
Flack-Parameter	0.03(5)
Zellparameter, a / \AA	13.3860(3)
Zellvolumen, V / \AA^3	2398.57(9)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	$Z = 2$
Kristallgröße / mm^3	0.110 x 0.104 x 0.097
Kristallfarbe	dunkelrot
Röntgenographische Dichte / g cm^{-3}	4.761
Messbereich / $^\circ$	$8.62 < 2\theta < 70.28$
Gemessene Reflexe	49483
Unabhängige Reflexe	1010
Beobachtete Reflexe	1005
Verfeinerte Parameter	52
R_{int}	0.0832
$F(000)$	3108
Absorptionskorrektur	semi-empirisch, Multi-Scan
Absorptionskoeffizient / mm^{-1}	12.7
Min. / max. Transmission	0.06636 / 0.11090
Min. / max. Restelektronendichte / $\text{e} / \text{\AA}^3$	2.139 / -1.613
Goof	1.625
$R1$ [$I > 2\sigma(I)$]	0.0579 [0.0572]
$wR2$ [$I > 2\sigma(I)$]	0.0968 [0.0967]

Tabelle 9.38: Atompositionen und isotrope Auslenkungsparameter von BaCe₁₂[Si₁₆Al₁₄O₁₂N₃₆]O₆ aus der Einkristall-Strukturanalyse (Standardabweichungen in Klammern). U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des Tensors U_{ij} .

Atom	Wyck	x	y	z	$s.o.f.$	U_{eq}
Ce1	24g	0.36998(4)	x	0.05151(5)	1	0.02034(16)
Ba2	8c	0.0114(6)	x	x	0.25	0.034(4)
Si1,Al1a	24g	0.15012(17)	x	0.3100(2)	0.53,0.47	0.0088(5)
Si2,Al2a	12e	0.2994(4)	0	0	0.53,0.47	0.0086(8)
Al1,Si1a	24g	0.20566(17)	x	0.9539(3)	0.47,0.53	0.0093(5)
O1 ^[2]	24g	0.2138(6)	x	0.3963(9)	1	0.035(3)
O2 ^[0]	12d	1/4	1/2	0	1	0.027(3)
N1 ^[2]	24g	0.0713(5)	x	0.3754(10)	1	0.019(2)
N2 ^[3]	24g	0.2309(5)	x	0.0830(7)	1	0.0120(16)
N3 ^[3]	24g	0.9224(6)	x	0.2275(9)	1	0.018(2)

Tabelle 9.39: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter (\AA^2) von BaCe₁₂[Si₁₆Al₁₄O₁₂N₃₆]O₆ aus der Einkristall-Strukturanalyse (Standardabweichungen in Klammern). Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form $-2\pi^2[(ha^*)^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ce1	0.0229(2)	U_{11}	0.0152(3)	0.00029(16)	U_{23}	-0.0104(3)
Ba2	0.034(4)	U_{11}	U_{11}	-0.0028(18)	U_{23}	U_{23}
Si1,Al1a	0.0094(8)	U_{11}	0.0075(12)	0.0005(7)	U_{23}	0.0000(10)
Si2,Al2a	0.0075(19)	0.0092(12)	U_{22}	0.0007(15)	0	0
Al1,Si1a	0.0103(8)	U_{11}	0.0075(13)	-0.0005(8)	U_{23}	-0.0013(11)
O1 ^[2]	0.036(4)	U_{11}	0.032(6)	0.004(3)	U_{23}	-0.015(5)
O2 ^[0]	0.034(8)	0.023(4)	U_{22}	0	0	0
N1 ^[2]	0.016(3)	U_{11}	0.024(5)	-0.003(3)	U_{23}	-0.006(3)
N2 ^[3]	0.014(3)	U_{11}	0.008(4)	-0.002(2)	U_{23}	0.003(3)
N3 ^[3]	0.012(3)	U_{11}	0.029(6)	0.002(3)	$-U_{23}$	0.001(3)

Tabelle 9.40: Ausgewählte Atomabstände (Å) und Winkel (°) in der Struktur von $\text{BaCe}_{12}[\text{Si}_{16}\text{Al}_{14}\text{O}_{12}\text{N}_{36}]\text{O}_6$ aus der Einkristall-Strukturanalyse (Standardabweichungen in Klammern)

Ce1 – O2 (2x)	2.4666(2)	Si1,Al1a – O1	1.670(12)
Ce1 – N1	2.606(12)	Si1,Al1a – N1	1.730(11)
Ce1 – O1	2.614(11)	Si1,Al1a – N2 (2x)	1.760(5)
Ce1 – N2	2.667(10)		
Ce1 – N1 (2x)	2.973(7)	Si2,Al2a – N1 (2x)	1.690(10)
		Si2,Al2a – N3 (2x)	1.756(11)
Ba2 – N3 (12x)	3.251(14)		
		Al1,Si1a – O1	1.709(12)
		Al1,Si1a – N3 (2x)	1.789(6)
		Al1,Si1a – N2	1.793(10)
O1 – Si1,Al1a – N1	105.8(6)	O1 – Al1,Si1a – N3 (2x)	113.3(4)
O1 – Si1,Al1a – N2 (2x)	111.3(4)	N3 – Al1,Si1a – N3	104.9(8)
N1 – Si1,Al1a – N2 (2x)	111.6(4)	O1 – Al1,Si1a – N2	101.4(5)
N2 – Si1,Al1a – N2	105.4(6)	N3 – Al1,Si1a – N2 (2x)	112.1(4)
N1 – Si2,Al2a – N1	106.0(9)	Si1,Al1a – O1 – Al1,Si1a	163.0(8)
N1 – Si2,Al2a – N3 (4x)	109.3(3)	Si2,Al2a – N1 – Si1,Al1a	112.6(7)
N3 – Si2,Al2a – N3	113.5(9)	Si1,Al1a – N2 – Si1,Al1a	118.6(6)
		Si1,Al1a – N2 – Al1,Si1a (2x)	119.3(3)
Ce1 – O2 – Ce1 (2x)	98.74(3)	Si2,Al2a – N3 – Al1,Si1a (2x)	121.1(3)
Ce1 – O2 – Ce1 (4x)	115.087(19)	Al1,Si1a – N3 – Al1,Si1a	115.1(6)

9.5 $\text{Ba}_3\text{Ce}_{13}[\text{Si}_{14}\text{AlO}_{10}\text{N}_{28}]$ — ein Sialon mit AlN_6 -Oktaedern

9.5.1 Einführung und Substitutionsverwandtschaft

Kürzlich wurde in unserer Arbeitsgruppe $\text{Ce}_{16}[\text{Si}_{15}\text{O}_6\text{N}_{32}]$ dargestellt und charakterisiert [212]. In dieser kubischen Verbindung konnte erstmals oktaedrisch durch N koordiniertes Si in einer Normaldruck-Verbindung festgestellt werden. Im Zuge von systematischen Untersuchungen zur Substitution in nitridischen Silicatverbindungen konnte nun $\text{Ba}_3\text{Ce}_{13}[\text{Si}_{14}\text{AlO}_{10}\text{N}_{28}]$ dargestellt werden. In dieser Verbindung liegt eine partielle Substitution von Ce durch Ba und Si durch Al gegenüber $\text{Ce}_{16}[\text{Si}_{15}\text{O}_6\text{N}_{32}]$ vor. Diese geht mit einem erhöhten Sauerstoffgehalt der neuen Verbindung einher, da der höhere Gehalt an weniger positiv geladenen Ionen (Ba^{2+} anstelle von Ce^{3+} , Al^{3+} anstelle von Si^{4+}) einen Ausgleich durch die Substitution von N^{3-} durch O^{2-} erfordert.

9.5.2 Synthese

Die Synthese von $\text{Ba}_x\text{Ce}_{16-x}[\text{Si}_{15-y}\text{Al}_y\text{O}_{6+(x+y)}\text{N}_{32-(x+y)}]$ mit $x \approx 3$ und $y \approx 1$ erfolgte im Hochfrequenzofen. Folgende Ausgangsstoffe wurden in einer Glove-Box (Argon-Atmosphäre) eingewogen und in einen Wolfram-Tiegel gefüllt: Ba (110 mg / 0.80 mmol, ABCR, 99.9%, Dendriten), BaCO_3 (150 mg / 0.76 mmol, Merck, p.a.), Ce (140 mg / 1.0 mmol, Alfa Aesar, 99.9%, Pulver), $\text{Si}(\text{NH})_2$ (105 mg / 1.8 mmol), AlN (50 mg / 1.2 mmol). Nach der Einwaage in der Glove-Box wurde der Tiegel in das Reaktorsystem des HF-Ofens überführt und genau zentriert. Die Synthese erfolgte unter dynamischer N_2 -Atmosphäre (d.h. N_2 wurde automatisch bei Bedarf während der Reaktion nachgeführt). Die Probe wurde in 1 h auf 1450°C und weiter in 2 h auf 1900°C (30 min Haltephase) erwärmt. Dann wurde langsam innerhalb von 45 h auf 1450°C abgekühlt und daraufhin der Ofen ausgeschaltet. Dadurch wurde die Probe in ca. 1 h auf Raumtemperatur abgeschreckt. Auf diese Weise wurde ein Produktgemenge erhalten, das als Hauptbestandteil eine in Abschnitt 7.4 auf Seite 150 beschriebene, nicht vollständig kristallographisch charakterisierte Phase enthielt. Daneben fielen zwei weitere gut kristallisierte Phasen, eine schlechter kristallisierte, nicht identifizierbare Phase und amorphe erstarrte Schmelzen an, die im Pulverdiffraktogramm ein deutliches „amorphes Halo“ im Untergrund verursachten. Die beiden gut kristallisierten Phasen waren $\text{Ba}_3\text{Ce}_{13}[\text{Si}_{14}\text{AlO}_{10}\text{N}_{28}]$ und $\text{BaCe}_{12}[\text{Si}_{16}\text{Al}_{14}\text{O}_{12}\text{N}_{36}]\text{O}_6$ (Abschnitt 9.4 auf Seite 239). Die Herstellung phasenreiner Proben der beiden letztgenannten Verbindungen gelang nicht. $\text{Ba}_3\text{Ce}_{13}[\text{Si}_{14}\text{AlO}_{10}\text{N}_{28}]$ lag in roten polyedrischen Kristallen (Durchmesser ca. 0.08 mm) vor, die keine Auslöschung im polarisierten Licht zeigten. Die Verbindung ließ sich gut von den anderen Phasen isolieren.

9.5.3 EDX-Analytik

Die chemische Analytik an $\text{Ba}_3\text{Ce}_{13}[\text{Si}_{14}\text{AlO}_{10}\text{N}_{28}]$ erfolgte mittels energiedispersiver Röntgenmikroanalytik an dem zuvor für die Sammlung der Einkristalldaten verwendeten Einkristall.

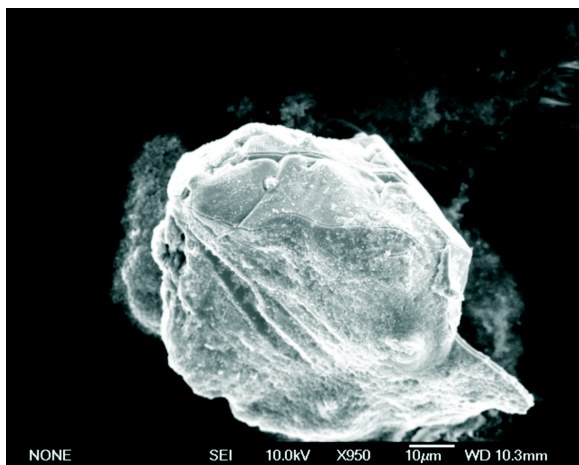


Abbildung 9.20: REM-Aufnahme eines Kristalles von $\text{Ba}_3\text{Ce}_{13}[\text{Si}_{14}\text{AlO}_{10}\text{N}_{28}]$ nach ca. acht Wochen Lagerung an Luft. Im oberen Bereich treten deutlich erkennbar Risse auf.

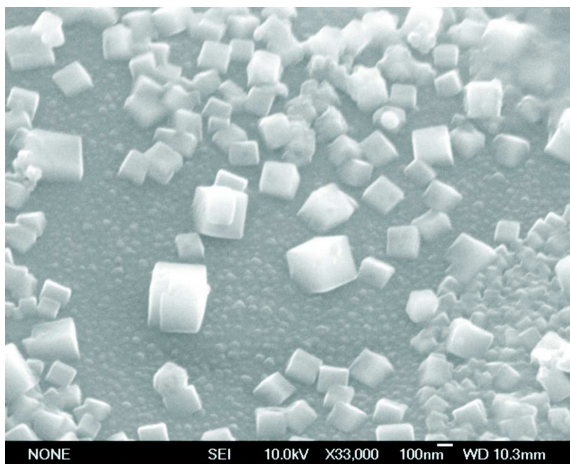


Abbildung 9.21: Ausschnittvergrößerung aus der REM-Aufnahme (links) von $\text{Ba}_3\text{Ce}_{13}[\text{Si}_{14}\text{AlO}_{10}\text{N}_{28}]$. Es sind würfelförmige Aufwachsungen zu erkennen.

Der Kristall wurde mit Hilfe eines selbstklebenden Leitkohlenstoff-Pads auf einen Messingträger geklebt und mit Kohlenstoff bedampft. Bei der Durchführung der EDX-Analysen fiel auf, dass der Kristall Risse aufwies und mit sehr kleinen würfelförmigen Kristalliten bewachsen war (Abbildungen 9.20 und 9.21). Dies deutet auf eine teilweise Zersetzung des Kristalles hin, der nach der Datensammlung für die Einkristallstrukturanalyse ca. acht Wochen lang Luft ausgesetzt war. Lichtmikroskopisch konnten keine Veränderungen des Kristalles festgestellt werden. Da der Kristall direkt nach der Synthese der Einkristalldiffraktion unterzogen worden war und im Beugungsbild keinerlei Anzeichen einer Zersetzung des Kristalles (z.B. Veränderungen der Reflexform, Verlust von Intensität oder Pulverringe) detektiert werden konnten, kann davon ausgegangen werden, dass der Kristall zum Zeitpunkt der Messung unzersetzt vorlag. Weiterhin konnte keine Bildung von Rissen bei allen weiteren überprüften Kristallen aus dieser Arbeit (z.B. $\text{Ln}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{X}$ oder $\text{Ln}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$) vorgefunden werden. Die qualitative chemische Zusammensetzung der Verbindung wurde durch EDX-Analysen bestimmt. Da sich durch EDX-Analysen keine genaue Summenformel bestimmen läßt, stellt die hier angegebene Summenformel eine Optimierung aus Einkristall-Strukturanalyse (molares Verhältnis Ba : Ce) und EDX-Analytik dar.

9.5.4 Einkristallstruktur

Die Datensammlung für die Einkristall-Strukturanalysen erfolgte mit einem Stoe IPDS-I Diffraktometer (Mo-K α -Strahlung). Die Integration der Daten wurde mit der gerätespezifischen Software vorgenommen.

Aufgrund der beobachteten systematischen Auslöschungen, bzw. der vorliegenden Reflexbedingungen $0kl$ mit $k = 2n$ und $00l$ mit $l = 2n$ des kubischen Gitters wurde die Raumgruppe $Pa\bar{3}$ (Nr. 205) bestimmt. Die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden mit Hilfe des Programmes SHELXS [60]. Die Verfeinerung erfolgte mit SHELXL [61] und gelang mit anisotropen thermischen Auslenkungsparametern für alle Atome. Die resultierenden R -Werte betragen $R1 = 0.0355$ [0.0706], $wR2 = 0.0665$ [0.0733] (Werte für $[I > 2\sigma(I)]$, Werte in eckigen Klammern für alle Reflexe). Für die Verfeinerung der Leichtatome O, N wurde ein Besetzungsmodell gewählt, dass sich an *Paulings* Regeln orientiert [139]. Dies führte zur Besetzung aller verbrückenden Positionen mit N und zur Mischbesetzung aller terminalen Position mit O und N. Dieses Modell wurde angewendet, da O und N durch Röntgenstrahlung nicht unterscheidbar sind und keine ausreichenden Mengen

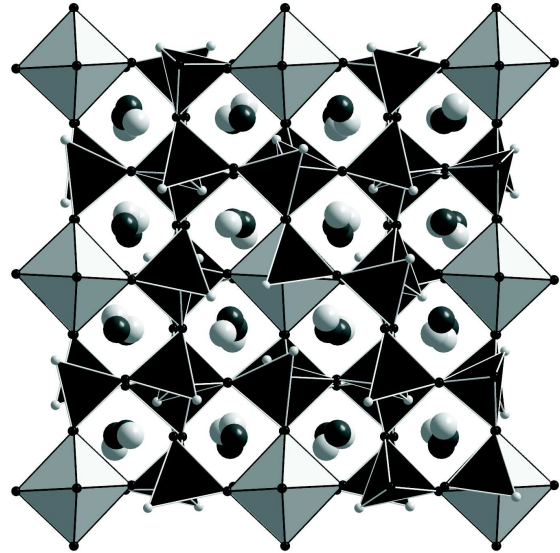


Abbildung 9.22: Überblick über die Elementarzelle von Ba₃Ce₁₃[Si₁₄AlO₁₀N₂₈]. Si: innerhalb der geschlossenen schwarzen Tetraeder, Al: innerhalb der geschlossenen hellgrauen Oktaeder, N: schwarze kleine Kugeln, O,N: hellgraue kleine Kugeln, Ba,Ce: hellgraue große Kugeln, Ce: dunkelgraue große Kugeln. Blick entlang c .

phasenreiner Proben für Neutronenbeugungsuntersuchungen zur Verfügung standen. Al, dessen Anwesenheit in der Verbindung sicher durch EDX-Analytik bewiesen werden konnte, wurde auf eine sechsfach durch N umgebene Position gesetzt. Dies erschien sinnvoll, da Al-N-Abstände gewöhnlich länger als Si-N-Abstände sind. Dies wurde für das System Si/Al/O/N durch *Lauterbach* ausführlich diskutiert und anhand von Datenbankeinträgen dokumentiert [135]. Alle vorhandenen Tetraederzentren wurden mit Si besetzt, wobei eine Teilbesetzung durch Al, d.h. ein höherer Al-Gehalt der Verbindung aufgrund der Ungenauigkeit der analytischen Messungen nicht ausgeschlossen werden kann. Da Si und Al durch die Röntgenmethode nicht unterschieden werden können, wurde für die Strukturrechnungen ein chemisch plausibles Modell eingestetzt. Die Besetzung der Schweratomlagen mit Ce³⁺ und Ba²⁺ wurde anfangs unter der Bedingung der Vollbesetzung aller vier Schweratompositionen frei verfeinert, wobei die Besetzungsfaktoren von Ce auf den Lagen Ln1 und Ln4 gegen 1 (= Vollbesetzung) konvergierten und daraufhin auf diesen Wert festgesetzt wurden. Die Besetzungsfaktoren der Lagen Ln2 und Ln3 wurden verfeinert, wobei die Rechnung gegen Werte, die die Anwesenheit

von drei Ba-Atomen pro Formeleinheit anzeigten, konvergierte. Dies wurde deshalb mit Hilfe eines Restraints fixiert. Relevante kristallographische Daten finden sich in Tabelle 9.41 auf Seite 252. Die Positionen der Atome können Tabelle 9.42 auf Seite 253, die thermischen Auslenkungsparameter Tabelle 9.43 auf Seite 254 entnommen werden. In Tabelle 9.44 auf Seite 255 sind ausgewählte interatomare Abstände und Winkel aufgelistet. Bemerkenswert ist hier, dass die im anionischen Netzwerk auftretenden Abstände und Winkel alle im Rahmen der Fehler identisch mit den in $\text{Ce}_{16}[\text{Si}_{15}\text{O}_6\text{N}_{32}]$ vorgefundenen Abständen und Winkeln sind.

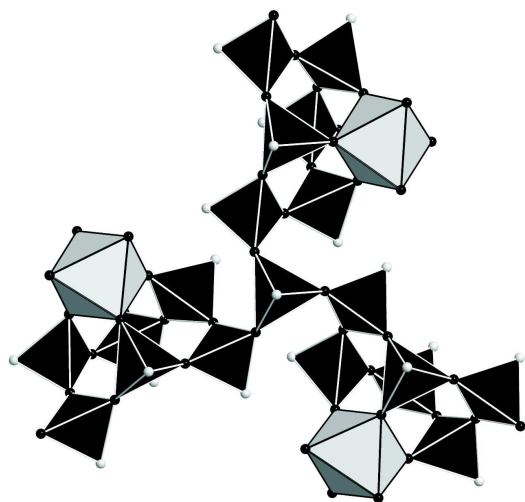


Abbildung 9.23: Verknüpfungsmotiv aus der Struktur von $\text{Ba}_3\text{Ce}_{13}[\text{Si}_{14}\text{AlO}_{10}\text{N}_{28}]$. Si: innerhalb der geschlossenen schwarzen Tetraeder, Al: innerhalb der geschlossenen hellgrauen Oktaeder, N: schwarze kleine Kugeln, O,N: hellgraue kleine Kugeln. Blick entlang [111].

keine Vernetzung in die dritte Dimension stattfindet. Die anionische Teilstruktur der Verbindung $\text{Ba}_3\text{Ce}_{13}[\text{Si}_{14}\text{AlO}_{10}\text{N}_{28}]$ läßt sich gemäß $\infty^3 [(\text{Si}_{14}^{[4]}\text{Al}_1^{[6]}\text{O}_{10}^{[1]}\text{N}_4^{[1]}\text{N}_{24}^{[2]})^{45-}]$ beschreiben. Die AlN_6 -Oktaeder sind über alle sechs Ecken mit $\text{Si}(\text{O},\text{N})_4$ -Tetraedern verknüpft. Hierdurch entstehen auf beiden Seiten eines Oktaeders Sechseringe, zwischen denen die AlN_6 -Oktaeder „eingeklemmt“ vorliegen (Abbildung 9.24 auf der nächsten Seite).

AlN_6 -Oktaeder konnten bisher in Festkörperverbindungen nur in der kubischen Hochdruckphase von AlN und in dünnen Schichten gefunden werden. Für die Hochdruckphase konnte eine Elementarzelle von 3.938 \AA bestimmt werden [213], was auf einen Al-N-Abstand von 1.97 \AA schließen läßt. In Schichten von mit Ti dotiertem kubischen AlN [214] wurde der Al-N-Abstand zu 2.095 \AA bestimmt. In der hier vorgestellten Verbindung $\text{Ba}_3\text{Ce}_{13}[\text{Si}_{14}\text{AlO}_{10}\text{N}_{28}]$ beträgt der entsprechende Abstand $2.108(7) \text{ \AA}$. Dies liegt sehr nahe an dem Wert der bei Normaldruck stabilen dünnen Schichten. Eventuell

Die Verbindung $\text{Ba}_3\text{Ce}_{13}[\text{Si}_{14}\text{AlO}_{10}\text{N}_{28}]$ kristallisiert isotyp zu $\text{Ce}_{16}[\text{Si}_{15}\text{O}_6\text{N}_{32}]$ [212]. Es liegt ein dreidimensional vernetztes anionisches Gerüst aus $\text{Si}(\text{O},\text{N})_4$ -Tetraedern und AlN_6 -Oktaedern vor (Abbildung 9.22 auf der vorherigen Seite). Die Tetraeder sind ausschließlich vom Q^3 -Typ. Dies würde im Fall des alleinigen Vorhandenseins von Tetraeder zu einer Schichtstruktur führen. Im vorliegenden Fall erfolgt die Vernetzung in die dritte Dimension über die AlN_6 -Oktaeder. Ein charakteristisches Motiv der Struktur ist ein zentrales $\text{Si}(\text{O},\text{N})_4$ -Tetraeder, das drei Sechser-Ringe aus weiteren Tetraeder verknüpft, die wiederum jeweils ein AlN_6 -Oktaeder koordinieren (Abbildung 9.23). Ein ähnliches Motiv aus einem zentralen Tetraeder und drei Dreier-Ringen anstatt der Sechser-Ringe findet man in der hyperbolisch gewellten Schichtstruktur von $\text{Ln}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$ (Abschnitt 7.2.3 auf Seite 88) in der allerdings

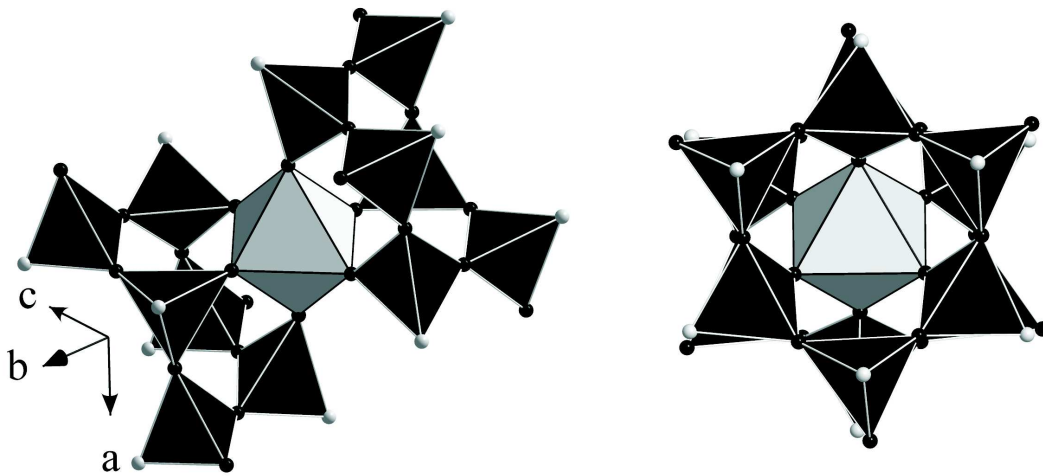


Abbildung 9.24: Umgebung der AlN_6 -Oktaeder in $\text{Ba}_3\text{Ce}_{13}[\text{Si}_{14}\text{AlO}_{10}\text{N}_{28}]$. Si: innerhalb der geschlossenen schwarzen Tetraeder, Al: innerhalb der geschlossenen hellgrauen Oktaeder, N: schwarze kleine Kugeln, O,N: hellgraue kleine Kugeln. Rechts: Blick entlang $[111]$.

kann die vorliegende starke Vernetzung in der Struktur von $\text{Ba}_3\text{Ce}_{13}[\text{Si}_{14}\text{AlO}_{10}\text{N}_{28}]$ die in den dünnen Schichten vorliegende Stabilisierung durch Ti ersetzen. Vergleicht man den vorliegenden Abstand mit dem Si-N-Abstand in der kubischen Hochdruckmodifikation von Si_3N_4 (1.863 \AA [25]), so ist erkennbar, dass der Abstand dort deutlich geringer ausfällt, was eine Besetzung der oktaederisch koordinierten Position in $\text{Ba}_3\text{Ce}_{13}[\text{Si}_{14}\text{AlO}_{10}\text{N}_{28}]$ durch Al glaubhaft erscheinen läßt. Auch ist eine Umgebung durch N anstelle von O plausibel, da Al-O-Abstände in oktaedrischer Koordination meist kürzer ausfallen als der gefundene Al-N-Abstand. In γ -Aluminiumoxidnitrid ($\text{Al}_{2.85}\text{O}_{3.45}\text{N}_{0.55}$ [215]) z.B. liegen die Abstände Al-(O,N) zwischen 1.807 und 1.940 \AA . Jedoch können auch größere Abstände auftreten, wie z.B. im Kyanit (Al_2SiO_5 [216]) mit Al-O-Abständen von 1.814 – 1.998 \AA . Für die Besetzung der Umgebung der Al-Atome mit N spricht weiterhin die Tatsache, dass es sich bei der betroffenen kristallographischen Lage nicht um eine terminale, sondern um eine zweifach verbrückende Position handelt. Nach *Paulings* Regeln sollte sich dort mit höherer Wahrscheinlichkeit ein N-Atom befinden.

In der Struktur von $\text{Ba}_3\text{Ce}_{13}[\text{Si}_{14}\text{AlO}_{10}\text{N}_{28}]$ existieren vier Schweratompositionen, die in $\text{Ce}_{16}[\text{Si}_{15}\text{O}_6\text{N}_{32}]$ ausschließlich mit Cer-Atomen besetzt sind. In $\text{Ba}_3\text{Ce}_{13}[\text{Si}_{14}\text{AlO}_{10}\text{N}_{28}]$ tritt nun zusätzlich Ba^{2+} als Kation auf. Anhand der Einkristallröntgendaten konnte eine Besetzung durch Ba^{2+} nur auf den Positionen $Ln2$ und $Ln3$ verfeinert werden. Die Positionen $Ln1$ und $Ln4$ werden ausschließlich durch Ce^{3+} besetzt. Ce1 wird neunfach, (Ce,Ba)2 achtfach (verzerrtes quadratisches Antiprisma), (Ba,Ce)3 sechsfach (verzerrtes Oktaeder) und Ce4 zehnfach von O,N-Atomen koordiniert.

Köllisch [217] leitete die Struktur von $\text{Ba}_3\text{Ce}_{13}[\text{Si}_{14}\text{AlO}_{10}\text{N}_{28}]$ vom idealen Perowskit ab. Dies gilt auch für $\text{Ba}_3\text{Ce}_{13}[\text{Si}_{14}\text{AlO}_{10}\text{N}_{28}]$, da die Strukturen isotyp kristallisieren.

Die Struktur kann somit als eine verzerrte Defektvariante $\text{Ba}_3\text{Ce}_{13}[\text{Si}_{14}\text{Al}\square_1\text{O}_{10}\text{N}_{28}\square_{10}]$ einer $4 \times 4 \times 4$ -fachen Überstruktur des kubischen Perowskit-Typs ABX_3 aufgefasst werden.

Tabelle 9.41: Kristallographische Daten und Details der Einkristall-Strukturbestimmung für $\text{Ba}_3\text{Ce}_{13}[\text{Si}_{14}\text{AlO}_{10}\text{N}_{28}]$

Diffraktometer	Stoe IPDS-I
Monochromator	Graphit
Strahlung	Mo-K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)
Temperatur / K	293(2)
Raumgruppe	$Pa\bar{3}$ (Nr. 205), kubisch
Zellparameter, a / \AA	15.420(2)
Zellvolumen, V / \AA^3	3666.5(7)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	$Z = 4$
Kristallgröße / mm^3	0.071 x 0.066 x 0.063
Kristallfarbe	rot
Röntgenogr. Dichte / g cm^{-3}	5.808
Messbereich / $^\circ$	$5.90 < 2\theta < 63.28$
Gemessene Reflexe	24310
Unabhängige Reflexe	2057
Beobachtete Reflexe	1337
Verfeinerte Parameter	110
Restraints	4
R_{int}	0.1174
$F(000)$	5628
Extinktionskoeffizient, χ	0.000021(6)
Absorptionskorrektur	semi-empirisch, Multi-Scan
Absorptionskoeffizient / mm^{-1}	19.495
Min./max.Transmission	0.05773 / 0.10648
Min./max.Restelektronendichte / $\text{e} / \text{\AA}^3$	2.662 / -1.862
Goof	0.891
$R_1[I > 2\sigma(I)]$	0.0706 [0.0355]
$wR2[I > 2\sigma(I)]$	0.0733 [0.0665]

Tabelle 9.42: Atompositionen und isotrope Auslenkungsparameter von Ba₃Ce₁₃[Si₁₄AlO₁₀N₂₈] aus der Einkristall-Strukturanalyse (Standardabweichungen in Klammern). U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des Tensors U_{ij} .

Atom	Wyck.	x	y	z	<i>s.o.f.</i>	U_{eq}
Ce1	24 <i>d</i>	0.36996(3)	0.10149(3)	0.12425(3)	1	0.01189(11)
Ce2, Ba2	24 <i>d</i>	0.37522(3)	0.35300(3)	0.13408(3)	0.8180(1), 0.1820(1)	0.01656(12)
Ce3, Ba3	8 <i>c</i>	0.59706(4)	1- x	$1/2-x$	0.0461(3), 0.9539(3)	0.0195(2)
Ce4	8 <i>c</i>	0.37946(3)	$x+1/2$	$1/2-x$	1	0.01023(14)
Si1	24 <i>d</i>	0.47701(17)	0.24461(15)	-0.01149(17)	1	0.0110(4)
Si2	24 <i>d</i>	0.51481(15)	0.25688(14)	0.26993(17)	1	0.0081(4)
Si3	8 <i>c</i>	0.72822(16)	$x+1/2$	$1/2-x$	1	0.0087(6)
Al4	4 <i>b</i>	$1/2$	0	0	1	0.0169(13)
O1,N1a ^[1]	24 <i>d</i>	0.4567(5)	0.1967(5)	0.2044(5)	0.71, 0.29	0.0214(14)
N1 ^[2]	24 <i>d</i>	0.4962(4)	0.2361(5)	0.3776(5)	1	0.0154(14)
N2 ^[2]	24 <i>d</i>	0.6219(5)	0.2425(5)	0.2434(4)	1	0.0135(14)
N3 ^[2]	24 <i>d</i>	0.4999(5)	0.1365(5)	0.0071(4)	1	0.0127(13)
N4,O4a ^[1]	24 <i>d</i>	0.5203(5)	0.3246(6)	0.0467(5)	0.29, 0.71	0.0293(17)
N5 ^[2]	24 <i>d</i>	0.4970(5)	0.3645(5)	0.2494(4)	1	0.0126(15)
N6,O6a ^[1]	8 <i>c</i>	0.7913(4)	$x-1/2$	$x+1/2$	0.29, 0.71	0.018(2)

Tabelle 9.43: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter (\AA^2) von $\text{Ba}_3\text{Ce}_{13}[\text{Si}_{14}\text{AlO}_{10}\text{N}_{28}]$ aus der Einkristall-Strukturanalyse (Standardabweichungen in Klammern). Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form $-2\pi^2[(ha^*)^2U_{11} + \dots 2hka^*b^*U_{12}]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ce1	0.0106(2)	0.0125(2)	0.0126(2)	-0.00335(15)	-0.00033(15)	0.00002(15)
(Ce,Ba)2	0.0205(2)	0.0140(2)	0.0152(2)	-0.00201(17)	-0.00627(18)	-0.00344(18)
(Ce,Ba)3	0.0195(2)	U_{11}	U_{11}	0.0070(2)	$-U_{23}$	$-U_{23}$
Ce4	0.01023(14)	U_{11}	U_{11}	0.00005(15)	$-U_{23}$	U_{23}
Si1	0.0099(11)	0.0146(12)	0.0085(10)	-0.0008(7)	0.0012(9)	0.0014(7)
Si2	0.0081(10)	0.0077(10)	0.0086(9)	-0.0008(8)	-0.0007(9)	0.0002(7)
Si3	0.0087(6)	U_{11}	U_{11}	-0.0017(8)	$-U_{23}$	U_{23}
Al4	0.0169(13)	U_{11}	U_{11}	-0.0014(15)	U_{23}	$-U_{23}$
O1,N1a	0.015(3)	0.024(4)	0.025(4)	-0.001(3)	0.006(3)	-0.003(3)
N1	0.015(4)	0.015(3)	0.016(4)	0.001(3)	0.000(3)	-0.001(3)
N2	0.010(3)	0.020(4)	0.010(3)	-0.002(2)	0.002(3)	0.003(3)
N3	0.012(3)	0.016(4)	0.010(3)	0.002(3)	0.001(2)	0.000(2)
N4,O4a	0.020(4)	0.038(5)	0.029(4)	-0.013(3)	0.001(3)	-0.003(3)
N5	0.017(4)	0.011(4)	0.010(3)	0.000(2)	0.001(2)	0.004(2)
N6,O6a	0.018(2)	U_{11}	U_{11}	0.003(2)	U_{23}	$-U_{23}$

Tabelle 9.44: Ausgewählte Atomabstände (Å) und Winkel (°) in der Struktur von Ba₃Ce₁₃[Si₁₄AlO₁₀N₂₈] aus der Einkristall-Strukturanalyse (Standardabweichungen in Klammern)

Ce1 – O1	2.339(7)	Ce2 – N4,O4A	2.465(8)
Ce1 – N3	2.466(7)	Ce2 – N2	2.537(7)
Ce1 – N2	2.545(7)	Ce2 – N5	2.591(7)
Ce1 – N3	2.548(7)	Ce2 – N5	2.644(7)
Ce1 – O1,N1A	2.748(7)	Ce2 – N4	2.648(8)
Ce1 – N3	2.751(7)	Ce2 – N1	2.712(7)
Ce1 – N1	2.874(7)	Ce2 – N6,O6A	2.9081(8)
Ce1 – N5	3.025(7)	Ce2 – O1	2.925(8)
Ce1 – N2	3.096(7)		
		Ce4 – N6,O6A	2.353(11)
Ce3 – N1 (3x)	2.678(7)	Ce4 – N5 (6x)	2.713(7)
Ce3 – N4,O4A (3x)	2.788(9)	Ce4 – N3 (3x)	2.718(7)
		Ce4 – N1 (3x)	2.851(7)
Si1 – N4	1.666(8)	Si2 – O1	1.638(8)
Si1 – N3	1.728(7)	Si2 – N5	1.711(8)
Si1 – N5	1.743(8)	Si2 – N1	1.715(8)
Si1 – N1	1.760(8)	Si2 – N2	1.716(8)
Si3 – N6	1.686(12)	Al4 – N3 (6x)	2.108(7)
Si3 – N2 (3x)	1.711(8)		
N4 – Si1 – N3	122.9(4)	O1 – Si2 – N5	110.3(4)
N4 – Si1 – N5	108.6(4)	O1 – Si2 – N1	113.6(4)
N3 – Si1 – N5	104.0(3)	N5 – Si2 – N1	109.5(3)
N4 – Si1 – N1	109.3(4)	O1 – Si2 – N2	107.8(4)
N3 – Si1 – N1	106.8(4)	N5 – Si2 – N2	103.7(4)
N5 – Si1 – N1	103.3(4)	N1 – Si2 – N2	111.6(3)
N6 – Si3 – N2 (3x)	109.4(3)	N3 – Al4 – N3	87.0(3)
			(6x)
N2 – Si3 – N2 (3x)	109.6(3)	N3 – Al4 – N3	93.0(3)
			(6x)
		N3 – Al4 – N3	180.0(5)
			(3x)
Si2 – N1 – Si1	159.5(5)	Si3 – N2 – Si2	151.4(5)
Si1 – N3 – Al4	162.7(4)	Si2 – N5 – Si1	165.3(4)

Kapitel 10

Lumineszenzeigenschaften Ce³⁺-haltiger silicatverwandter nitridischer Verbindungen

10.1 Ce³⁺ als lumineszierendes Zentrum

Die dreiwertigen Lanthanoid-Ionen zeigen aufgrund einer schwachen Kopplungskonstante ($S \leq 1$) im Regelfall Anregungs- und Emissionsspektren mit scharfen Linienbanden. Im Fall von Ce³⁺ gilt dies nicht, weil hier $5d \rightarrow 4f$ Übergänge dominieren. Durch die vorliegende Kristallfeldaufspaltung der $5d$ -Orbitale kommt es zu mehreren breiten Maxima im Anregungsspektrum. Im Fall einer oktaedrischen Umgebung im Kristall mit Lage-Symmetrie O_h erwartet man ein Duplett (e_g und t_{2g}). Bei Abweichungen von dieser Symmetrie resultieren weitere Aufspaltungen und dadurch eine größere Anzahl von Maxima. Im Emissionsspektrum tritt ein Duplett auf, da der Grundzustand von Ce³⁺ in $^2F_{5/2}$ und $^2F_{7/2}$ aufgespalten ist. Aufgrund der großen Sensitivität des Ce³⁺-Ions gegenüber dem Kristallfeld können die Energiewerte für Aufnahme und Abgabe von Photonen in einem breiten Bereich verändert werden. Dies macht Ce³⁺ zu einem vielseitig verwendbaren lumineszierenden Zentrum (Aktivator) in technischen Anwendungen.

10.2 Reine Cer-Verbindungen

10.2.1 Ce₃[Si₆N₁₁] und Ce₄[Si₄O_{3+x}N_{7-x}]Cl_{1-x}O_x

Da die in der vorliegenden Arbeit hauptsächlich verwendete Synthesetechnik (HF-Ofen) im allgemeinen Ce-Verbindungen mit Ce in der Oxidationsstufe +III hervorbringt (vgl. Abschnitte 7.2.7 auf Seite 108 und 7.2.10 auf Seite 115), wurde versucht mit Hilfe analoger Synthesen Ce³⁺ in geeignete Wirtsgitter einzuführen. Zusätzlich wurden auch reine Ce-Verbindungen, d.h. Verbindungen mit vollständig durch Ce³⁺ besetzten Kationenplätzen hergestellt, um auch hier die Lumineszenzeigenschaften zu untersuchen. Dafür

boten sich die Verbindungen $\text{Ce}_3[\text{Si}_6\text{N}_{11}]$ [74] und $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$ [218] an.

10.2.2 Synthese

$\text{Ce}_3[\text{Si}_6\text{N}_{11}]$ lässt sich mit Hilfe einer etablierten Syntheseroute leicht herstellen. Von $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$ lagen bereits geeignete Proben vor (siehe Abschnitt 7.2.2 auf Seite 87). Die Synthese von $\text{Ce}_3[\text{Si}_6\text{N}_{11}]$ wurde gemäß [74] im Hochfrequenzofen durchgeführt. Folgende Ausgangsstoffe wurden in einer Glove-Box (Argon-Atmosphäre) eingewogen und in einen Wolfram-Tiegel gefüllt: Ce (84 mg / 0.6 mmol, Chempur, 99.9%, Späne) und $\text{Si}(\text{NH})_2$ (70 mg / 1.2 mmol). Nach der Einwaage in der Glove-Box wurde der Tiegel in das Reaktorsystem des HF-Ofens überführt und genau zentriert. Die Synthese erfolgte unter dynamischer N_2 -Atmosphäre (d.h. N_2 wurde automatisch bei Bedarf während der Reaktion nachgeführt). Die Probe wurde innerhalb von 2 h auf 1900°C (1 h Haltephase) erwärmt. Dann wurde langsam innerhalb von 40 h auf 1250°C abgekühlt und daraufhin der Ofen ausgeschaltet. Dadurch wurde die Probe in ca. 1 h auf Raumtemperatur abgeschreckt. Es konnten gelbe Einkristalle (quaderförmige Gestalt mit einer Kantenlänge von ca. 0.15 mm) erhalten werden. Die erhaltenen Proben waren nahezu phasenrein und konnten mit Hilfe von Pinzette und Mikroskop von Resten von Fremdphasen befreit werden. Die Reinheit der Proben wurde pulverdiffraktometrisch kontrolliert.

10.2.3 Lumineszenzspektren

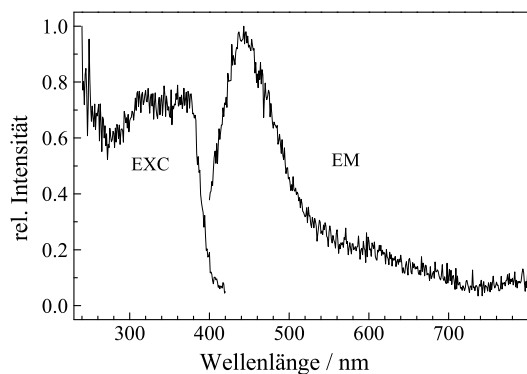


Abbildung 10.1: Lumineszenzspektren von $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$. Gezeigt werden Anregungsspektrum (EXC, $\lambda_{mon} = 445 \text{ nm}$) und Emissionsspektrum (EM, $\lambda_{exc} = 330 \text{ nm}$).

Zur Bestimmung der Lumineszenzeigenschaften wurden die Anregungs- und Emissionsspektren von $\text{Ce}_3[\text{Si}_6\text{N}_{11}]$ und $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$ gemessen. Für die Aufnahme quantitativ auswertbarer Spektren zur Bestimmung der Quantenausbeute stand nicht genügend Probenmaterial zur Verfügung.

Im Emissionsspektrum ($\lambda_{exc} = 330 \text{ nm}$) von $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$ (Abbildung 10.1) fällt die schwache Intensität der Banden (erkennbar am hohen Rauschen) auf. Der Grund hierfür ist Fluoreszenzlöschung durch hohe räumliche Nähe der Ce-Atome in den vorliegenden komplexen $[\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x\text{Ce}_4]^{(11-x)+}$ -Ionen, sogenanntes *concentration quenching*. Im Unter-

terschied zu den meisten bekannten Oxonitridosilicaten in denen die Kationen einzeln „sphärisch“ von O,N umgeben sind, gibt es hier engere Kontakte zwischen den Ce-Atomen. Die absorbierte Energie wird aufgrund des Überlapps der Energieniveaus der

Ce-Atome in erheblichem Ausmaß strahlungslos abgegeben. Die dennoch detektierbare schwache asymmetrische Emissionsbande (Duplett) hat ein Maximum bei $\lambda = 440$ nm, was 2.8 eV entspricht. Dieser Wert ist für Ce^{3+} nicht außergewöhnlich [219]. Das Anregungsspektrum ($\lambda_{mon} = 445$ nm) zeigt zwei Maxima bei $\lambda = 320$ nm (3.9 eV) und 370 nm (3.4 eV), durchaus typische Werte für $f \rightarrow d$ -Absorptionsübergänge von Ce^{3+} . Der Farbpunkt der Verbindung liegt bei $x = 0.223$ und $y = 0.198$ (türkisblau), das Lumenäquivalent bei 161.1 lm/W.

Die Verbindung $\text{Ce}_3[\text{Si}_6\text{N}_{11}]$ zeigt ein rauschärmeres Emissionsspektrum ($\lambda_{exc} = 330$ nm) (Abbildung 10.2), mit höheren Intensitäten als bei $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$. Jedoch tritt auch hier noch ein deutliches Ausmaß an Ce-Ce-Wechselwirkungen auf. Dies ist vornehmlich daran erkennbar, dass das rechte Maximum des Emissionsspektrums bei $\lambda = 610$ nm (2.0 eV) annähernd die gleiche Intensität zeigt wie das linke Maximum der asymmetrischen Emissionsbande bei $\lambda = 565$ nm (2.2 eV). Daraus kann auf eine Reabsorption aufgrund von überlappenden Energieniveaus geschlossen werden.

Die Maxima des Anregungsspektrums ($\lambda_{mon} = 580$ nm) liegen bei $\lambda = 330$ nm (3.4 eV) und 410 nm (3.0 eV). Im Vergleich dazu liegen die analogen Energieniveaus bei der dotierten Verbindung $\text{Gd}_3[\text{Si}_6\text{N}_{11}]:\text{Ce}$ (Abschnitt 10.3.4.3 auf Seite 270) zu höheren Wellenlängen, d.h. zu geringerer Energie verschoben. Dieser Unterschied wird dadurch bedingt, dass in $\text{Ce}_3[\text{Si}_6\text{N}_{11}]$ eine andere lokale Symmetrie vorliegt als in $\text{Gd}_3[\text{Si}_6\text{N}_{11}]:\text{Ce}$, weil die Ce-Atome in $\text{Ce}_3[\text{Si}_6\text{N}_{11}]$ als übernächsten Nachbarn stets wieder Ce-Atome haben. In $\text{Gd}_3[\text{Si}_6\text{N}_{11}]:\text{Ce}$ liegen die Aktivatoren dagegen in verdünnter Form vor und es tritt häufiger Gd als Ce als übernächster Nachbar auf. Der Farbpunkt von $\text{Ce}_3[\text{Si}_6\text{N}_{11}]$ befindet sich bei $x = 0.516$ und $y = 0.470$ (gelb) und das Lumenäquivalent beträgt 373.3 lm/W.

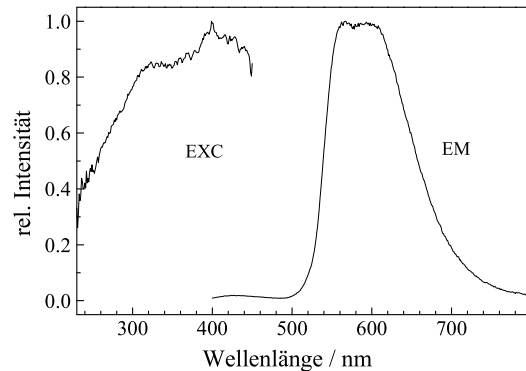


Abbildung 10.2: Lumineszenzspektren von $\text{Ce}_3[\text{Si}_6\text{N}_{11}]$. Gezeigt werden Anregungsspektrum (EXC, $\lambda_{mon} = 580$ nm) und Emissionsspektrum (EM, $\lambda_{exc} = 330$ nm).

Um das auftretende *concentration quenching* zu verhindern, war es nötig Proben mit niedrigerem Ce-Gehalt herzustellen. Es gelang jedoch nicht für eine Dotierung mit Cer geeignete isotype La-Verbindungen von $\text{Ce}_3[\text{Si}_6\text{N}_{11}]$ und $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$ herzustellen. Im Falle des gewünschten $\text{La}_3[\text{Si}_6\text{N}_{11}]$ wurde stets $\text{La}[\text{Si}_3\text{N}_5]$ [95] erhalten. Bei Versuchen mit Hilfe von AlN (Al-Einbau) eine Phase der Zusammensetzung $\text{La}_3\text{Si}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{6-x}$ zu erhalten, konnte ausschließlich ein am Arbeitskreis bekanntes La-Sialon mit inkommensurabler Struktur dargestellt werden. Da die Struktur noch nicht aufgeklärt und nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit war, wurde hier auf Dotierungsversuche verzichtet. Stattdessen wurde ein anderes Wirtsgitter ausgewählt. Dies soll im Folgenden genauer diskutiert werden.

10.3 Cer-dotierte Verbindungen

10.3.1 Einführung

Auf der Suche nach geeigneten Wirtsverbindungen für die Dotierung mit Ce^{3+} boten sich die Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Ln}_{6+\frac{x}{3}}[\text{Si}_{11}\text{N}_{20+x}]\text{O}_{1-x}$ [120,121] an. Diese weisen zum einen eine hohe Dichte auf, was für eventuelle Anwendungen als Szintillatoren von Vorteil wäre, zum anderen stellen sie synthetisch einfach zugängliche Vertreter nitridischer Silicatverbindungen mit $\text{Ln} = \text{Gd} - \text{Yb}$ dar. Mit $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ lassen sich die Verbindung der Zusammensetzung $\text{Ln}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ [95] recht einfach herstellen. Es gelang jedoch nicht die Endglieder der Reihen ($\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ und $\text{Lu}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$) herzustellen. Von den für eine Dotierung mit Ce^{3+} geeignet erscheinenden Verbindungen $\text{Ln}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$ mit $\text{Ln} = \text{Gd} - \text{Yb}$ wurden die Gd- und die Tb-Verbindung ausgewählt.

10.3.2 Der Strukturtyp $\text{Ln}_{6+\frac{x}{3}}[\text{Si}_{11}\text{N}_{20+x}]\text{O}_{1-x}$

Die Verbindungen $\text{Ln}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$ mit $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Gd} - \text{Yb}$ wurden erstmals von *Jeitschko* und *Woike* [121] dokumentiert, wobei speziell die Strukturlösungen und Verfeinerungen von $\text{Er}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$ und $\text{Er}_{6.254(3)}[\text{Si}_{11}\text{N}_{20.762(9)}]\text{O}_{0.238(9)}$ beschrieben wurden. Eine vollständige anisotrope Verfeinerung aller Atome gelang jedoch nicht.

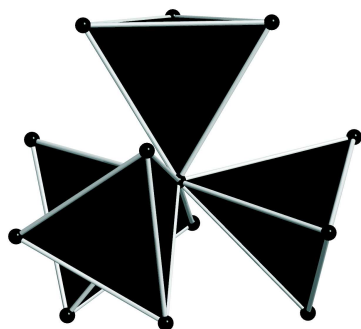


Abbildung 10.3: Sternförmige $[\text{N}^{[4]}(\text{SiN}_3)_4]$ -Einheit in Verbindungen der allgemeinen Formel $\text{Ln}_{6+\frac{x}{3}}[\text{Si}_{11}\text{N}_{20+x}]\text{O}_{1-x}$. N: schwarze Kugeln, Si: im Inneren der schwarzen Tetraeder.

In der Zwischenzeit wurden weitere Verbindungen der allgemeinen Formel $\text{Ln}_{6+\frac{x}{3}}[\text{Si}_{11}\text{N}_{20+x}]\text{O}_{1-x}$ dargestellt. Genauer sind dies $\text{Nd}_7[\text{Si}_8\text{Al}_3\text{N}_{20}]\text{O}$ von *Köllisch*, $\text{Yb}_{6.081}[\text{Si}_{11}\text{N}_{20.234}]\text{O}_{0.757}$ von *Huppertz* und $\text{Dy}_{0.33}\text{Sm}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{N}$ von *Orth* [120]. Weiterhin wurde eine neue Strukturverfeinerung von $\text{Er}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$ mit einem Fehlordnungsmodell mit gekoppelten Splitlagen und anisotroper Verfeinerung aller Atome von *Höppe* [120] vorgestellt. Die Verbindungen $\text{Ln}_{6+\frac{x}{3}}[\text{Si}_{11}\text{N}_{20+x}]\text{O}_{1-x}$ kristallisieren in der Raumgruppe $P\bar{3}1c$ (Nr. 159, trigonal). Die Kristallstruktur setzt sich aus einem dreidimensionalen Netzwerk kondensierter SiN_4 - und SiN_3O -Tetraeder zusammen. In den Kavitäten dieses Netzwerkes befinden sich Ln^{3+} -Ionen und einsame O^{2-} -Ionen. Im Folgenden soll eine kurze Strukturbeschreibung gegeben werden, eine wesentlich ausführlichere Strukturbeschreibung findet sich in der Dissertation von *Höppe* [136]. Die Struktur-

beschreibung folgt zunächst dem Fehlordnungsmodell A (welches einen Anteil von ca. 85% der Struktur ausmacht) aus der oben genannten Dissertation. Zur Veranschaulichung kann die Kristallstruktur von $\text{Ln}_{6+\frac{x}{3}}[\text{Si}_{11}\text{N}_{20+x}]\text{O}_{1-x}$ in Schichten senkrecht zu c aufgeteilt werden, die untereinander über sogenannte sternförmige Einheiten $[\text{N}^{[4]}(\text{SiN}_3)_4]$ vernetzt vorliegen (Abbildung 10.3). Dem zentralen N-Atom in diesen Einheiten kommt dabei formal Ammoniumcharakter zu. Die in der Struktur vorliegenden

Schichten werden vollständig aus Sechseringen aufgebaut (Abbildung 10.4) und liegen in einer Stapelfolge ABAB vor. Dabei sind die Schichten zueinander jeweils um 180° verdreht. Gemäß ${}^3_\infty[(\text{Si}_{11}^{[4]}\text{N}_1^{[1]}\text{N}_{15}^{[2]}\text{N}_3^{[3]}\text{N}_1^{[4]})^{12-}]$ liegen in $Ln_{6+\frac{x}{3}}[\text{Si}_{11}\text{N}_{20+x}]\text{O}_{1-x}$ alle bisher in Nitridosilicaten gefundenen topologischen Si–N–Si–Verbrückungsvarianten nebeneinander vor.

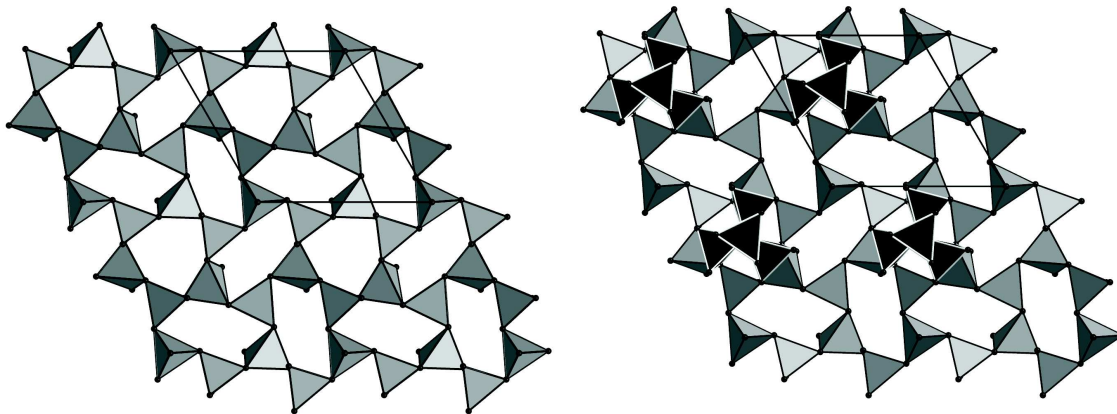


Abbildung 10.4: Sechseringschichten in Verbindungen der allgemeinen Formel $Ln_{6+\frac{x}{3}}[\text{Si}_{11}\text{N}_{20+x}]\text{O}_{1-x}$ (links) und Schichten mit verknüpfenden sternförmigen Einheiten (rechts). Si: im Inneren der Tetraeder, N: schwarze Kugeln. Blick entlang c .

Der Unterschied zwischen Fehlordnungmodell A und B besteht aus der gekoppelten Besetzung zweier Splitlagen (O1A, Si5A und O1B, Si5B). Durch diese Besetzung liegt im Fall A ein einsames verzerrt tetraedrisch durch $Ln2$ und $Ln3$ koordiniertes O^{2-} -Ion neben der sternförmigen $[\text{N}^{[4]}(\text{SiN}_3)_4]$ -Einheit vor. Im Fall B wird das vorher einsame O^{2-} -Ion in einen neuen SiN_3O -Tetraeder integriert und die sternförmige Einheit zu gunsten einer $[\text{N}^{[3]}(\text{SiN}_3)_3]$ -Einheit aufgelöst. Beide Motive wurden in anderen Nitridosilicaten bereits beobachtet und erklären schlüssig die Bindungsverhältnisse in $Ln_{6+\frac{x}{3}}[\text{Si}_{11}\text{N}_{20+x}]\text{O}_{1-x}$.

Die Schweratome liegen in den Hohlräumen des Tetraeder-Netzwerkes (Abbildung 10.5) und können prinzipiell drei kristallographische Lagen besetzen, wobei je nach Metallgehalt der Verbindung die Lage $Ln3$ mehr oder weniger stark besetzt vorliegt. $Ln1$ ist sechsfach verzerrt oktaedrisch von N, $Ln2$ sechsfach verzerrt oktaedrisch von einem O und fünf N und $Ln3$

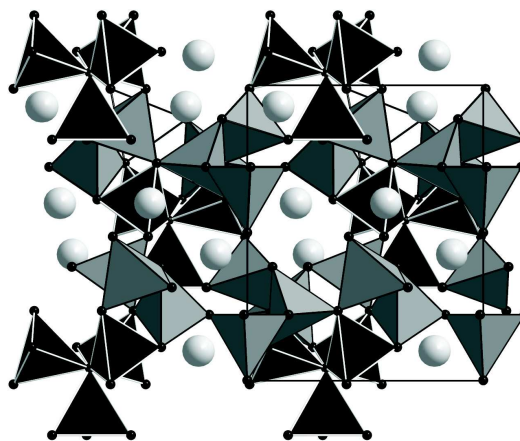


Abbildung 10.5: Ausschnitt aus der Struktur von $Ln_{6+\frac{x}{3}}[\text{Si}_{11}\text{N}_{20+x}]\text{O}_{1-x}$. Si: im Inneren der Tetraeder, N: schwarze Kugeln, Ln: große hellgraue Kugeln.

siebenfach in Form eines einfach überkappten trigonalen Antiprismas von einem O und sechs N umgeben. Dabei sind die mittleren Bindungsabstände von $Ln1$ und $Ln2$ fast gleich (ca. 2.4 \AA), der mittlere Bindungsabstand von $Ln3$ leicht länger (ca. 2.6 \AA). In $\text{Gd}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$ werden aufgrund einer durchgeführten *Rietveld*-Verfeinerung sehr ähnliche Verhältnisse angenommen.

10.3.3 Kationensubstitution: $\text{Ca}_{0.9}\text{Er}_{6.1}[\text{Si}_8\text{Al}_3\text{N}_{19}\text{O}]\text{O}$

Im Zuge von systematischen Untersuchungen konnte eine Kationen-Substitutionsvariante von $\text{Er}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$ dargestellt werden und ihre Zusammensetzung durch Mikrosonden-Analytik überprüft werden. $\text{Ca}_{0.9}\text{Er}_{6.1}[\text{Si}_8\text{Al}_3\text{N}_{19}\text{O}]\text{O}$ fiel in Einkristallen als Produkt einer geplanten Synthese von $\text{SrEr}[\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{7-x}]$ an, bei der CaCl_2 als Flux getestet werden sollte. Für die Synthese wurde das übliche Gemenge an Ausgangsstoffen (Abschnitt 9.1.2 auf Seite 186) eingewogen, wobei SrCl_2 durch CaCl_2 ($500 \text{ mg} / 4.51 \text{ mmol}$, Merck, p.a.) ausgetauscht wurde. Da sich CaCl_2 nicht zur Verbesserung der Kristallbildung eignete, wurde es weiterhin nicht mehr verwendet. Die Mikrosonden-Analysen (Parameter in Tabelle 10.1 auf der nächsten Seite) führen zu einer Summenformel $\text{Ca}_{0.9}\text{Er}_{6.1}[\text{Si}_8\text{Al}_3\text{N}_{19}\text{O}]\text{O}$. Die quantitativen Ergebnisse sind in Tabelle 10.2 auf der nächsten Seite aufgelistet. Eine Einkristallröntgenstrukturanalyse (Zellparameter $a = 9.828(8) \text{ \AA}$, $c = 10.663(20) \text{ \AA}$, $V = 891.9(14) \text{ \AA}^3$) konnte aufgrund der zu geringen Intensität des vorliegenden Datensatzes nicht mit befriedigenden thermischen Auslenkungsparametern durchgeführt werden. Die erfolgten Rechnungen ($R1 = 0.0809$) zeigten, dass das oben beschriebene Strukturmodell vorliegt. Es konnte festgestellt werden, dass der Einbau von Ca^{2+} auf der $Ln3$ -Lage erfolgt war. Dafür spricht auch der größere Ionenradius von Ca^{2+} (100 pm) im Vergleich zu Er^{3+} (89 pm). $\text{Ca}_{0.9}\text{Er}_{6.1}[\text{Si}_8\text{Al}_3\text{N}_{19}\text{O}]\text{O}$ demonstriert die Flexibilität des Strukturtyps hinsichtlich der Substitution verschiedener Strukturbausteine (Tetraederzentren Si/Al, Leichtatome O/N und Kationen Ln^{3+}/M^{2+}).

Tabelle 10.1: Parameter der EPMA-Analysen von $\text{Ca}_{0.9}\text{Er}_{6.1}[\text{Si}_8\text{Al}_3\text{N}_{19}\text{O}]\text{O}$

Element, Röntgenlinie	Standard	Spektrometer- kristall	Messzeit (Peak) / sek	Messzeit (Untergrund) / sek
Ca, $K\alpha$	CaSiO_3	PET	40	20
Er, $L\alpha$	ErPO_4	LIF	40	20
Si, $K\alpha$	$\text{Ce}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$	TAP	90	90
Al, $K\alpha$	Al_2O_3	TAP	60	60
N, K_alpha	$\text{Ce}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$	LDE1	120	60+60
O, K_alpha	Albite	LDE1	40	40

Tabelle 10.2: Quantitative Ergebnisse der Mikrosonden-Analysen von $\text{Ca}_{0.9}\text{Er}_{6.1}[\text{Si}_8\text{Al}_3\text{N}_{19}\text{O}]\text{O}$. Angegeben sind die gemittelten Werte aus 20 Messpunkten.

		Ca	Er	Si	Al	O	N	Summe
Gew.-%	Mittelwert	2.09	59.82	16.63	2.42	2.70	15.39	99.13
	σ	0.04	0.15	0.18	0.12	0.09	0.61	
Atomverh.	Mittelwert	2.21	15.15	25.10	3.80	7.16	46.54	
	σ	0.04	0.23	0.47	0.21	0.36	1.08	
stöchiom. Formel		0.9	6.1	10.1	1.5	2.9	18.8	

10.3.4 $\text{Gd}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}:\text{Ce}$ und $\text{Gd}_3[\text{Si}_6\text{N}_{11}]:\text{Ce}$

10.3.4.1 Synthese

Die Darstellung der Verbindungen $\text{Gd}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}:\text{Ce}$ und $\text{Gd}_3[\text{Si}_6\text{N}_{11}]:\text{Ce}$ gelang im Hochfrequenzofen. Um möglichst homogene Pulverprodukte zu erhalten wurden verschiedene Ausgangsstoffe und -gemenge getestet. Gute Ergebnisse konnten mit feinst gepulvertem Gd (mit Hilfe einer Diamantfeile in der Glove-Box von einem Gd-Block gefeilt) erzielt werden. Der Einsatz von GdN erwies sich zwar günstig zur Herstellung homogener pulvriger Produkte, jedoch zeigten diese nur eine extrem schwache Lumineszenz. Dies läßt sich eventuell auf die Kristallitgröße bzw. Qualität der Kristallite zurückführen. Allerdings konnten im den entsprechenden Pulverdiffraktogrammen keine Unterschiede detektiert werden. Als Ce-Quelle wurde CeO_2 (Alfa Aesar, 99.9%) eingesetzt, das Cer wurde *in situ* zu Ce^{3+} reduziert. Versuche mit CeF_3 (Chempur, 99.9%) führten vermutlich zum Einbau von F^- in die Verbindung, was zu abweichenden Spektren im Verleich zu den mit CeO_2 hergestellten Proben führte. Stellvertretend für die Eduktgemenge für verschiedene Dotiergrade soll hier ein typisches Gemenge für den Dotiergrad 3% beschrieben werden. Folgende Ausgangsstoffe wurden in einer Glove-Box (Argon-Atmosphäre) eingewogen und in einen Wolfram-Tiegel gefüllt: GdN (89.5 mg / 0.52 mmol), CeO_2 (3 mg / 0.02 mmol, Alfa Aesar, 99.9%), $\text{Si}(\text{NH})_2$ (62 mg / 1.07 mmol). Nach der Einwaage in der Glove-Box wurde der Tiegel in das Reaktorsystem des HF-Ofens überführt und genau zentriert. Die Synthese erfolgte unter dynamischer N_2 -Atmosphäre (d.h. N_2 wurde automatisch bei Bedarf während der Reaktion nachgeführt). Die Probe wurde in 2 h auf 2100°C (1 h Haltephase) erwärmt. Dann wurde langsam innerhalb von 40 h auf 1300°C abgekühlt und daraufhin der Ofen ausgeschaltet. Dadurch wurde die Probe in ca. 1 h auf Raumtemperatur abgeschreckt. Mit diesem Verfahren konnten orange Pulver erhalten werden, die je nach Dotiergrad mehr oder weniger intensiv gefärbt waren.

Im Zuge der systematischen Herstellung verschiedener Proben mit unterschiedlichem Dotiergrad konnte in einem Fall ein stark inhomogenes Produkt erhalten werden. Die Probe bildete im Wolfram-Tiegel zwei Zonen. In der Mitte des Tiegels befand sich eine kreisförmige Zone orangen Produktes, das sich als $\text{Gd}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}:\text{Ce}$ identifizieren lies. Weiter zum Tiegelrand hin trat eine ringförmige Zone eines rosafarbenen Produktes auf. Pulverdiffraktometrische Messungen identifizierten diese Substanz als $\text{Gd}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Ce}$.

10.3.4.2 *Rietveld*-Verfeinerung und Struktur von $\text{Gd}_3[\text{Si}_6\text{N}_{11}]:\text{Ce}$

Am Pulverdiffraktogramm der im Laborlicht rosafarbenen Probe von $\text{Gd}_3[\text{Si}_6\text{N}_{11}]:\text{Ce}$ konnte eine *Rietveld*-Verfeinerung durchgeführt werden. Die Wirtsverbindung $\text{Gd}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ war bislang nicht bekannt. Der Strukturtyp $\text{Ln}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ konnte nur bei $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ und Sm beobachtet werden [95]. Die *Rietveld*-Verfeinerung erfolgte mit dem Programm GSAS [58]. Da die Probe von $\text{Gd}_3[\text{Si}_6\text{N}_{11}]:\text{Ce}$ leicht mit $\text{Gd}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}:\text{Ce}$ verunreinigt war, wurden beide Verbindungen bei der Verfeinerung berücksichtigt. Aufgrund des geringen Cer-Gehaltes der Proben wurden die Schweratomlagen für die Verfeinerung ausschließlich mit Gd besetzt. Als Startmodell für $\text{Gd}_3[\text{Si}_6\text{N}_{11}]:\text{Ce}$ wurden die Atomlagen von $\text{Ce}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ [53] verwendet. Für $\text{Gd}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}:\text{Ce}$ wurden die Atomlagen von $\text{Er}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$ [136] als Startwerte eingesetzt. Relevante Parameter der *Rietveld*-Verfeinerungen sind in Tabelle 10.3 auf Seite 267 zusammengefasst. Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter von $\text{Gd}_3[\text{Si}_6\text{N}_{11}]:\text{Ce}$ finden sich in Tabelle 10.4 auf Seite 268, ausgewählte Abstände und Winkel in Tabelle 10.5 auf Seite 268. Die *Rietveld*-Verfeinerung ist in Abbildung 10.8 auf Seite 269 gezeigt.

Die Struktur von $\text{Gd}_3[\text{Si}_6\text{N}_{11}]:\text{Ce}$ setzt sich aus einem dreidimensional verknüpften Tetraeder-Netzwerk aus SiN_4 -Tetraedern gemäß ${}^3_{\infty}[(\text{Si}_6^{[4]}\text{N}_9^{[2]}\text{N}_2^{[3]})^{9-}]$ und Ln^{3+} -Ionen zusammen. Im anionischen Tetraedernetzwerk zeigen die Spitzen aller Tetraeder in die gleiche Richtung entlang c . Senkrecht zur c -Achse kann die Struktur zur Veranschaulichung in Schichten aus Achter- und Viererlingen eckenverknüpfter SiN_4 -Tetraeder zerlegt werden. Diese werden über Tetraederdoppel untereinander verknüpft (Abbildung 10.7 auf der nächsten Seite). Entlang c lassen sich Kanäle erkennen in denen sich die Kationen befinden (Abbildung 10.6). Es existieren zwei kristallographisch unterschiedliche Kationen-Lagen $\text{Ln}1$ und $\text{Ln}2$, die jeweils achtfach von N koordiniert werden. Im Fall von $\text{Ln}1$ liegt eine zweifach überkappte pentagonale Pyramide, im Fall von $\text{Ln}2$ ein quadratisches Antiprisma vor. Die mittleren Abstände zu N sind dabei 2.61 \AA für $\text{Ln}1$ und 2.57 \AA für $\text{Ln}2$ (Tabelle 10.5 auf Seite 268).

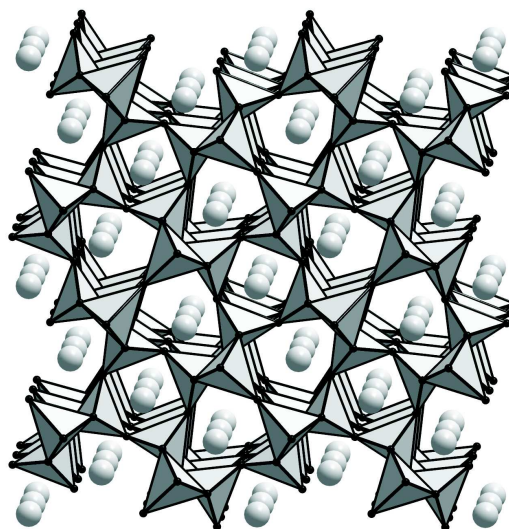


Abbildung 10.6: Kanäle in der Struktur von $\text{Gd}_3[\text{Si}_6\text{N}_{11}]:\text{Ce}$ mit eingelagerten Kationen. Si: in den geschlossenen Tetraedern, N: kleine schwarze Kugeln, Ln: große hellgraue Kugeln. Blick entlang c .

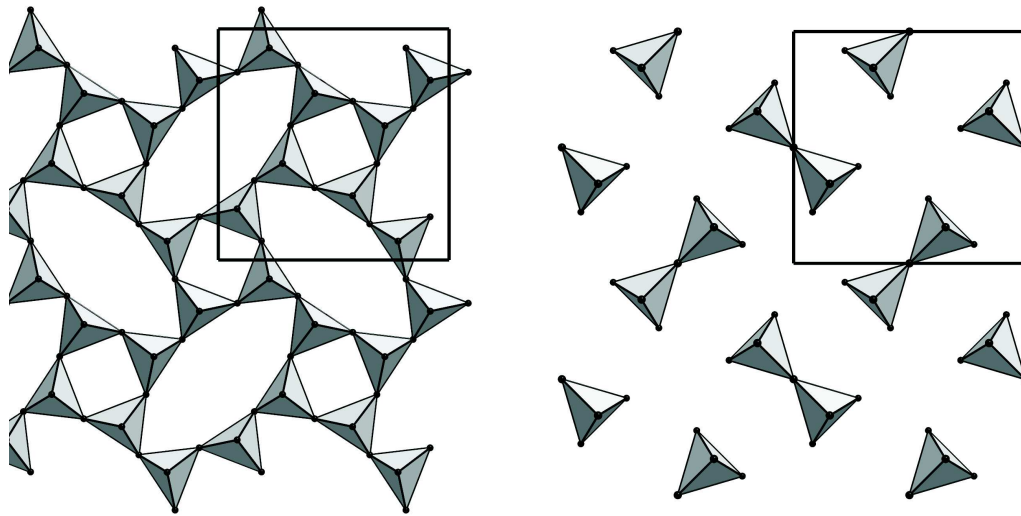


Abbildung 10.7: Vierer- und Achterring-Schicht (links) und vernetzende Doppeltetraeder (rechts) in der Struktur von $Gd_3[Si_6N_{11}]:Ce$. Si: in den geschlossenen Tetraedern, N: kleine schwarze Kugeln. Blick entlang c .

Tabelle 10.3: Kristallographische Daten und Details der Röntgen-Pulverdiffraktometrie und der *Rietveld*-Verfeinerung für $\text{Gd}_3[\text{Si}_6\text{N}_{11}]:\text{Ce}$ und $\text{Gd}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}:\text{Ce}$

Verbindung	$\text{Gd}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Ce}$	$\text{Gd}_6\text{Si}_{11}\text{N}_{20}\text{O}:\text{Ce}$
Diffraktometer		Stoe Stadi P
Monochromator		Germanium
Strahlung		Mo-K α ($\lambda = 0.7093 \text{ \AA}$)
Temperatur / K		293(2)
Probengefäß		Glaskapillare
Untergrund		fixiert
Messbereich / °		$3 < 2\theta < 59$
Kristallsystem	tetragonal	trigonal
Raumgruppe	<i>P4bm</i> (Nr. 100)	<i>P31c</i> (Nr. 159)
Zellparameter, a / Å	9.96176(14)	9.8724(4)
c / Å	4.84151(10)	10.6848(7)
Zellvolumen, V / Å^3	480.453(14)	901.87(7)
Kristallographische Dichte / g cm^{-3}	5.491	5.677
Phasenanteil / Gew.-%	0.81(1)	0.19(1)
R_{F^2}	0.0981	0.1479
$R_p(\text{Fit})$		0.0372
$wR_p(\text{Fit})$		0.0461
$R_p(\text{Untergrund})$		0.0363
$wR_p(\text{Untergrund})$		0.0431
Red. χ^2		1.668

Tabelle 10.4: Atompositionen und isotrope Auslenkungsparameter von $\text{Gd}_3[\text{Si}_6\text{N}_{11}]:\text{Ce}$ aus der *Rietveld*-Verfeinerung der Röntgen-Pulverdaten (Standardabweichungen in Klammern)

Atom	Wyck.	x	y	z	<i>s.o.f.</i>	U_{iso}
Gd1	4 <i>c</i>	0.318250	$-x + 1/2$	0.647179	1	0.0081
Gd2	2 <i>a</i>	0	0	0.660446	1	0.0070
Si1	8 <i>d</i>	0.078155	0.210888	0.107881	1	0.0214
Si2	8 <i>d</i>	0.620123	0.120123	0.597618	1	0.0195
N1 ^[2]	8 <i>d</i>	0.081737	0.221418	0.464475	1	0.0203
N2 ^[3]	4 <i>c</i>	0.656175	$-x + 1/2$	0.954727	1	0.0114
N3 ^[2]	8 <i>d</i>	-0.082572	0.186986	-0.008858	1	0.0100
N4 ^[2]	2 <i>b</i>	1/2	0	0.575032	1	0.0316

Tabelle 10.5: Ausgewählte Atomabstände (Å) und Winkel (°) in der Struktur von $\text{Gd}_3[\text{Si}_6\text{N}_{11}]:\text{Ce}$ aus der *Rietveld*-Verfeinerung der Röntgen-Pulverdaten (Standardabweichungen in Klammern)

Gd1-N1 (2x)	2.55(1)	Si1 – N1	1.73(1)
Gd1-N1 (2x)	2.93(1)	Si1 – N2	1.71(1)
Gd1-N2	2.73(1)	Si1 – N3	1.71(1)
Gd1-N3 (2x)	2.34(1)	Si1 – N3	1.77(1)
Gd1-N4	2.58(1)		
		Si2 – N1 (2x)	1.75(1)
Gd2 – N1 (4x)	2.54(1)	Si2 – N2	1.80(1)
Gd2 – N3 (4x)	2.59(1)	Si2 – N4	1.70(1)
N1 – Si1 – N2	112(1)	N1 – Si2 – N1	105(1)
N1 – Si1 – N3 (2x)	111(2)	N1 – Si2 – N2 (2x)	103(1)
N2 – Si1 – N3	113(1)	N1 – Si2 – N4 (2x)	117(1)
N2 – Si1 – N3	98(1)	N2 – Si2 – N4	110(1)
N3 – Si1 – N3	112(1)		
Si1 – N1 – Si2	115(1)	Si1 – N3 – Si1	131(1)
Si1 – N2 – Si1	121(1)		
Si1 – N2 – Si2 (2x)	119(1)	Si2 – N4 – Si2	173(1)

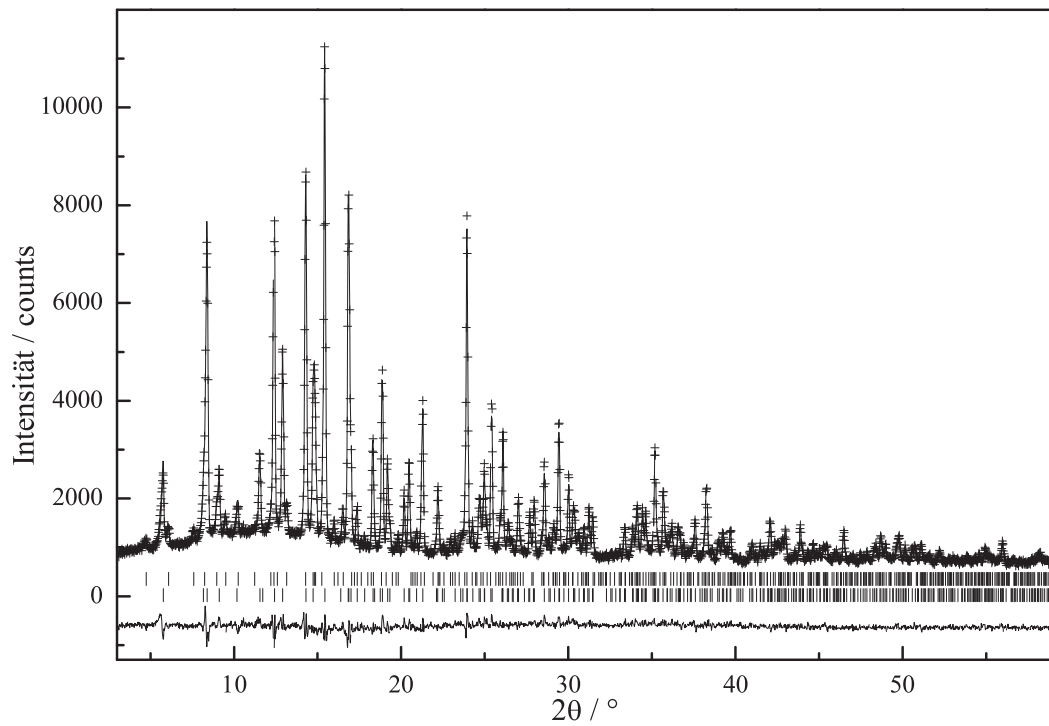


Abbildung 10.8: *Rietveld*-Verfeinerung der Röntgen-Pulverdaten (Mo- $K\alpha$) von $Gd_3[Si_6N_{11}]:Ce$ und $Gd_6[Si_{11}N_{20}]O:Ce$ bei Raumtemperatur. Gezeigt sind jeweils das gemessene (Kreuze) und das berechnete (durchgezogene Linie) Pulverdiffraktogramm und der Differenzplot (untere durchgezogene Linie). Die senkrechten Striche markieren die symmetrieerlaubten Positionen der Reflexe beider Verbindungen ($Gd_3[Si_6N_{11}]:Ce$: untere Reihe, $Gd_6[Si_{11}N_{20}]O:Ce$: obere Reihe).

10.3.4.3 Lumineszenzspektren

An einer Probe von $\text{Gd}_3[\text{Si}_6\text{N}_{11}]:\text{Ce}$ (Dotiergrad 3%) und mehreren Proben mit verschiedenen Dotiergraden von $\text{Gd}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}:\text{Ce}$ wurden die optischen Eigenschaften der beiden Verbindungen untersucht. Die Lumineszenz wird hier nur durch Ce bedingt.

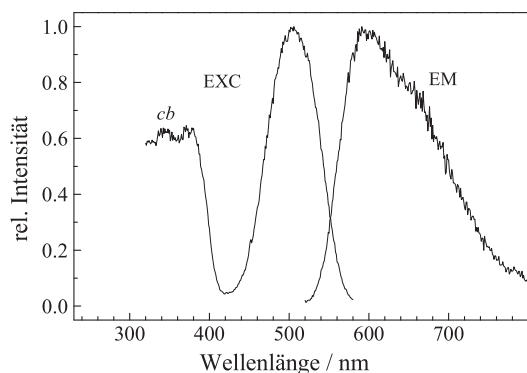


Abbildung 10.9: Lumineszenzspektrum von $\text{Gd}_3[\text{Si}_6\text{N}_{11}]:\text{Ce}$, Dotiergrad 3%. Gezeigt wird das Anregungsspektrum (EXC, $\lambda_{mon} = 600$ nm) und das Emissionsspektrum (EM, $\lambda_{exc} = 500$ nm). *cb* bedeutet *conduction band* (Leitungsband).

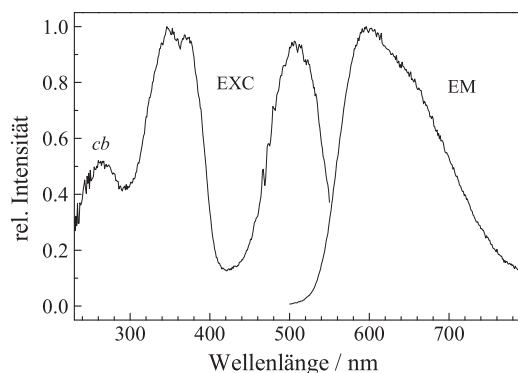


Abbildung 10.10: Lumineszenzspektren von $\text{Gd}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}:\text{Ce}$, Dotiergrad 3%. Gezeigt wird das Anregungsspektrum (EXC, $\lambda_{mon} = 600$ nm) und das Emissionsspektrum (EM, $\lambda_{exc} = 480$ nm). *cb* bedeutet *conduction band* (Leitungsband).

Die Verbindungen unterscheiden sich im Laborlicht deutlich in ihrer Körperfarbe: $\text{Gd}_3[\text{Si}_6\text{N}_{11}]:\text{Ce}$ ist rosa, $\text{Gd}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}:\text{Ce}$ ist abhängig vom steigenden Dotiergrad von schwach bis deutlich orange gefärbt. Es wurden Anregungs- und Emissionsspektren gemessen. Die Farbpunkte wurden für $\text{Gd}_3[\text{Si}_6\text{N}_{11}]:\text{Ce}$ zu $x = 0.576$, $y = 0.423$ (orange) und für $\text{Gd}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}:\text{Ce}$ zu $x = 0.576$, $y = 0.422$ (orange) bestimmt. Das Lumenäquivalent beträgt für $\text{Gd}_3[\text{Si}_6\text{N}_{11}]:\text{Ce}$ (Dotiergrad 3%) 251.053 lm/W, für $\text{Gd}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}:\text{Ce}$ bei gleichem Dotiergrad 248.313 lm/W. Beide Kenngröße sind im Rahmen des Fehlers als gleich anzusehen. Vergleicht man Spektren von $\text{Gd}_3[\text{Si}_6\text{N}_{11}]:\text{Ce}$ und $\text{Gd}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}:\text{Ce}$ mit gleichem Dotiergrad (3%) (Abbildungen 10.9 und 10.10), so erkennt man die gleiche breite asymmetrische Emissionsbande ($\lambda_{exc} = 500$ nm) mit Maxima bei $\lambda \approx 600$ nm (2.1 eV) und $\lambda \approx 670$ nm (1.9 eV). Dieses Duplett gibt die Energieniveaus des bei Ce^{3+} in $^2\text{F}_{5/2}$ und $^2\text{F}_{7/2}$ aufgespaltenen Grundzustandes an. Die Lage der Emissionsbande befindet sich in einem für Ce^{3+} typischen Bereich [219].

Betrachtet man die Anregungsspektren ($\lambda_{mon} = 600$ nm), ist ein deutlicher Unterschied erkennbar. Das Anregungsspektrum von $\text{Gd}_3[\text{Si}_6\text{N}_{11}]:\text{Ce}$ zeigt drei Maxima bei $\lambda = 340$ nm (3.6 eV), 380 nm (3.3 eV) und 510 nm (2.4 eV). Aus diesen Banden kann geschlossen werden, dass bei 3.3 eV der niedrigste $4f \rightarrow 5d$ -Übergang der Verbindung und bei ca. 3.6 eV bereits das Leitungsband der Verbindung liegt. Hier tritt Photoionisation ein, was aus dem plateauförmigen Verlauf der Anregungsband zu niedrigeren Wellenlängen hervorgeht. Das optische *band gap* beträgt in $\text{Gd}_3[\text{Si}_6\text{N}_{11}]:\text{Ce}$ nur 3.6 eV. In $\text{Gd}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}:\text{Ce}$ treten vier Maxima im Anregungsspektrum ($\lambda_{mon} = 600$ nm) auf,

die bei $\lambda = 510$ nm (2.4 eV), 370 nm (3.4 eV), 345 nm (3.6 eV) und 265 nm (4.7 eV) liegen. Die Energieniveaus zeigen die Aufspaltung der $5d$ -Niveaus in $\text{Gd}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}:\text{Ce}$ aufgrund des Kristallfeldes an. Es treten mehr als zwei Niveaus auf, weil in der Struktur eine stark von der idealen Oktaedersymmetrie abweichende sechsfache Koordination der Schweratomlagen vorliegt. Bei 265 nm (4.7 eV) liegt hier das Leitungsband, das optische *band gap* beträgt in $\text{Gd}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}:\text{Ce}$ 4.7 eV. Die möglichen Anregungs- und Emissionsvorgänge in $\text{Gd}_3[\text{Si}_6\text{N}_{11}]:\text{Ce}$ und $\text{Gd}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}:\text{Ce}$ sind in Form eines gemeinsamen Termschemas (Abbildung 10.11) grafisch dargestellt.

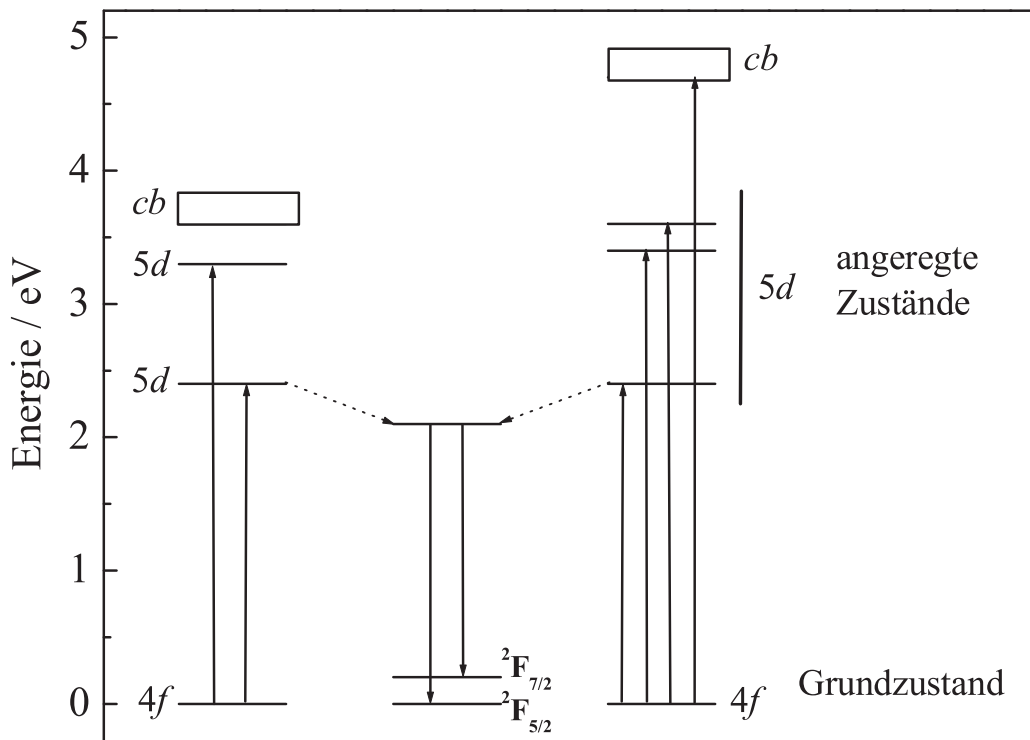


Abbildung 10.11: Termschema von $\text{Gd}_3[\text{Si}_6\text{N}_{11}]:\text{Ce}$ (links) und $\text{Gd}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}:\text{Ce}$ (rechts). Die Emission wurde in der Mitte der Graphik gemeinsam abgebildet. *cb* bedeutet *conduction band* (Leitungsband). Durchgezogene Pfeile nach oben stellen die Anregung, durchgezogene Pfeile nach unten strahlende Emission dar. Strahlungslose Übergänge sind durch gepunktete Pfeile angedeutet.

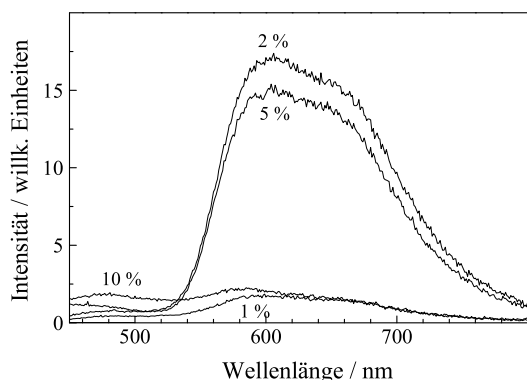


Abbildung 10.12: Emissionsspektren ($\lambda_{exc} = 160$ nm) von $Gd_6[Si_{11}N_{20}]O:Ce$ mit verschiedenen Dotiergraden.

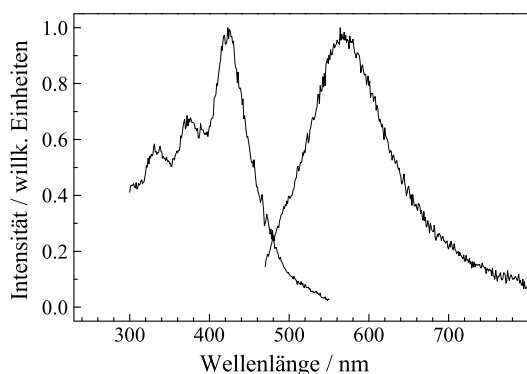


Abbildung 10.13: Lumineszenzspektrum von $Gd_6[Si_{11}N_{20}]O:Ce$ mit Dotiergrad 3 %. Bei der Darstellung der Substanz wurde CeF_3 als Ce-Donator verwendet. Gezeigt wird das Anregungsspektrum (EXC, $\lambda_{mon} = 570$ nm) und das Emissionsspektrum (EM, $\lambda_{exc} = 450$ nm).

Abhängig vom Ce-Gehalt zeigt $Gd_6[Si_{11}N_{20}]O:Ce$ unterschiedlich große Intensitäten der Emissionsbande (Abbildung 10.12). Bei einem Dotiergrad um 2% konnten die größten Intensitäten erhalten werden. Bei 1% reicht der Ce-Gehalt nicht aus um homogene Proben zu erhalten und ab 5% tritt bereits *concentration quenching* auf.

Stellt man $Gd_6[Si_{11}N_{20}]O:Ce$ mit CeF_3 als Ce-Quelle dar, so verändert sich das Anregungs- und das Emissionsspektrum (Abbildung 10.13). Alle Banden verschieben sich zu höheren Energien und das Anregungsspektrum zeigt andere Maxima, d.h. die Aufspaltung der $5d$ -Niveaus im Kristallfeld ändert sich. Das linke Maximum der breiten asymmetrischen Emissionsbande liegt bei $\lambda = 570$ nm (2.2 eV), das rechte Maximum kann nicht gut bestimmt werden. Die Maxima des Anregungsspektrums liegen bei $\lambda = 330$ nm (3.8 eV), 370 nm (3.4 eV) und 420 nm (3.0 eV). Die Blauverschiebung der Banden könnte ihre Ursache in einem eventuellen Einbau von F^- -Ionen in $Gd_6[Si_{11}N_{20}]O:Ce$ haben. Da sich das einsame O^{2-} -Ion in der Koordinationssphäre von Ln2 befindet, könnte der im Vergleich zu O härtere (ionischere, weniger kovalente) Ligand F dort Einfluß auf die Aufspaltung der d -Niveaus des Ce nehmen. Eine Aufnahme von F^- ist beim vorliegenden Strukturtyp durchaus denkbar, da eine geeignete Position (Lage des einsamen O^{2-} -Ions) zur Verfügung steht. Der Ladungsausgleich könnte durch eine Unterbesetzung der Kationenplätze (Lage Ln3 ist hier sehr flexibel, siehe Abschnitt 10.3.2 auf Seite 262). Eine analytische Überprüfung des F-Einbaus wurde nicht vorgenommen. Für eine detailliertere Betrachtung des Einflusses eines möglichen F^- -Einbaus in $Gd_6[Si_{11}N_{20}]O:Ce$ auf die Ce^{3+} -Lumineszenz sind zusätzliche präparative und spektroskopische Untersuchungen nötig.

10.3.5 $\text{Tb}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}:\text{Ce}$

10.3.5.1 Synthese

Zur Untersuchung der Lumineszenzeigenschaften der zu $\text{Gd}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}:\text{Ce}$ isotypen Tb-Verbindung $\text{Tb}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}:\text{Ce}$ wurde diese im Hochfrequenzofen dargestellt. Um möglichst homogene pulverförmige Produkte zu erhalten wurden verschiedene Ausgangsstoff-Gemenge eingesetzt. Gute Ergebnisse konnten mit feinst gepulvertem Tb (mit Hilfe einer Diamantfeile in der Glove-Box von einem Tb-Block gefeilt) erzielt werden, jedoch führte auch der Einsatz von kommerziell erworbenen Tb-Spänen zu guten Ergebnissen. Als genauso effektiv erwies sich der Einsatz von TbN, welches gut mit den anderen Edukten verrieben werden konnte. Als Cer-Quelle wurde CeO_2 eingesetzt, das Cer wurde während der Synthese zu Ce^{3+} reduziert. Falls bei niedrigen Dotiergraden der Eintrag von O durch das Ceroxid nicht genügte, diente Tb_2O_3 als weiterer Sauerstoffspender. Stellvertretend für die Eduktgemenge für verschiedene Dotiergrade soll hier ein typisches Gemenge für den Dotiergrad 8% beschrieben werden. Folgende Ausgangsstoffe wurden in einer Glove-Box (Argon-Atmosphäre) eingewogen und in einen Wolfram-Tiegel gefüllt: TbN (123 mg / 0.71 mmol), CeO_2 (11.8 mg / 0.07 mmol, Alfa Aesar, 99.9%), Tb_2O_3 (1 mg / 0.01 mmol, Alfa Aesar, 99.9%), $\text{Si}(\text{NH})_2$ (110 mg / 1.9 mmol). Nach der Einwaage in der Glove-Box wurde der Tiegel in das Reaktorsystem des HF-Ofens überführt und genau zentriert. Die Synthese erfolgte unter dynamischer N_2 -Atmosphäre (d.h. N_2 wurde automatisch bei Bedarf während der Reaktion nachgeführt). Die Probe wurde in 2 h auf 2050 °C erwärmt und dann langsam innerhalb von 60 h auf 1400 °C abgekühlt. Daraufhin wurde der Ofen ausgeschaltet und die Probe in ca. 1 h auf Raumtemperatur abgeschreckt. Mit diesem Verfahren konnten gelborange Pulver erhalten werden, die je nach Dotiergrad mehr oder weniger intensiv gefärbt waren.

10.3.5.2 Lumineszenzspektren

An drei Proben von $\text{Tb}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}:\text{Ce}$ und einer undotierten Probe wurden die optischen Eigenschaften untersucht. Der Farbpunkt der Verbindungen konnte zu $x = 0.349$, $y = 0.555$ (gelbgrün) bestimmt werden. Das Lumenäquivalent betrug 424.56 lm/W . Im vorliegenden Fall erfolgt bei den Ce-dotierten Proben die Anregung über das Ce, die Emission beruht auf elektronischen Übergängen des Tb. Da bei Tb^{3+} nur gut abgeschirmte $4f$ -Niveaus beteiligt sind, erkennt man ein typisches Emissionsspektrum mit scharfen Linienbanden (Abbildung 10.14). Die charakteristischen Emissionsbanden von Tb^{3+} liegen bei $\lambda = 490 \text{ nm}$ (2.5 eV), 540 nm (2.3 eV), 590 nm (2.1 eV) und 624 nm (2.0 eV).

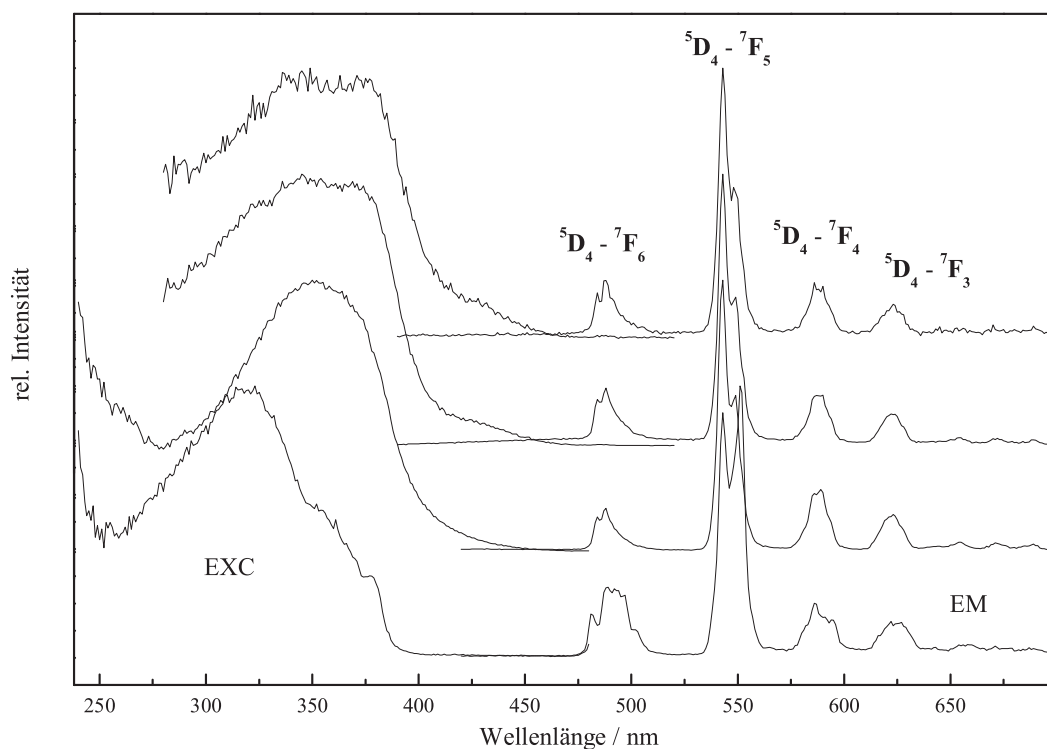


Abbildung 10.14: Lumineszenzspektren von $\text{Tb}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}:\text{Ce}$ mit verschiedenen Dotiergraden (von unten nach oben: undotierte Probe, weitere Proben mit aufsteigendem Dotiergrad, alle nahe bei 5%). Gezeigt werden Anregungsspektren (EXC, $\lambda_{\text{mon}} = 551 \text{ nm}$ für die undotierte Probe, $\lambda_{\text{mon}} = 543 \text{ nm}$ für die dotierten Proben) und Emissionsspektren (EM, $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$).

Die Anregung erfolgt über das Ce (Sensibilisator), danach wird die Energie durch strahlungslosen Energietransfer von Ce^{3+} zu Tb^{3+} weitergegeben (Abbildung 10.15). Mit steigendem Ce-Gehalt scheint die Anregungsbande, die bei $\lambda \approx 355 \text{ nm}$ (3.5 eV) liegt, sich leicht zu niedrigerer Energie zu verschieben.

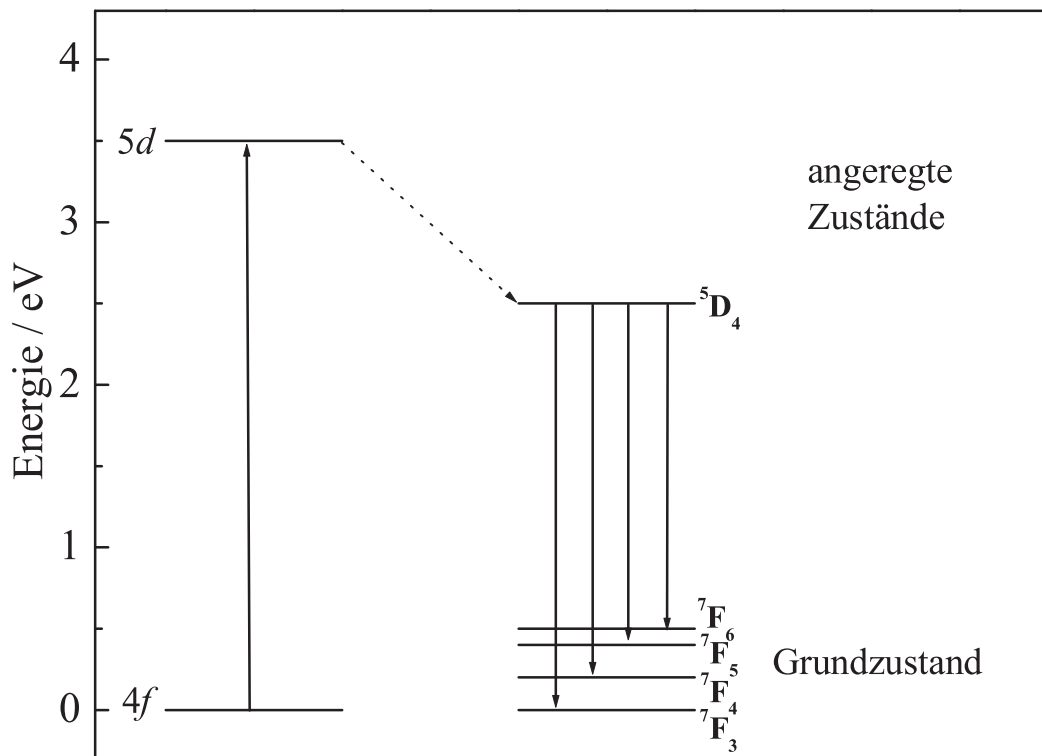


Abbildung 10.15: Termschema von $\text{Tb}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}:\text{Ce}$. Durchgezogene Pfeile nach oben stellen die Anregung, durchgezogene Pfeile nach unten strahlende Emission dar. Strahlungslose Übergänge sind durch gepunktete Pfeile angedeutet.

In Abwesenheit von Ce liegt die breite Bande im Anregungsspektrum bei $\lambda = 320$ nm (3.9 eV), was dem CT-Übergang (charge transfer) von $O \rightarrow Tb$ entspricht [66] (Abbildung 10.16).

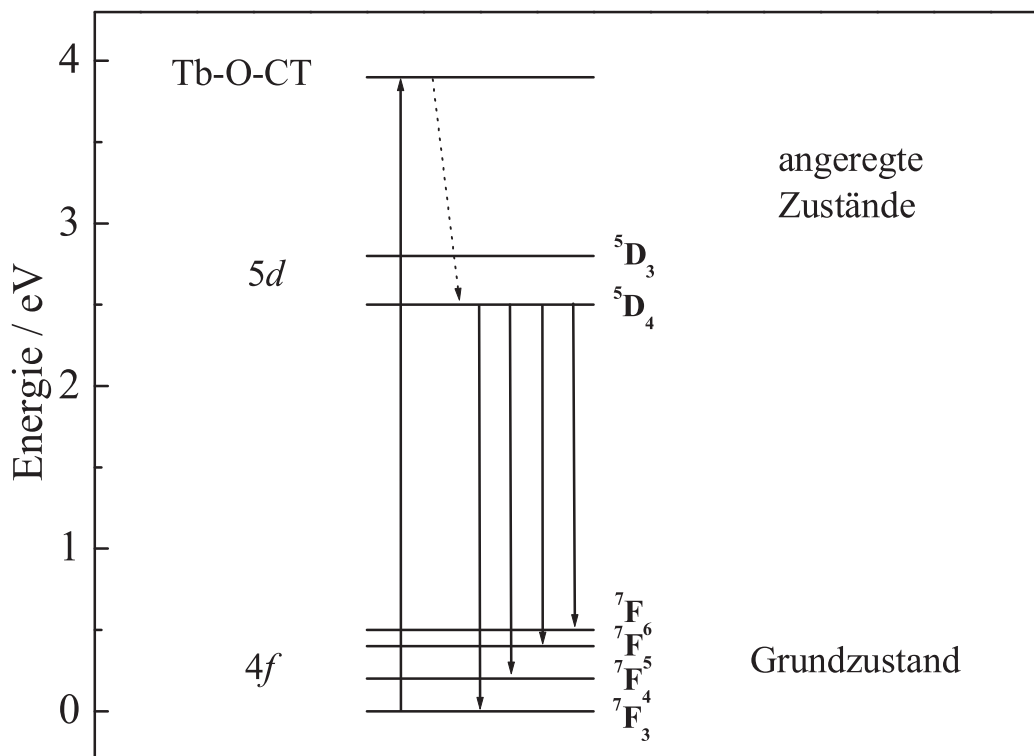


Abbildung 10.16: Termschema von undotiertem $Tb_6[Si_{11}N_{20}]O$. Durchgezogene Pfeile nach oben stellen die Anregung, durchgezogene Pfeile nach unten strahlende Emission dar. Strahlungslose Übergänge sind durch gepunktete Pfeile angedeutet.

Das $Ce^{3+}-Tb^{3+}$ -System wird auch in Fluoreszenzlampen in Form des Leuchtstoffs $LaPO_4:Ce,Tb$ eingesetzt. Hier liegt die $4f \rightarrow 5d$ -Absorption von Ce^{3+} bei 254 nm, was dem Maximum der Emission der Hg-Entladung in Leuchtstofflampen entspricht. Die Energie wird von Ce^{3+} auf Tb^{3+} übertragen und es kommt zu einer grünen Emission, wie auch bei $Tb_6[Si_{11}N_{20}]O:Ce$. Bei diesem Leuchtstoff könnte die Anregung allerdings auch mit Licht niedrigerer Energie erfolgen ($\lambda \approx 355$ nm).

Kapitel 11

Diskussion

1. Einordnung der dargestellten Verbindungen anhand ihres Verknüpfungsgrades κ

Tabelle 11.1 gibt einen Überblick über alle im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Verbindungen. Es handelt sich dabei um Verbindungen, die in neuen Strukturtypen kristallisieren und um Substitutionsvarianten bekannter Strukturtypen. Hier wurden Si/Al- und N/O-Substitution realisiert und zusätzlich wurden oft mehrere Kationen-Substitutionsvarianten dargestellt. Dies war besonders im Hinblick auf das Schwerpunktprogramm 1136 „Substitutionseffekte“ der DFG interessant, in dessen Rahmen Hochdruck-Untersuchungen an anionensubstituierten Verbindungen durchgeführt wurden.

In Tabelle 11.1 sind alle Verbindungen aus dieser Arbeit nach aufsteigendem Verknüpfungsgrad geordnet. Hier zeigt sich, dass Substitutionsvarianten von Verbindungen mit unterschiedlichem Verknüpfungsgrad dargestellt werden konnten. Die Art der Verknüpfung stellt anscheinend kein Hindernis für die Substitution dar. Eine theoretische Grenze wird nur erreicht, wenn entweder alle vorhandenen einsamen, terminalen und zweifach verbrückenden O,N-Plätze mit O besetzt sind. Da O ohne Anwendung von Druck nicht höher als zweifach verbrückend auftritt, ist die Sauerstoff-Aufnahme eines Strukturtyps hier limitiert. Ein weiteres theoretisches Limit wird erreicht, wenn durch vollständigen Austausch aller möglichen N-Atome durch O-Atome die Ladung des Anionen-Teilgitters so stark erniedrigt würde, dass keine geeigneten Kationen für den Ladungsausgleich existieren. Bei $\text{Ce}_4[\text{Si}_5\text{ON}_{10}]$ wäre z.B. aufgrund der vorliegenden Verknüpfung (nur terminale und zweifach verbrückende O,N) ein vollständiger Austausch von N gegen O im Sinne von $[\text{Si}_5\text{ON}_{10}]^{12-} \rightarrow [\text{Si}_5\text{O}_{11}]^{2-}$ denkbar. Allerdings existieren keine Kationen, die hier zum Ladungsausgleich in der Lage wären ohne dass mindestens die Hälfte aller Kationenplätze unbesetzt blieben. Für diesen Fall scheint der vorliegende Strukturtyp nicht geeignet. Dies wird durch die Tatsache unterstrichen, dass nach *Liebau* [220] bisher kein Oxosilicat gleicher Struktur gefunden wurde.

Aus Tabelle 11.1 läßt sich weiterhin ersehen, dass auch bei der Darstellung neuer Verbindungen sehr unterschiedliche Verknüpfungsgrade erreicht werden konnten. Es traten Schicht- und Gerüststrukturen auf. Bei $\text{Nd}_{62+x}[\text{Si}_{64-2x}\text{O}_{6+3x}\text{N}_{138-3x}]$ tritt der

Sonderfall auf, dass je nach Anteil der unterschiedlichen Modelle A und B theoretisch ein reines Ring-Sion (100 % Modell B) oder eine dreidimensional vernetzte Gerüststruktur (Modell B) vorliegen kann.

2. Diskussion der Si/Al-Substitution

Aus der Liste der Strukturtypen (Tabelle 11.2) lässt sich entnehmen, dass häufig die Darstellung isotypen Sialone zu bekannten Nitridosilicaten gelang. Dies legt die Vermutung nahe, dass der konzertierte Austausch von Si gegen Al und N gegen O unter Ladungserhalt der anionischen Teilstruktur bei den meisten Strukturtypen in einem bestimmten Bereich möglich ist. Ein „Einrasten“ bei definierten molaren Verhältnissen von Si zu Al konnte nicht beobachtet werden. Insbesondere die Ergebnisse der Mikrosonden-Analytik an $M Ln[Si_{4-x}Al_xO_xN_{7-x}]$ mit $M = \text{Eu, Sr, Ba}$ und $Ln = \text{Ho} - \text{Yb}$ zeigen, dass hier eine relativ große Phasenbreite vorliegt. Es konnten molare Verhältnisse Si : Al von 1 : 0.43 bis 1 : 1 detektiert werden. Aufgrund der *Löwenstein*-Regel sollte die Substitution prinzipiell bis zu einem maximalen molaren Verhältnis Si : Al von 1 : 1 möglich sein. Bei vielen Verbindungen dieser Arbeit wurden jedoch Al-Gehalte gefunden, die weit unterhalb dieser Grenze liegen. Einzig aus den Pulver-Neutronenbeugungsuntersuchungen an $BaYb[Si_{4-x}Al_xO_xN_{7-x}]$ resultierte ein molares Verhältnis Si : Al 1 : 1.67 (extrapoliert aus der O,N-Verteilung in der Verbindung).

3. Halogenidhaltige Nitridosilicate

In der neuen Substanzklasse der Oxonitridosilicathalogenide konnten elf Verbindungen dargestellt werden, die in drei verschiedenen Strukturtypen kristallisieren. Drei Verbindungen kristallisieren isotyp zu $Ce_4[Si_4O_4N_6]O$ [119], vier in einer neuen Schichtstruktur $Ln_{10}[Si_{10}O_9N_{17}]X$ und vier weitere in einer kubischen Gerüststruktur, die nicht vollständig aufgeklärt werden konnte. Gemeinsames Merkmal dieser Strukturtypen ist, dass die vorhandenen Halogenid-Ionen auf einsamen, metallkoordinierten Plätzen vorliegen. In $Ln_4[Si_4O_{3+x}N_{7-x}]Cl_{1-x}O_x$ sind die Chlorid-Ionen tetraedrisch durch Ln^{3+} -Ionen koordiniert. In $Ln_{10}[Si_{10}O_9N_{17}]X$ ist die Koordinationssphäre der Chlorid- bzw. Bromid-Ionen als dezentriert trigonal mit fünf zusätzlichen weiter entfernten Ln^{3+} -Ionen zu bezeichnen. In der kubischen Gerüststruktur sind die Positionen für F^- , Cl^- oder O^{2-} vermutlich tetraedrisch koordiniert, wobei dies wegen der starken Fehlordnung im Kationenteil der Struktur nicht eindeutig geklärt werden konnte. Vergleicht man diese Koordinationssphären z.B. mit denen von Halogenid-Ionen in Oxosilicaten, so ist erkennbar, dass die Halogenid-Ionen anscheinend keine besonderen Präferenzen hinsichtlich der Zahl und Position ihrer Koordinationspartner aufweisen. Es wird angenommen, dass gerade im Fall der in dieser Arbeit vorgestellten Strukturtypen der Aufbau des Tetraedernetzwerkes für die Form der Kavität für das Halogenid-Ion verantwortlich ist. Hierfür spricht auch das Auftreten der ungewöhnlichen trigonal-bipyramidalen Koordination des Oxid-Ions in $BaSm_5[Si_9Al_3N_{20}]O$ und $Ba_{12.5}Sm_{7.5}[Si_{24.5}Al_{4.5}O_{11}N_{45}]O$.

4. Si-Si-Bindung

Mit $Nd_{62+x}[Si_{64-2x}O_{6+3x}N_{138-3x}]$ konnte das zweite reduzierte Nitridosilicat dargestellt werden. Erstmals wurde über eine solche Verbindung von *Stadler* berichtet. Er be-

schrieb das Nitridosilicat $\text{Sr}[\text{Si}_6\text{N}_8]$ [107], zusätzlich existiert auch die isotype Phase $\text{Ba}[\text{Si}_6\text{N}_8]$ [221]. In dieser Struktur liegt ein Drittel aller Si-Atome in Si-Si-Bindungen vor. Beim Oxonitridosilicat $\text{Nd}_{62+x}[\text{Si}_{64-2x}\text{O}_{6+3x}\text{N}_{138-3x}]$ wären es im maximalen Fall mit $x=0$ ein Viertel aller Si-Atome. Für $\text{Sr}[\text{Si}_6\text{N}_8]$ konnte die Anwesenheit der Si-Si-Bindungen durch FK-NMR gezeigt werden. Dies ist für $\text{Nd}_{62+x}[\text{Si}_{64-2x}\text{O}_{6+3x}\text{N}_{138-3x}]$ durch den hohen Gehalt an Nd^{3+} -Ionen nicht möglich. Zusätzlich liegt hier ein Fehlordnungmodell unter Ausbildung von Domänen vor, das nur sehr schwierig kristallographisch bestimmbar ist. Zur genauen Klärung sollten Realstruktur-Methoden (TEM) angewendet werden, um die Anwesenheit und Ausdehnung der Domänen genauer zu untersuchen. Möglicherweise könnte auch Röntgen-Absorptionsspektroskopie über den Oxidationszustand des Si in dieser Verbindung Aufschluss geben. Weiterhin ist interessant, ob die beiden aus dem angenommenen Strukturmodell abzuleitenden Endglieder der Substitutionsreihe $\text{Nd}_{70}[\text{Si}_{48}\text{O}_{30}\text{N}_{114}]$ (ausschließlich isolierte Zwölferringe) und $\text{Nd}_{62}[\text{Si}_{64}\text{O}_6\text{N}_{138}]$ (maximale Anzahl an Si-Si-Bindungen) darstellbar sind und ob weitere Kristalle mit verschiedenen Anteilen von Modell A und Modell B erhalten werden können.

Insgesamt bietet die Substanzklasse der reduzierten Nitridosilicate ein interessantes Feld für die Darstellung weiterer Verbindungen. Es gilt aufzuklären, welche weiteren Strukturtypen auftreten können und warum sich solche Bindungen neben SiN_4 - und $\text{Si}(\text{O},\text{N})_4$ -Tetraedern bilden.

5. Syntheseerfahrungen

In der vorliegenden Arbeit wurde zur Synthese der silicatverwandten nitridischen Verbindungen die etablierte Syntheseroute im Hochfrequenzofen bei Temperaturen bis zu 2100°C unter Verwendung von Siliciumdiimid als Silicium-Quelle gewählt. Von Siliciumdiimid wird angenommen, dass es reaktiver ist als kristallines Si_3N_4 . Dies konnte auch durch Syntheseversuche mit Si_3N_4 bestätigt werden. Hier entstanden die mit Siliciumdiimid bei gleichen Synthesebedingungen erzielten Produkte entweder gar nicht oder bei deutlich höheren Temperaturen (ca. 100°C höher).

Da ein Teil der Verbindungen in dieser Arbeit zuerst in Hochfrequenzöfen älterer Bauart dargestellt und danach in Hochfrequenzöfen neuerer Bauart reproduziert wurde, konnten die beiden Ofentechniken miteinander verglichen werden. Hierbei fiel auf, dass in den Öfen neuerer Bauart die Synthesetemperaturen durchweg um ca. 250°C höher lagen. Dies kann auf eine unterschiedliche Kalibrierung der verwendeten Pyrometer zurückgeführt werden. Die Öfen älterer Bauart sind mit Einkanal-Pyrometern ausgestattet, bei denen ein sogenannter Emissionskoeffizient per Hand eingestellt werden muss. Bei den Zweikanal-Pyrometern der Öfen neuerer Bauart ist dies nicht nötig, da der Koeffizient aufgrund von Quotientenbildung aus den Intensitäten zweier gemessener Wellenlängen wegfällt. Die Messung ist hier also prinzipiell glaubwürdiger. Eine absolute Kalibrierung der Pyrometer mit Hilfe von Eichsubstanzen mit bekanntem Schmelzpunkt wurde nicht durchgeführt. Hierbei lag die Schwierigkeit bei der sinnvollen Platzierung der Eichsubstanzen. Bei Platzierung am Tiegelboden (Ort der durchgeführten Reaktionen) war nicht erkennbar, wann das Schmelzen eintritt. Bei Platzierung auf dem

Tiegeldeckel kann zwar der Schmelzpunkt erkannt werden, jedoch ist diese Temperatur keinesfalls mit der am Tiegelboden gleichzusetzen. Deshalb wurde hauptsächlich darauf geachtet, die Reaktor-Anordnung so wenig wie möglich zu verändern um reproduzierbar gleiche Temperaturen bei den Reaktionen zu erzielen. Diese Methode erwies sich bei genauer Einhaltung einer einmal festgelegten vertikalen und horizontalen Tiegelposition als sehr effektiv.

Auch bei der Wahl der Ausgangsstoffe konnten interessante Feststellungen gemacht werden. In Bezug auf die Homogenisierung der Edukte zur Darstellung homogener Produkte führte die Verwendung der Metallnitride zu guten Erfolgen. Allerdings wurde anhand von Lumineszenz-Spektroskopie an Ce-dotierten Proben festgestellt, dass durch den Einsatz von Seltenerdinitriden gelegentlich die Kristallinität der Zielverbindungen herabgesetzt war. Dies konnte durch Verwendung von feinsten Metallspänen, die in einer Glove-Box jeweils direkt vor der Synthese mit einer Diamantfeile von einem Metallblock (Gd, Tb) abgefeilt worden waren, vermieden werden. Eine ausreichende Homogenisierung der Eduktgemenge war auch hier möglich. Allerdings war das Feilen der sehr harten Metalle mühsam und dauerte bis zu 1.5 h pro Ansatz (max. 80 mg). Die Verwendung der Nitride und feinsten Späne führte stets zu feinkristallinen Produkten. Zur Darstellung von grobkristallinen Produkten wurden meist gröbere Metallspäne verwendet. Hier kam es aber stets zu mehrphasigen Produkten. Die Darstellung grobkristalliner, phasenreiner Produkte gelang nie. Es entstand der Eindruck, dass eine Syntheseoptimierung entweder große Kristalle oder phasenreine Produkte zum Ziel haben konnte. Zudem konnten nur Verbindungen mit maximal vier enthaltenen Elementen phasenrein dargestellt werden. Vermutlich sind bei Multikomponenten-Systemen die Entstehungsbereiche der einzelnen Phasen so klein, dass allein durch den im Tiegel auftretenden Temperaturgradienten stets mehrere Phasen entstehen. Dieser Eindruck wurde dadurch verstärkt, dass meist eine deutliche Zonierung der verschiedenen Produkte im Tiegel auftrat. Es traten aber keine scharfen Grenzen auf, die eine gute Abtrennung ermöglicht hätten. Eine Lösung für dieses Problem bot die Darstellung möglichst großer Einkristalle. Genügend große Einkristalle und Einkristall-Konglomerate wurden dann unter dem Lichtmikroskop mit einer Feinpinzette aussortiert. Dadurch wurden phasenreine Proben erzeugt.

Zur Erzeugung großer Einkristalle (Stäbchen mit ca. 1 mm max. Kantenlänge) konnte im System der Oxonitridosilicate CsCl erfolgreich als Flux eingesetzt werden. Im Fall der Sialon-Synthesen erwies sich CsCl als uneffektiv, hier kamen SrCl_2 , BaCl_2 und „ EuCl_2 “ erfolgreich zum Einsatz. Allerdings wurden die Salze nicht im klassischen Sinne als Flux verwendet, dessen Einsatz normalerweise zu einer Verringerung der Synthesetemperatur genutzt wird. Die Synthesetemperaturen von ca. 1780–2100 °C wurden beibehalten, was dazu führte, dass sich am Ende der Reaktion der „Flux“ an der Reaktorwand abgeschieden hatte. Dennoch wuchsen beim Einsatz der Salze deutlich größere Kristalle als bei ansonsten gleich gestalteten Synthesen. Eine mögliche Erklärung könnte das Auftreten von intermediären Verbindungen sein, die sich dann zu den Zielverbindungen unter Verlust der eingesetzten Salze umwandeln. Oder es wurde möglicherweise durch die Anwesenheit der Salzschnmelzen eine *in-situ* Homogenisierung durch partielles

oder vollständiges Lösen der Proben erzielt. Die genaue Rolle der Salze bei der Synthese blieb unklar, der Effekt des besseren Kristallwachstums konnte jedoch eindeutig belegt werden.

Als Sauerstoff-Quelle für Oxonitridosilicate und Oxonitridosilicathalogenide konnten erfolgreich die Lanthanoidoxide eingesetzt werden. SiO_2 führte nicht zum Ziel. Für die Darstellung der Sialone wurden meist die Carbonate der Erdalkalimetalle verwendet, weitere O-Quellen wurden nicht überprüft. Durch die Verwendung der Erdalkalicarbonate wurden aber auch die Erdalkali-Ionen in die dargestellten Verbindungen eingebaut. Es trat nur ein Gegenbeispiel unter den J-Phasen auf, hier wurde Ba nicht eingebaut. Eu und Sr wurden dagegen problemlos aufgenommen. Um den Einbau der Erdalkalimetall-Ionen in die Sialone zu vermeiden, könnten eventuell direkt die Lanthanoidoxide eingesetzt werden. Dies wird auch bei der Darstellung von Pulverproben durch Heißpressen realisiert. Im Rahmen dieser Arbeit wurden hierzu allerdings keine Versuche durchgeführt.

Bei der Darstellung von Ce-dotierten Verbindungen im Wirtsgitter $\text{Gd}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}:\text{Ce}$ kam es beim Einsatz von CeF_3 als Ce-Quelle zu veränderten Anregungs- und Emissionsspektren. Hier wird ein Einbau von F vermutet. Im Gegensatz zu den von Höpfe [136] und Stadler [221] dotierten Phasen liegt hier eine Wirtsverbindung mit einsamen O^{2-} -Ionen vor. Dies könnte ein Grund für die Aufnahme von F^- sein. In solchen Fällen ist CeO_2 als Ce-Quelle besser geeignet. Das in CeO_2 vorliegende Ce^{4+} , wurde *in-situ* zu Ce^{3+} reduziert. Ähnliches konnte für $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ durch Höpfe [136] dokumentiert werden.

N_2 stellt für die Synthesen im Hochfrequenzofen ein Synthese- und kein Schutzgas dar. Beim Vergleich von ansonsten gleichen Reaktionen unter N_2 und unter Ar fiel auf, dass unter Ar nicht die üblichen Produkte anfielen, sondern metallisch glänzende erstarrte Schmelzen am Tiegelboden, die nicht zerstörungsfrei entnommen werden konnten. Es wird angenommen, dass durch die Anwesenheit von N_2 während der Aufheizphase primär die Nitride der verwendeten Metalle entstehen. Dies konnte im Rahmen von systematischen Untersuchungen durch Spiegl [222] bestätigt werden. Ob die Zielphasen direkt aus den Nitriden und Siliciumdiimid entstehen oder ob intermediäre Phasen auftreten konnte noch nicht eindeutig geklärt werden.

Für die Bildung der Kristalle bei Nitridosilicaten, Oxonitridosilicaten und Oxonitridosilicathalogeniden wird ein Gasphasen-Mechanismus angenommen, da die erforderlichen Synthesetemperaturen von $>1700^\circ\text{C}$ nahe an der Zersetzungstemperatur von Si_3N_4 liegen. Die erhaltenen Produkte lagen in lockerer, zylindrisch geformter Anordnung im Tiegel, wobei oft ein schmaler Streifen zur Tiegelwand frei war. Aus Untersuchungen von Rannabauer [171] zur Pyrolyse einer molekularen Vorläuferverbindung (Dichlortrisilazan), die nach Polykondensation bei ca. 200°C dem Siliciumdiimid sehr ähnlich ist, ging hervor, dass oberhalb von 1700°C im Hochfrequenzofen aus den bis dahin amorphen Pyrolyseprodukten kristallines Si_3N_4 entsteht. Da gewöhnlich durch Tempern knapp unterhalb oder am Zersetzungspunkt die Kristallinität von Festkörpern verbessert werden kann, zeigt dies die ungefähre Lage der Zersetzungstemperatur von Si_3N_4 an. Für das Wachstum von Sialon-Kristallen könnten zusätzlich auch glasartige

Sialon-Schmelzen eine Rolle spielen. Erstarrte Sialon-Schmelzen konnten als Nebenprodukte nahezu aller Sialon-Synthesen gefunden werden. Ein Teil der Kristalle war dann mit erstarrter Schmelze umgeben, nur größere Kristall-Aggregate überragten die erstarrte Schmelze.

Tabelle 11.1: Verknüpfungsgrad der silicatverwandten Polyanionen aller in dieser Arbeit beschriebener Verbindungen und einiger bekannter (*) binärer Substanzen. Die Trennlinie symbolisiert den höchsten möglichen Verknüpfungsgrad bei Oxosilicaten. ♣ kennzeichnet Verbindungen, die in einem bisher unbekanntem Strukturtyp kristallisieren; ◇ hier wurde ein sechsfach koordiniertes Oktaederzentrum in die Berechnung einbezogen

Verbindung	κ
$\text{Nd}_4[\text{Si}_2\text{O}_5\text{N}_2]\text{O}_2$, $\text{Nd}_4[\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{5+x}\text{N}_{2-x}]\text{O}_2$, $M_x\text{Ln}_{4-x}[\text{Si}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{5+(x+y)}\text{N}_{2-(x+y)}]\text{O}_2$ mit $M = \text{Eu}, \text{Sr}$ und $\text{Ln} = \text{Ho} - \text{Yb}$	0.286
$\text{Ln}_4[\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{5+x}\text{N}_{2-x}]\text{O}_2$ mit $\text{Ln} = \text{Ho} - \text{Yb}$	0.286
$\text{Nd}_{62+x}[\text{Si}_{64-2x}\text{O}_{6+3x}\text{N}_{138-3x}]^{\clubsuit}$	0.333 ($x = 8$), 0.444 ($x = 0$)
$\text{Ce}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{Br}^{\clubsuit}$, $\text{Nd}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{X}^{\clubsuit}$ mit $X = \text{Cl}, \text{Br}$, $\text{Pr}_{10}[\text{Si}_{10-x}\text{Al}_x\text{O}_{9+x}\text{N}_{17-x}]\text{Cl}^{\clubsuit}$	0.385
$\text{Ba}_3\text{Ce}_{13}[\text{Si}_{14}\text{AlO}_{10}\text{N}_{28}]^{\diamond}$	0.395
$\text{Ln}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$ mit $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$	0.400
$\text{Ce}_4[\text{Si}_5\text{ON}_{10}]^{\clubsuit}$	0.455
SiO_2^*	0.500
kubische Gerüststruktur [♣] in den chemischen Systemen $\text{Ce}/\text{Si}/\text{O}/\text{N}$, $\text{Ce}/\text{Si}/\text{O}/\text{N}/\text{Cl}$, $\text{Pr}/\text{Si}/\text{O}/\text{N}/\text{F}$, $\text{Nd}/\text{Si}/\text{O}/\text{N}/\text{F}$	0.511
$\text{Ba}_{12.5}\text{Sm}_{7.5}[\text{Si}_{24.5}\text{Al}_{4.5}\text{O}_{11}\text{N}_{45}]\text{O}^{\clubsuit}$	0.518
$\text{Gd}_3[\text{Si}_6\text{N}_{11}]:\text{Ce}$	0.545
$\text{Ca}_{0.9}\text{Er}_{6.1}[\text{Si}_8\text{Al}_3\text{N}_{19}\text{O}]\text{O}$, $\text{Gd}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}:\text{Ce}$, $\text{Tb}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}:\text{Ce}$	0.550
$M\text{Ln}[\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{7-x}]$ mit $M = \text{Eu}, \text{Sr}, \text{Ba}$ und $\text{Ln} = \text{Ho} - \text{Yb}$	0.571
$\text{BaSm}_5[\text{Si}_9\text{Al}_3\text{N}_{20}]\text{O}^{\clubsuit}$	0.600
$\text{BaCe}_{12}[\text{Si}_{16}\text{Al}_{14}\text{O}_{12}\text{N}_{36}]\text{O}_6$	0.625
$\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x[\text{Si}_{5-y}\text{Al}_y\text{O}_y\text{N}_{8-y}]$, $\text{Sr}_{2-x}\text{Ce}_x[\text{Si}_{5-y}\text{Al}_y\text{O}_{y-x}\text{N}_{8+x-y}]$, $\text{Ba}_{2-(x/y)}\text{Sm}_{(x/y)}^{(2/3)+}[\text{Si}_{5-z}\text{Al}_z\text{O}_{z-y}\text{N}_{8+y-z}]$	0.625
Si_3N_4^*	0.750
AlN^*	1

Tabelle 11.2: In dieser Arbeit untersuchte Strukturtypen und Si/Al–O/N–Substitutionsvarianten und Verknüpfung innerhalb ihrer anionischen Teilstrukturen. * Si^[3] bezeichnet Si–Atome, die an einer Si–Si–Bindung beteiligt sind; ♣ kennzeichnet Verbindungen, die in einem bisher unbekanntem Strukturtyp kristallisieren

$Ln_4[Si_2O_5N_2]O_2$	$[(Si_2^{[4]}O_5^{[1]}N_1^{[1]}N_1^{[2]})^{6-}]$
$Ln_4[Si_{2-x}Al_xO_{5+x}N_{2-x}]O_2$	$[(Si_{2-(a+b)}^{[4]}Al_{a+b}^{[4]}O_{5+(a+b)}^{[1]}N_{1-a}^{[1]}N_{1-b}^{[2]})^{6-}]$
$M_xLn_{4-x}[Si_{2-y}Al_yO_{5+(x+y)}N_{2-(x+y)}]O_2$	
$Nd_{62+x}[Si_{64-2x}O_{6+3x}N_{138-3x}]♣$	${}_{\infty}^{0-3}[(Si_{16-2x}^{[3]}Si_{48}^{[4]}O_{6+3x}^{[1]}N_{42+3x}^{[1]}N_{96-6x}^{[2]})^{(186+3x)-}]^*$
$Ln_{10}[Si_{10}O_9N_{17}]X♣$	${}_{\infty}^2[(Si_{10}^{[4]}O_9^{[1]}N_3^{[1]}N_{14}^{[2]})^{29-}]$
$Ln_{10}[Si_{10-x}Al_xO_{9+x}N_{17-x}]X♣$	${}_{\infty}^2[(Si_{10-x}^{[4]}Al_x^{[4]}O_{9+x}^{[1]}N_{3-x}^{[1]}N_{14}^{[2]})^{29-}]$
$Ba_3Ce_{13}[Si_{14}AlO_{10}N_{28}]$	${}_{\infty}^3[(Si_{14}^{[4]}Al_1^{[6]}O_{10}^{[1]}N_4^{[1]}N_{24}^{[2]})^{45-}]$
$Ln_4[Si_4O_{3+x}N_{7-x}]Cl_{1-x}O_x$	${}_{\infty}^2[(Si_4^{[4]}O_{3+x}^{[1]}N_{1-x}^{[1]}N_6^{[2]})^{(11-x)-}]$
$Ce_4[Si_5ON_{10}]♣$	${}_{\infty}^3[(Si_5^{[4]}O_1^{[2]}N_1^{[2]}N_9^{[3]})^{12-}]$
kubische Gerüststruktur♣	${}_{\infty}^3[(Si_{24}^{[4]}(O,N)_{45}^{[2]}N_2^{[3]})^{x-}]$
$Ba_{12.5}Sm_{7.5}[Si_{24.5}Al_{4.5}O_{11}N_{45}]O♣$	${}_{\infty}^3[(Si_{24.5}^{[4]}Al_{4.5}^{[4]}O_6^{[1]}O_5^{[2]}N_{35}^{[2]}N_{10}^{[3]})^{47.5-}]$
$Gd_3[Si_6N_{11}]:Ce$	${}_{\infty}^3[(Si_6^{[4]}N_9^{[2]}N_2^{[3]})^{9-}]$
$Ln_6[Si_{11}N_{20}]O:Ce$	${}_{\infty}^3[(Si_{11}^{[4]}N_1^{[1]}N_{15}^{[2]}N_3^{[3]}N_1^{[4]})^{12-}]$
$Ca_{0.9}Er_{6.1}[Si_8Al_3N_{19}O]O$	${}_{\infty}^3[(Si_8^{[4]}Al_3^{[4]}O_1^{[1]}N_{15}^{[2]}N_3^{[3]}N_1^{[4]})^{20.1-}]$
$MLn[Si_{4-x}Al_xO_xN_{7-x}]$	${}_{\infty}^3[(Si_{4-x}^{[4]}Al_x^{[4]}O_x^{[2]}N_{6-x}^{[2]}N_1^{[4]})^{5-}]$
$BaSm_5[Si_9Al_3N_{20}]O♣$	${}_{\infty}^3[(Si_9^{[4]}Al_3^{[4]}N_{15}^{[2]}N_2^{[3]}N_3^{[4]})^{15-}]$
$BaCe_{12}[Si_{16}Al_{14}O_{12}N_{36}]O_6$	${}_{\infty}^3[(Si_{16}^{[4]}Al_{14}^{[4]}O_{12}^{[2]}N_{12}^{[2]}N_{24}^{[3]})^{26-}]$
$M_{2-x}Ln_x[Si_{5-y}Al_yO_yN_{8-y}]$	${}_{\infty}^3[(Si_{5-y}^{[4]}Al_y^{[4]}O_y^{[2]}N_{4-y}^{[2]}N_4^{[3]})^{4-}]$

Kapitel 12

Ausblick

Während in früheren Arbeiten auf dem Gebiet der silicatverwandten nitridischen Verbindungen oft das Hauptaugenmerk auf der Entdeckung neuer Strukturtypen lag, kam es seit der Arbeit von *Höppe* [136] zu einer verstärkten Hinwendung zur Untersuchung der Materialeigenschaften solcher Verbindungen. In der vorliegenden Arbeit wurde dieser Aspekt zunehmend in den Mittelpunkt gerückt und versucht, Phasenbreiten und Substitutionseffekte bekannter und neuer Verbindungen auszuloten. Zusätzlich wurde die neue Substanzklasse der Nitridosilicathalogenide erschlossen. Die Darstellung und Charakterisierung von Sionen und Sialonen in bisher unbekanntem Strukturtypen gelang ebenfalls. Durch die gewonnenen Erkenntnisse ergeben sich weitere Fragestellungen und neue Perspektiven.

Im Hinblick auf die Untersuchung der Materialeigenschaften der Sialone stellte sich heraus, dass oft die geringe Größe der dargestellten Einkristalle hinderlich war. So mussten z.B. bei Härtemessungen durch die Notwendigkeit der Verwendung in Epoxidharz eingebetteter Einkristalle erhebliche Fehler in Kauf genommen werden. Abhilfe würde die Darstellung größerer Einkristalle bieten, was aber durch die Synthesetechnik limitiert ist. Eine Alternative würde die Anwendung etablierter materialwissenschaftlicher Verfahrenstechniken und keramischer Sintermethoden (z.B. Heißpressen) bieten. Hierdurch könnten auch weitere Materialeigenschaften (Gefügeeigenschaften) wie Korrosionsbeständigkeit, Reibfestigkeit oder Bruchstabilität an erhaltenen Presslingen (keramischen Scherben) der dargestellten Verbindungen charakterisiert werden. Zusätzlich wäre eine nähere Untersuchung der bei den Synthesen häufig auftretenden Sialon-Gläser sehr interessant. Hierbei würde sich die Möglichkeit eröffnen, größere klare Werkstücke für optische Anwendungen herzustellen. Da die optischen Eigenschaften einer Verbindung vornehmlich durch die nähere Umgebung der Aktivoren beeinflusst werden kann, wirkt sich der Verlust der Fernordnung im günstigen Fall nicht negativ aus. Außerdem könnte die genaue Kenntnis von Sialon-Schmelzen auch Zugang zu Reaktionsmedien für eine gezielte Zucht größerer Einkristalle bestimmter Sialone bieten und dafür erforderliche wichtige Informationen über die Phasendiagramme der untersuchten chemischen

Systeme liefern.

Generell ist das Gebiet der reduzierten Nitridosilicate mit zwei Strukturtypen noch weitgehend unerschlossen und weitere Synthesen scheinen vielversprechend. In Bezug auf $\text{Nd}_{62+x}[\text{Si}_{64-2x}\text{O}_{6+3x}\text{N}_{138-3x}]$ bietet sich eine Untersuchung der Verbindung mit Realstruktur-Methoden (TEM) an. Hierdurch könnte gezeigt werden, in welcher Weise die Modelle A und B nebeneinander im Kristall vorliegen (z.B. Untersuchung der Domänengröße). Eine weitere interessante Frage ist, ob ähnliche Bindungsverhältnisse auch bei Sialonen realisiert werden können und ob es dort dann zu Bindungen Si-Al oder Al-Al käme. Hierbei wäre es wichtig, die Lanthanoide zu vermeiden, um FK-NMR-Untersuchungen zur Feststellung der Positionen von Al und Si zu ermöglichen. Hierzu bietet sich demnach $\text{Sr}[\text{Si}_6\text{N}_8]$ und nicht $\text{Nd}_{62+x}[\text{Si}_{64-2x}\text{O}_{6+3x}\text{N}_{138-3x}]$ an. Da im System $\text{Ln}/\text{Si,Al}/\text{O,N}$ mit $\text{Ln} = \text{Ce, Pr, Nd}$ bei einem molaren Verhältnis $\text{Ln}:\text{Si,Al}$ von ca. 1:1 bereits drei verschiedene Strukturtypen kubischer Symmetrie mit Zellparametern von ca. 15 Å ($\text{Ce}_{16}[\text{Si}_{15}\text{O}_6\text{N}_{32}]$ in $\text{Pa}\bar{3}$, $\text{Pr}_{63}\text{Si}_{40}\text{Al}_{12}\text{O}_{20}\text{N}_{115}$ in $P\bar{4}3m$ und $\text{Nd}_{62+x}[\text{Si}_{64-2x}\text{O}_{6+3x}\text{N}_{138-3x}]$ in $\text{Pa}\bar{3}$) beobachtet werden konnten, wird angenommen, dass es nicht einfach sein wird die isotype La-Verbindung zu $\text{Nd}_{62+x}[\text{Si}_{64-2x}\text{O}_{6+3x}\text{N}_{138-3x}]$ für FK-NMR-Untersuchungen darzustellen. Anscheinend liegen hier Strukturtypen vor, die möglicherweise stark von geringen Größenunterschieden hinsichtlich des Kations abhängen. So konnte bisher die isotype Ce-Verbindung zu $\text{Nd}_{62+x}[\text{Si}_{64-2x}\text{O}_{6+3x}\text{N}_{138-3x}]$ nicht erhalten werden, statt dessen entstand stets $\text{Ce}_{16}[\text{Si}_{15}\text{O}_6\text{N}_{32}]$.

Im Gebiet der silicatverwandten nitridischen Verbindungen treten meist $(\text{Si,Al})(\text{O,N})_4$ -Tetraeder auf. Diese können durch Kondensation über Ecken- und Kantenverknüpfung zu einer großen Vielfalt von Tetraedernetzwerken führen. Vornehmlich im Bereich der höher vernetzten Verbindungen ist bereits eine größere Anzahl an Strukturtypen beschrieben worden. Vielversprechend im Sinne der Entdeckung weiterer Strukturtypen wirkt die Darstellung von möglichst gering vernetzten Strukturen. Hierfür können Synthesen in geschlossenen Behältern (z.B. Metallampullen) hilfreich sein, weil durch das Verhindern des Entweichens der eingesetzten Metalle höhere Metallgehalte in den Zielverbindungen realisiert werden sollten. Diese höheren Metallgehalte sind essentiell für eine niedrigere Vernetzung im anionischen Teil der Verbindungen.

Eine weitere interessante strukturelle Möglichkeit der silicatverwandten nitridischen Verbindungen liegt in der Ausbildung von SiN_6 - bzw. AlN_6 -Oktaedern. Dies konnte bereits in den Verbindungen $\text{Ce}_{16}[\text{Si}_{15}\text{O}_6\text{N}_{32}]$ und $\text{Ba}_3\text{Ce}_{13}[\text{Si}_{14}\text{AlO}_{10}\text{N}_{28}]$ beobachtet werden, die bei einem N_2 -Druck von ca. 1 bar dargestellt wurden. Bei Anwendung von höherem Druck sollten weitere Strukturtypen mit sechsfach koordiniertem Si bzw. Al möglich sein. Allerdings deuten die bisher durchgeführten Hochdruck-Untersuchungen an Nitridosilicaten darauf hin, dass zum Brechen der recht stabilen Bindungen Si-N die Zufuhr von Energie beim Pressen der Nitridosilicate nötig ist. Ohne Heizen kommt es in endlicher Zeit bei der Kompression meist nur zu den bei Oxosilicaten vielfach gut untersuchten Tetraeder-Drehungen. Die Energiezufuhr kann durch den Einsatz von

laser-beheizten Diamantstempelzellen oder durch die Multi-Anvil-Technik realisiert werden. Als alternativer Zugang bietet sich eine direkte Synthese aus den Edukten (z.B. Siliciumdiimid und Metallnitrid) unter gleichzeitiger Druckanwendung an. Da hier keine bereits vorhandenen Raumnetzstrukturen aus $\text{Si}(\text{O},\text{N})_4$ -Tetraedern zerstört werden müssen, könnte dies der einfachere Weg zu Nitridosilicaten mit sechsfach koordiniertem Si sein.

In der vorliegenden Arbeit konnten erstmals silicatverwandte nitridische Verbindungen mit zusätzlichem Einbau von Halogeniden vorgestellt werden. Generell ist in den vollständig charakterisierten Verbindungen der Halogenid-Gehalt relativ gering (max. in $\text{Ln}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$ mit $x = 0.9$: $\text{Ln} : \text{Cl}$ wie $1 : 0.23$), was vornehmlich an der vergleichsweise hohen Vernetzung der anionischen Tetraedernetzwerke liegt. Im Vergleich mit natürlichen Silicaten stellt man fest, dass auch dort die Halogenid-Gehalte in Gerüstsilicaten wie Scapolith oder Kankrinith eher niedrig sind. Deutlich höhere Halogenid-Gehalte findet man bei synthetischen Oxosilicatchloriden und -fluoriden, die in jüngerer Zeit hauptsächlich in der Arbeitsgruppe *Schleid* dargestellt wurden. Hier können Chlor-Gehalte bis zu einem molaren Verhältnis von $\text{Ln} : \text{Cl}$ wie $1 : 1.7$ (in $\text{Ln}_3\text{Cl}_5[\text{SiO}_4]$) vorliegen. Allerdings handelt es sich hierbei um ein Orthosilicat. Die Synthesen solcher Verbindungen finden generell bei wesentlich niedrigeren Temperaturen ($T_{\text{max.}} = 1000^\circ\text{C}$) als die in dieser Arbeit dokumentierten Synthesen im Hochfrequenzofen statt. Es wäre nun interessant zu untersuchen, ob bei solchen Temperaturen durch ähnliche Synthesen mit nitridischen Edukten Verbindungen mit höherem Halogenid-Gehalt und niedriger vernetzten Tetraedernetzwerken zugänglich sind. Hier könnten die Alkalihalogenide im klassischen Sinn als Flux dienen. Ebenso interessant wäre die Darstellung gänzlich O-freier Nitridosilicathalogenide.

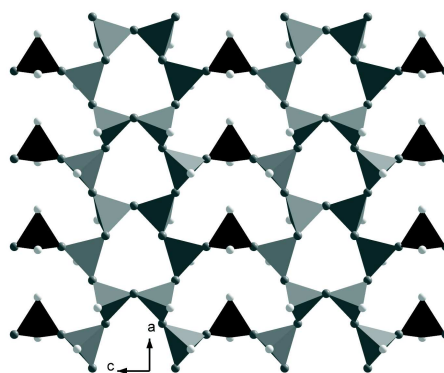
Erste Vorversuche wurden auch auf dem Gebiet der schwefel-derivatisierten Nitridosilicate durchgeführt. Es konnte ein bisher nicht zuzuordnendes Röntgen-Pulverdiffraktogramm erhalten werden. Eventuell könnten ähnlich der schwefel-derivatisierten Oxosilicate auch schwefelhaltige Nitridosilicate darstellbar sein.

Kapitel 13

Zusammenfassung

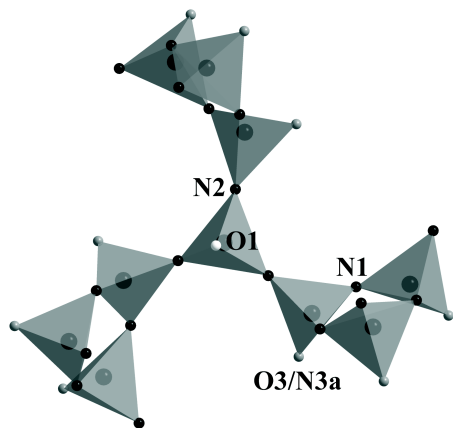
1. Oxonitridosilicathalogenide und Oxonitridoaluminosilicatchlorid mit neuer Schichtstruktur (Abschnitt 7.3 auf Seite 127)

Die Sionhalogenide $Ln_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{X}$ mit $Ln = \text{Ce}, \text{Nd}$ und $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ und das Sialonchlorid $\text{Pr}_{10}[\text{Si}_{10-x}\text{Al}_x\text{O}_{9+x}\text{N}_{17-x}]\text{Cl}$ mit $x \approx 1$ sind Vertreter der neuen Substanzklasse der Oxonitridosilicathalogenide und zeigen eine Schichtstruktur mit neuartiger Schichttopologie (molares Verhältnis $Q^2:Q^3$ -Tetraeder = 1:4; Verknüpfungsgrad $\kappa = 0.286$; anionische Teilstruktur gemäß ${}^2_{\infty}[(\text{Si}_{10}^{[4]}\text{O}_9^{[1]}\text{N}_3^{[1]}\text{N}_{14}^{[2]})^{(29)-}]$ bzw. ${}^2_{\infty}[(\text{Si}_9^{[4]}\text{Al}_1^{[4]}\text{O}_{10}^{[1]}\text{N}_2^{[1]}\text{N}_{14}^{[2]})^{(29)-}]$). Die Formel für die Oxonitridosilicathalogenide nach *Liebau* lautet $Ln_{10}\{oB, 1^2_{\infty}\} [{}^4\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{X}$ (offen-verzweigte



Vierer-Einfachsicht). Sie wurden durch Reaktion der jeweiligen Seltenerdmetalle, -halogenide und -oxide mit Siliciumdiimid und CsCl als Flux bei Temperaturen zwischen 1780 und 1830 °C dargestellt. Im Fall des Sialons wurde Pr, PrCl_3 , Siliciumdiimid, AlN und Al_2O_3 eingesetzt. Die Verbindungen entstanden in grobkristalliner Form und waren abhängig vom Lanthanoid-Ion orange ($Ln = \text{Ce}$), hellgrün ($Ln = \text{Pr}$) oder hellblau ($Ln = \text{Nd}$). Die Elementarzusammensetzungen wurden durch Mikrosonden-Analytik bestimmt. Die Verbindungen kristallisieren in der Raumgruppe *Pbam* (orthorhombisch, Nr. 55, $Z = 2$) mit den Zellparametern $a = 10.6117(9) \text{ \AA}$, $b = 11.2319(10) \text{ \AA}$, $c = 11.6288(8) \text{ \AA}$, $V = 1386.0(2) \text{ \AA}^3$ ($R1 = 0.0308$, $wR2 = 0.0782$) für $\text{Ce}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{Br}$; $a = 10.523(2) \text{ \AA}$, $b = 11.101(2) \text{ \AA}$, $c = 11.546(2) \text{ \AA}$, $V = 1348.8(4) \text{ \AA}^3$ ($R1 = 0.0206$, $wR2 = 0.0512$) für $\text{Nd}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{Br}$; $a = 10.534(2) \text{ \AA}$, $b = 11.109(2) \text{ \AA}$, $c = 11.543(2) \text{ \AA}$, $V = 1350.8(4) \text{ \AA}^3$ ($R1 = 0.0193$, $wR2 = 0.0437$) für $\text{Nd}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{Cl}$ und $a = 10.5973(8) \text{ \AA}$, $b = 11.1687(6) \text{ \AA}$, $c = 11.6179(7) \text{ \AA}$, $V = 1375.07(15) \text{ \AA}^3$ ($R1 = 0.0305$, $wR2 = 0.0763$) für $\text{Pr}_{10}[\text{Si}_{10-x}\text{Al}_x\text{O}_{9+x}\text{N}_{17-x}]\text{Cl}$. Für die Oxosilicathalogenide wurden *Rietveld*-Verfeinerungen an Röntgen-Pulverdaten durchgeführt. Der Eindruckmodul (Härte) von $\text{Nd}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{Br}$ beträgt: $104.5 \pm 4.2 \text{ GPa}$.

2. Oxonitridosilicatchloride mit hyperbolisch gewellter Silicat-Schicht (Abschnitt 7 auf Seite 85)



Die Sionchloride $Ln_4[Si_4O_{3+x}N_{7-x}]Cl_{1-x}O_x$ mit $Ln = Ce, Pr, Nd$ und $x \approx 0.2$ sind Vertreter der neuen Substanzklasse der Oxonitridosilicathalogenide. Sie kristallisieren isotyp zu $Ce_4[Si_4O_4N_6]O$ in einer hyperbolisch gewellten Schichtstruktur. Die Verbindungen wurden durch Reaktion der entsprechenden Seltenerdmetalle, -halogenide und -oxide mit Siliciumdiimid und CsCl als Flux bei $1850^\circ C$ dargestellt. Es konnten besonders große Einkristalle (kugelige Gestalt: Durchmesser ca. 0.2 mm; Stäbe: Länge bis zu 3 mm) erhalten werden, deren Farbe abhängig vom Lanthanoid-Ion orange ($Ln = Ce$), hellgrün ($Ln = Pr$) oder blausviolett ($Ln = Nd$) war. Die Verbindungen

kristallisieren in der Raumgruppe $P2_13$ (kubisch, Nr. 198, $Z=4$) mit den Zellparametern $a = 10.4461(12) \text{ \AA}$, $V = 1139.9(2) \text{ \AA}^3$ ($R1 = 0.0365$, $wR2 = 0.0682$) für $Ce_4[Si_4O_{3+x}N_{7-x}]Cl_{1-x}O_x$; $a = 10.3720(12) \text{ \AA}$, $V = 1115.8(2) \text{ \AA}^3$ ($R1 = 0.0340$, $wR2 = 0.0596$) für $Pr_4[Si_4O_{3+x}N_{7-x}]Cl_{1-x}O_x$ und $a = 10.3618(12) \text{ \AA}$, $V = 1112.5(2) \text{ \AA}^3$ ($R1 = 0.0242$, $wR2 = 0.0512$) für $Nd_4[Si_4O_{3+x}N_{7-x}]Cl_{1-x}O_x$. Die hyperbolisch gewellte Schicht kann gemäß der Formel $\frac{2}{\infty}[(Si_4^{[4]}O_{3+x}^{[1]}N_{1-x}^{[1]}N_6^{[2]})^{(11-x)-}]$ beschrieben werden. Die Besetzungsfaktoren für die O,N-Atome wurden durch Pulver-Neutronenbeugung an $Pr_4[Si_4O_{3+x}N_{7-x}]Cl_{1-x}O_x$ ermittelt. Für alle Verbindungen wurden *Rietveld*-Verfeinerungen an Röntgen-Pulverdaten durchgeführt. Die Elementarzusammensetzung der Verbindungen wurde mit Mikrosonden-Analytik bestimmt. Der Oxidationszustand der Ce-Atome in $Ce_4[Si_4O_{3+x}N_{7-x}]Cl_{1-x}O_x$ wurde durch Röntgen-Absorptionsspektroskopie zu +III bestimmt. Dieser Oxidationszustand konnte durch magnetische Messungen an $Ce_4[Si_4O_{3+x}N_{7-x}]Cl_{1-x}O_x$ und $Pr_4[Si_4O_{3+x}N_{7-x}]Cl_{1-x}O_x$ bestätigt werden. Das thermische Verhalten der drei Verbindungen wurde durch temperaturabhängige Röntgen-Pulverdiffraktometrie (Ar, Luft) untersucht und die linearen Ausdehnungskoeffizienten bestimmt. Unter Luft zersetzten sich die Verbindungen je nach Lanthanoid bei unterschiedlicher Temperatur, wobei die Temperaturempfindlichkeit von Ce über Pr zu Nd abnahm. Die Härte der Verbindungen wurde bestimmt. Eindruckmoduln: $91.36 \pm 13 \text{ GPa}$ für $Ce_4[Si_4O_{3+x}N_{7-x}]Cl_{1-x}O_x$, $99.35 \pm 7.1 \text{ GPa}$ für $Pr_4[Si_4O_{3+x}N_{7-x}]Cl_{1-x}O_x$ und $99.56 \pm 4.3 \text{ GPa}$ für $Nd_4[Si_4O_{3+x}N_{7-x}]Cl_{1-x}O_x$.

3. Hochdruckeigenschaften von $Ln_4[Si_4O_{3+x}N_{7-x}]Cl_{1-x}O_x$ mit $Ln = Ce, Pr, Nd$ (Abschnitt 7.2.12 auf Seite 117)

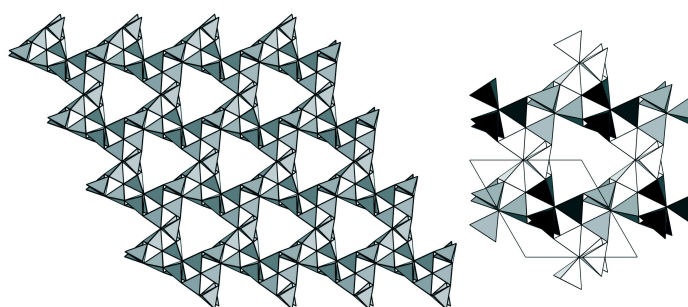
An Pulverproben und an Einkristallen von $Ce_4[Si_4O_{3+x}N_{7-x}]Cl_{1-x}O_x$ wurden Hochdruck-Untersuchungen durchgeführt. Pulverdiffraktometrische Messungen an zwei Proben von $Ce_4[Si_4O_{3+x}N_{7-x}]Cl_{1-x}O_x$ mit $x = 0.18$ und $x = 0.12$ zeigten einen

reversiblen Phasenübergang erster Ordnung mit diskontinuierlicher Änderung der Zellparameter. Bei diesem wurde die Symmetrie von kubisch ($P2_13$) nach orthorhombisch ($P2_12_12_1$) reduziert, es handelt sich um einen translationengleichen Übergang vom Index 3 (Volumenreduktion: ca. 5%, Zellparameter der orthorhombischen Elementarzelle bei 10.24(2) GPa (Probe 1): $a = 8.9573(5)$ Å, $b = 10.4580(6)$ Å, $c = 10.7469(5)$ Å). Beide Proben zeigten den Phasenübergang bei leicht verschiedenen Drücken, Probe 1 bei 8.3–10.2 GPa und Probe 2 bei 9.1–11.3 GPa, was auf den unterschiedlichen Chlorgehalt der Proben zurückgeführt wird. Der Kompressionsmodul war $B_0 = 124(5)$ GPa mit $B' = 5(1)$ bei $V_0 = 1134.3(4)$ Å³ für die kubische Normaldruckphase und $B_0 = 153(10)$ GPa mit $B' = 3.0(6)$ bei $V_0 = 1071(3)$ Å³ für die orthorhombische Hochdruckphase. Die Phasenumwandlung wurde an Einkristallen strukturell untersucht (Abschnitt 7.2.13 auf Seite 119). Beim Phasenübergang kam es zu einer Änderung der Farbe des Kristalles von orange nach dunkelrot. $Ce_4[Si_4O_{3+x}N_{7-x}]Cl_{1-x}O_x$ wurde daraufhin mit Hochdruck-Röntgenabsorptionsspektroskopie, Hochdruck-Lumineszenz-Spektroskopie und Hochdruck-Raman-Spektroskopie untersucht. Die HP-XAS zeigte, dass sich der Oxidationszustand des Cer beim Phasenübergang nicht ändert. Die Hochdruck-Lumineszenz-Spektroskopie zeigte, dass eine Bande mit Maximum bei ca. 660 nm beim Phasenübergang von $Ce_4[Si_4O_{3+x}N_{7-x}]Cl_{1-x}O_x$ verschwindet und dass auch bei $Pr_4[Si_4O_{3+x}N_{7-x}]Cl_{1-x}O_x$ eine deutliche Abnahme der Intensitäten ab 8 GPa erkennbar ist. Es wurde geschlossen, dass auch hier ein Phasenübergang auftritt. Die Raman-Spektren zeigten ein Duplett bei 2116 und 2146 cm⁻¹, dessen Intensitäten sich in Abhängigkeit vom Druck stark änderten. Der Doppelpeak konnte den elektronischen $f \rightarrow f$ -Übergängen A_1 und A_2 des $^2F_{7/2}$ Zustands von Ce^{3+} zugeordnet werden.

4. Neue Verbindungen im System Ba/Sm–Sialon:

BaSm₅[Si₉Al₃N₂₀]O (Abschnitt 8.1 auf Seite 165)

Durch Reaktion von Ba-Metall, BaCO₃, Sm-Metall, Siliciumdiimid und AlN bei 1850 °C wurde BaSm₅[Si₉Al₃N₂₀]O dargestellt. Die Verbindung fiel in Form braunroter Kristalle von trigonal prismatischer Gestalt mit einer Kantenlänge von ca. 0.1 mm an. Die Elementarzusammensetzung konnte durch



Mikrosonden-Analytik bestimmt werden. BaSm₅[Si₉Al₃N₂₀]O repräsentiert einen neuen Strukturtyp. Die Einkristall-Strukturanalyse gelang in der Raumgruppe $P321$ (trigonal, Nr. 150, $Z = 1$) mit der Zwillingsmatrix (0 10, 1 00, 00 -1) (Zwillingsverhältnis 0.454(7)/0.546(7), $R1 = 0.0206$, $wR2 = 0.0245$). Die Zellparameter sind $a = 9.5294(13)$ Å, $c = 6.1262(12)$ Å und $V = 481.78(13)$ Å³. In BaSm₅[Si₉Al₃N₂₀]O

liegt ein Tetraedernetzwerk mit recht großen trigonalen Kanälen mit je drei Tetraedern Kantenlänge vor. Das anionische Netzwerk ist ausschließlich aus sogenannten sternförmigen Einheiten $[\text{N}^{[4]}((\text{Si},\text{Al})\text{N}_3)_4]$ aufgebaut, die als *secondary building units* aufgefasst werden können. Alle $(\text{Si},\text{Al})\text{N}_4$ -Tetraeder sind vom Q^4 -Typ. Die Formel zur Beschreibung des Netzwerkes lautet ${}^3_{\infty}[(\text{Si}_9^{[4]}\text{Al}_3^{[4]}\text{N}_{15}^{[2]}\text{N}_2^{[3]}\text{N}_3^{[4]})^{15-}]$. Der Verknüpfungsgrad κ liegt bei 0.600. In der Struktur treten zusätzlich einsame O^{2-} -Ionen auf, die trigonal bipyramidal von zwei Ba- und drei Sm-Ionen koordiniert werden. Diese Polyeder sind in c -Richtung zu unendlichen Strängen verknüpft. Dieses Strukturmerkmal konnte erstmals in einer Festkörperstruktur gefunden werden.

5. Substitution in bekannten Strukturtypen

(Abschnitte 9 auf Seite 185, 9.2 auf Seite 207, 9.3 auf Seite 225, 9.4 auf Seite 239 und 9.5 auf Seite 247)

Im Zuge systematischer Untersuchungen von Phasenbreiten und Substitutionsmöglichkeiten bei silicatverwandten nitridischen Verbindungen konnte eine große Anzahl von Substitutionsvarianten bekannter Strukturtypen realisiert werden. Es wurde in allen Fällen Kationen-, Si/Al- und O,N-Substitution erzielt. Substitution fand statt in den Systemen: $M\text{Yb}[\text{Si}_4\text{N}_7]$, J-Phase, $M_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$, $\text{BaCe}_{12}[\text{Si}_{16}\text{Al}_{14}\text{O}_{12}\text{N}_{36}]\text{O}_6$ und $\text{Ce}_{16}[\text{Si}_{15}\text{O}_6\text{N}_{32}]$.

Es wurden die Verbindungen $M\text{Ln}[\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{7-x}]$ mit $M = \text{Eu}, \text{Sr}, \text{Ba}$ und $\text{Ln} = \text{Ho} - \text{Yb}$ ($P6_3mc$, hexagonal, Nr. 186, $Z = 2$, Zellparameter und R -Werte: Eu/Ho: $a = 6.0687(7) \text{ \AA}$, $c = 9.8498(16) \text{ \AA}$, $V = 314.16(7) \text{ \AA}^3$, $R1 = 0.0259$, $wR2 = 0.0491$, Sr/Ho: $a = 6.0639(5) \text{ \AA}$, $c = 9.8578(15) \text{ \AA}$, $V = 313.92(5) \text{ \AA}^3$, $R1 = 0.0218$, $wR2 = 0.0438$, Ba/Ho: $a = 6.115(1) \text{ \AA}$, $c = 10.002(2) \text{ \AA}$, $V = 323.9(1) \text{ \AA}^3$, $R1 = 0.0267$, $wR2 = 0.0578$, Eu/Er: $a = 6.036(8) \text{ \AA}$, $c = 9.809(2) \text{ \AA}$, $V = 309.5(1) \text{ \AA}^3$, $R1 = 0.0251$, $wR2 = 0.0604$, Sr/Er: $a = 6.0545(13) \text{ \AA}$, $c = 9.850(4) \text{ \AA}$, $V = 312.68(16) \text{ \AA}^3$, $R1 = 0.0522$, $wR2 = 0.0700$, Ba/Er: $a = 6.1029(6) \text{ \AA}$, $c = 9.9426(13) \text{ \AA}$, $V = 320.71(6) \text{ \AA}^3$, $R1 = 0.0362$, $wR2 = 0.0607$, Eu/Tm: $a = 6.044(2) \text{ \AA}$, $c = 9.821(3) \text{ \AA}$, $V = 310.7(1) \text{ \AA}^3$, $R1 = 0.0604$, $wR2 = 0.1286$, Sr/Tm: $a = 6.059(8) \text{ \AA}$, $c = 9.834(2) \text{ \AA}$, $V = 312.7(1) \text{ \AA}^3$, $R1 = 0.0129$, $wR2 = 0.0298$, Ba/Tm: $a = 6.1004(6) \text{ \AA}$, $c = 9.9280(15) \text{ \AA}$, $V = 319.97(6) \text{ \AA}^3$, $R1 = 0.0236$, $wR2 = 0.0493$, Eu/Yb: $a = 6.053(2) \text{ \AA}$, $c = 9.796(2) \text{ \AA}$, $V = 310.8(1) \text{ \AA}^3$, $R1 = 0.0275$, $wR2 = 0.0690$, Sr/Yb: $a = 6.0561(5) \text{ \AA}$, $c = 9.8303(24) \text{ \AA}$, $V = 312.24(6) \text{ \AA}^3$, $R1 = 0.0209$, $wR2 = 0.0380$, Ba/Yb: $a = 6.0996(3) \text{ \AA}$, $c = 9.9243(13) \text{ \AA}$, $V = 319.76(5) \text{ \AA}^3$, $R1 = 0.0187$, $wR2 = 0.0427$), $\text{Nd}_4[\text{Si}_2\text{O}_5\text{N}_2]\text{O}_2$ ($P2_1/c$, monoklin, Nr. 14, $Z = 4$, $a = 7.8577(8) \text{ \AA}$, $b = 10.7793(12) \text{ \AA}$, $c = 11.0163(12) \text{ \AA}$, $\beta = 110.759(11)^\circ$, $V = 872.51(16) \text{ \AA}^3$, $R1 = 0.0594$, $wR2 = 0.1255$), $\text{Nd}_4[\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{5+x}\text{N}_{2-x}]\text{O}_2$ ($P2_1/c$, monoklin, Nr. 14, $Z = 4$, $a = 7.8416(16) \text{ \AA}$, $b = 10.710(2) \text{ \AA}$, $c = 11.074(2) \text{ \AA}$, $\beta = 110.32(3)^\circ$, $V = 872.1(3) \text{ \AA}^3$, $R1 = 0.0521$, $wR2 = 0.1126$), $\text{Sr}_x\text{Ho}_{4-x}[\text{Si}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{5+(x+y)}\text{N}_{2-(x+y)}]\text{O}_2$ ($P2_1/c$, monoklin, Nr. 14, $Z = 4$, $a = 7.5704(5) \text{ \AA}$, $b = 10.4744(8) \text{ \AA}$, $c = 10.8502(11) \text{ \AA}$, $\beta = 109.856(7)^\circ$, $V = 809.22(11) \text{ \AA}^3$, $R1 = 0.0507$, $wR2 = 0.0865$), $M_x\text{Ln}_{4-x}[\text{Si}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{5+(x+y)}\text{N}_{2-(x+y)}]\text{O}_2$ mit $M = \text{Eu}, \text{Sr}, -$ und $\text{Ln} = \text{Ho} - \text{Yb}$ ($P2_1/c$, monoklin, Nr. 14, $Z = 4$, Zellparameter und R -Werte aus Röntgen-Pulverdaten: Eu/Ho: $a = 7.5291(5) \text{ \AA}$, $b = 10.4291(6) \text{ \AA}$, $c = 10.8463(8) \text{ \AA}$, $\beta = 109.609(4)^\circ$, $V = 802.28(9) \text{ \AA}^3$,

Sr/Ho: $a = 7.5553(4) \text{ \AA}$, $b = 10.4481(4) \text{ \AA}$, $c = 10.8235(5) \text{ \AA}$, $\beta = 109.763(3)^\circ$,
 $V = 804.07(6) \text{ \AA}^3$, Ho: $a = 7.5100(6) \text{ \AA}$, $b = 10.4167(9) \text{ \AA}$, $c = 10.878(1) \text{ \AA}$,
 $\beta = 109.972(7)^\circ$, $V = 799.8(2) \text{ \AA}^3$, Eu/Er: $a = 7.5035(7) \text{ \AA}$, $b = 10.410(1) \text{ \AA}$,
 $c = 10.808(1) \text{ \AA}$, $\beta = 109.728(6)^\circ$, $V = 794.7(2) \text{ \AA}^3$, Sr/Er: $a = 7.4921(7) \text{ \AA}$,
 $b = 10.4120(9) \text{ \AA}$, $c = 10.885(2) \text{ \AA}$, $\beta = 109.826(8)^\circ$, $V = 798.8(2) \text{ \AA}^3$, Er:
 $a = 7.4350(5) \text{ \AA}$, $b = 10.370(1) \text{ \AA}$, $c = 10.9153(8) \text{ \AA}$, $\beta = 109.787(4)^\circ$, $V = 791.9(1) \text{ \AA}^3$,
 Eu/Tm: $a = 7.444(2) \text{ \AA}$, $b = 10.332(2) \text{ \AA}$, $c = 10.906(2) \text{ \AA}$, $\beta = 109.42(2)^\circ$,
 $V = 791.0(3) \text{ \AA}^3$, Sr/Tm: $a = 7.4681(6) \text{ \AA}$, $b = 10.3771(9) \text{ \AA}$, $c = 10.874(1) \text{ \AA}$,
 $\beta = 109.726(6)^\circ$, $V = 793.3(2) \text{ \AA}^3$, Tm: $a = 7.4112(9) \text{ \AA}$, $b = 10.356(1) \text{ \AA}$,
 $c = 10.9292(8) \text{ \AA}$, $\beta = 109.509(6)^\circ$, $V = 790.7(2) \text{ \AA}^3$, Eu/Yb: $a = 7.399(1) \text{ \AA}$,
 $b = 10.397(2) \text{ \AA}$, $c = 10.923(1) \text{ \AA}$, $\beta = 109.574(9)^\circ$, $V = 791.7(1) \text{ \AA}^3$, Sr/Yb:
 $a = 7.3586(6) \text{ \AA}$, $b = 10.4403(8) \text{ \AA}$, $c = 10.9503(6) \text{ \AA}$, $\beta = 109.820(4)^\circ$, $V = 791.4(1) \text{ \AA}^3$,
 Yb: $a = 7.3149(6) \text{ \AA}$, $b = 10.3629(7) \text{ \AA}$, $c = 10.8967(6) \text{ \AA}$, $\beta = 109.254(4)^\circ$,
 $V = 779.80(9) \text{ \AA}^3$), $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x[\text{Si}_{5-y}\text{Al}_y\text{O}_y\text{N}_{8-y}]$ ($Pmn2_1$, orthorhombisch, Nr. 31, $Z = 2$,
 $a = 5.7820(12) \text{ \AA}$, $b = 6.7100(13) \text{ \AA}$, $c = 9.5390(19) \text{ \AA}$, $V = 370.09(13) \text{ \AA}^3$, $R1 = 0.0467$,
 $wR2 = 0.0991$), $\text{Sr}_{2-x}\text{Ce}_x[\text{Si}_{5-y}\text{Al}_y\text{O}_{y-x}\text{N}_{8+x-y}]$ ($Pmn2_1$, orthorhombisch, Nr. 31,
 $Z = 2$, $a = 5.7941(12) \text{ \AA}$, $b = 6.7278(14) \text{ \AA}$, $c = 9.5538(19) \text{ \AA}$, $V = 372.42(13) \text{ \AA}^3$,
 $R1 = 0.0847$, $wR2 = 0.2117$), $\text{Ba}_{2-(x/y)}\text{Sm}_{(x/y)}^{(2/3)+}[\text{Si}_{5-z}\text{Al}_z\text{O}_{z-y}\text{N}_{8+y-z}]$ ($Pmn2_1$,
 orthorhombisch, Nr. 31, $Z = 2$, $a = 5.8631(12) \text{ \AA}$, $b = 6.8863(14) \text{ \AA}$, $c = 9.5902(19) \text{ \AA}$,
 $V = 387.20(14) \text{ \AA}^3$, $R1 = 0.0329$, $wR2 = 0.0795$), $\text{BaCe}_{12}[\text{Si}_{16}\text{Al}_{14}\text{O}_{12}\text{N}_{36}]\text{O}_6$
 ($I\bar{4}3m$, kubisch, Nr. 217, $Z = 2$, $a = 13.3860(3) \text{ \AA}$, $V = 2398.57(9) \text{ \AA}^3$, $R1 = 0.0572$,
 $wR2 = 0.0967$), $\text{Ba}_3\text{Ce}_{13}[\text{Si}_{14}\text{AlO}_{10}\text{N}_{28}]$ ($Pa\bar{3}$, kubisch, Nr. 205, $Z = 4$, $a = 15.420(2) \text{ \AA}$,
 $V = 3666.5(7) \text{ \AA}^3$, $R1 = 0.0355$, $wR2 = 0.0665$) und zusätzlich $\text{Ca}_{0.9}\text{Er}_{6.1}[\text{Si}_8\text{Al}_3\text{N}_{19}\text{O}]\text{O}$
 ($P31c$, trigonal, Nr. 159, $Z = 2$, $a = 9.828(8) \text{ \AA}$, $c = 10.663(20) \text{ \AA}$, $V = 891.9(14) \text{ \AA}^3$)
 dargestellt und charakterisiert. Die Elementarzusammensetzung wurde in vielen
 Fällen durch Mikrosonden-Analytik bestimmt. Im Fall von $MLn[\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{7-x}]$
 und $M_xLn_{4-x}[\text{Si}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{5+(x+y)}\text{N}_{2-(x+y)}]\text{O}_2$ konnten jeweils zwölf Kationen-
 Substitutionsvarianten untersucht werden. An $\text{BaYb}[\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{7-x}]$ wurden
 Pulver-Neutronenbeugungsuntersuchungen durchgeführt und die Besetzungsfaktoren
 von O und N bestimmt. Es wurde festgestellt, dass außer im Fall der J-Phasen
 (unterschiedliche Strukturtypen abhängig von der Kationengröße) und von
 $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x[\text{Si}_{5-y}\text{Al}_y\text{O}_y\text{N}_{8-y}]$ (Überstruktur-Reflexe), die Substitution keinen Einfluss
 auf den Strukturtyp zeigte. Der konzertierte Austausch von Si gegen Al und N gegen
 O unter Ladungserhalt der anionischen Teilstruktur war in allen Fällen durchführbar.
 Bei $\text{Ba}_3\text{Ce}_{13}[\text{Si}_{14}\text{AlO}_{10}\text{N}_{28}]$ wird angenommen, dass aufgrund der Si/Al-Substitution
 AlN_6 -Oktaeder vorliegen.

6. Hochdruckeigenschaften von SrYb[Si₄N₇], SrYb[Si_{4-x}Al_xO_xN_{7-x}] und BaYb[Si_{4-x}Al_xO_xN_{7-x}] mit $x \approx 2$ (Abschnitt 9.1.8 auf Seite 204)

An Pulverproben von SrYb[Si₄N₇], SrYb[Si_{4-x}Al_xO_xN_{7-x}] und BaYb[Si_{4-x}Al_xO_xN_{7-x}] mit $x \approx 2$ wurden Hochdruck-Untersuchungen durchgeführt. Keine der Verbindungen zeigte bei Drücken bis zu 41, 42 und 37 GPa Anzeichen für einen Phasenübergang. Es resultierten die Kompressionsmoduln $B_0 = 176(2)$ GPa mit $B' = 4.4(2)$ bei $V_0 = 302.91(6)$ Å³ für SrYb[Si₄N₇], $B_0 = 161(2)$ GPa mit $B' = 4.6(2)$ bei $V_0 = 310.4(4)$ Å³ für SrYb[Si_{4-x}Al_xO_xN_{7-x}] und $B_0 = 168(2)$ GPa mit $B' = 4.7(2)$ bei $V_0 = 317.3(5)$ Å³ für BaYb[Si_{4-x}Al_xO_xN_{7-x}]. Aus den Kompressionsmoduln lässt sich ableiten, dass SrYb[Si₄N₇] weniger kompressibel ist als die beiden isotypen Sialone.

7. Mikrosonden-Analytik (Abschnitt 3.5.2 auf Seite 43)

Zur Detektion und Charakterisierung der Substitution in silicatverwandten nitridischen Verbindungen wurde die Technik der Mikrosonden-Analytik (Messgerät: Jeol JXA-8900 R superprobe am Institut für Mineralogie, Abteilung Petrologie und Geochemie, J.-W. Goethe Universität Frankfurt) im Hinblick auf die spezifischen Belange dieser Verbindungsklasse optimiert. Es gelang, geeignete Standards für die Messung von N darzustellen. Die verwendeten Verbindungen Ce₃Si₆N₁₁ und Nd₃Si₆N₁₁ konnten grobkristallin dargestellt und problemlos für die Messungen präpariert werden. Matrixeffekte konnten durch die starke Ähnlichkeit dieser Standards mit den untersuchten Verbindungen minimiert werden. Hierdurch gelang erstmals eine quantitative Messung von N durch Mikrosonden-Analytik mit befriedigend kleinen Fehlerbereichen. Dies ermöglichte die Bestimmung von kleinen Mengen (unter 4 Gew.-%) an Halogeniden (F, Cl, Br), da eine genaue Quantifizierung aller Elemente nur durch quantitative Bestimmung aller in der untersuchten Verbindung enthaltenen Elemente möglich ist.

8. Darstellung und Rietveld-Verfeinerung von Gd₃[Si₆N₁₁]:Ce (Abschnitt 10.3.4.2 auf Seite 265)

Die Verbindung Gd₃[Si₆N₁₁]:Ce wurde durch Reaktion von Gd-Metall, CeO₂ und Siliciumdiimid bei 1800 °C dargestellt. Sie entstand in Form eines rosafarbenen Pulvers, das im UV-Licht orange fluoresziert. Gd₃[Si₆N₁₁]:Ce kristallisiert isotyp zu Ce₃Si₆N₁₁ in der Raumgruppe *P4bm* (tetragonal, Nr. 100, Z = 2). Die Rietveld-Verfeinerung resultierte in den Zellparametern $a = 9.96176(14)$ Å, $c = 4.84151(10)$ Å und $V = 480.453(14)$ Å³ bei $R_{F^2} = 0.0981$. Der Strukturtyp Ln₃Si₆N₁₁ konnte bisher nur bei Ln = La, Ce, Pr, Nd und Sm beobachtet werden. Das Tetraedernetzwerk lässt sich mit einer Formel gemäß $\infty[(\text{Si}_6^{[4]}\text{N}_9^{[2]}\text{N}_2^{[3]})^{9-}]$ beschreiben.

9. Lumineszenzeigenschaften Ce³⁺-haltiger silicatverwandter nitridischer Verbindungen (Abschnitt 10 auf Seite 257)

Es wurden die Lumineszenzeigenschaften der Verbindungen Ce₃[Si₆N₁₁], Ce₄[Si₄O_{3+x}N_{7-x}]Cl_{1-x}O_x, Gd₃[Si₆N₁₁]:Ce (Dotiergrad 3%), Gd₆[Si₁₁N₂₀]O:Ce (Dotiergrade 1, 2, 5, 10%) und Tb₆[Si₁₁N₂₀]O:Ce (Dotiergrade um 5%) untersucht.

Im Fall der reinen Ce-Verbindungen (Körperfarbe: orange), traten typische Spektren für Ce^{3+} , jedoch mit geringen Intensitäten aufgrund von *concentration quenching* auf. Farbpunkte: $\text{Ce}_3[\text{Si}_6\text{N}_{11}]$: $x=0.516$, $y=0.470$ (gelb); $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$: $x=0.223$, $y=0.198$ (türkisblau). Lumenäquivalent: $\text{Ce}_3[\text{Si}_6\text{N}_{11}]$: 373.3 lm/W; $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$ 161.1 lm/W.

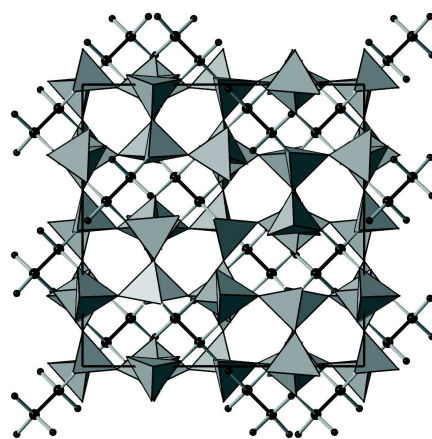
Farbpunkte von $\text{Gd}_3[\text{Si}_6\text{N}_{11}]:\text{Ce}$ (Körperfarbe: rosa) und $\text{Gd}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}:\text{Ce}$ (Körperfarbe: abhängig vom steigenden Dotiergrad von schwach bis deutlich orange): $x=0.576$, $y=0.423$ (orange) und $x=0.576$, $y=0.422$ (orange). Beide Substanzen zeigten charakteristische Anregungs- und Emissionsspektren für Ce^{3+} . Bei $\text{Gd}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}:\text{Ce}$ konnte nach der Verwendung von CeF_3 als Ce-Quelle eine Blauverschiebung aller Banden festgestellt werden. Dies kann auf eine Aufnahme von F im Sinne von $\text{Gd}_{6-x}[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}_{1-x}\text{F}_x:\text{Ce}$ zurückgeführt werden.

Die Verbindung $\text{Tb}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}:\text{Ce}$ zeigt typische Anregungsspektren für Ce^{3+} , die Emissionsspektren sind charakteristisch für Tb^{3+} . Hier kommt es zur strahlungslosen Energieübertragung $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$. Farbpunkt: $x=0.349$, $y=0.555$ (gelbgrün), Lumenäquivalent: 424.56 lm/W.

10. $\text{Nd}_{62+x}[\text{Si}_{64-2x}\text{O}_{6+3x}\text{N}_{138-3x}]$ — ein reduziertes Oxonitridosilicat (Abschnitt 6.1.1 auf Seite 59)

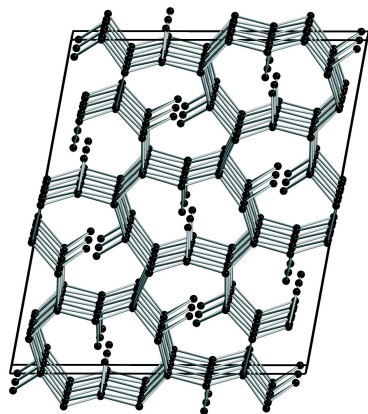
Das reduzierte Oxonitridosilicat $\text{Nd}_{62+x}[\text{Si}_{64-2x}\text{O}_{6+3x}\text{N}_{138-3x}]$ mit $0 < x < 8$ wurde durch Reaktion von Nd-Metall und Siliciumdiimid mit CsCl als Flux bei 1800 °C dargestellt. Es entstanden hellblaue Kristalle (kugelige Gestalt mit ca. 0.15 mm Durchmesser). $\text{Nd}_{62+x}[\text{Si}_{64-2x}\text{O}_{6+3x}\text{N}_{138-3x}]$ ist das zweite charakterisierte reduzierte Oxonitridosilicat nach $\text{Sr}[\text{Si}_6\text{N}_8]$ [107].

Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $Pa\bar{3}$ (kubisch, Nr. 205, $Z=1$). Die Zellparameter aus der Einkristall-Strukturanalyse konnten durch Röntgen-Pulverdiffraktometrie bestätigt werden und betragen $a=15.3240(4)$ Å, $V=3598.5(2)$ Å³. Die Einkristall-Strukturanalysen konvergierten gegen $R1=0.0369$, $wR2=0.0721$ (Kristall 1, $x=3.9$) und $R1=0.0319$, $wR2=0.0655$ (Kristall 2, $x=2.8$). Die Elementarzusammensetzung konnte durch Mikrosonden-Analytik bestimmt werden. Die Einkristallstruktur enthält Zwölferringe kondensierter $\text{Si}(\text{O},\text{N})_4$ -Tetraeder, die über Si-Si-Bindungen dreidimensional vernetzt sind ($\text{Si}^{[3]}$ Si-Atome aus Si-Si-Bindungen bezeichnet). Der Verknüpfungsgrad κ reicht von 0.333 ($x=8$) bis 0.444 ($x=0$). In der Struktur treten zwei unterschiedliche Motive der Atomanordnung auf. In Modell A findet sich die Si-Si-Bindung, in Modell B tritt an gleicher Stelle ein Nd-Atom auf. Beide Si der Si-Si-Bindung sind dann abwesend. In Kristall 1 wurden die Anteile beider Strukturmodelle A:B annähernd wie 1:1



($x = 3.9$), in Kristall 2 annähernd wie 2:1 ($x = 2.8$) verfeinert. Es scheinen Domänen vorzuliegen, deren Ausdehnung durch TEM bestimmt werden sollte. Diffuse Streuung oder Überstrukturreflexe konnten nicht beobachtet werden.

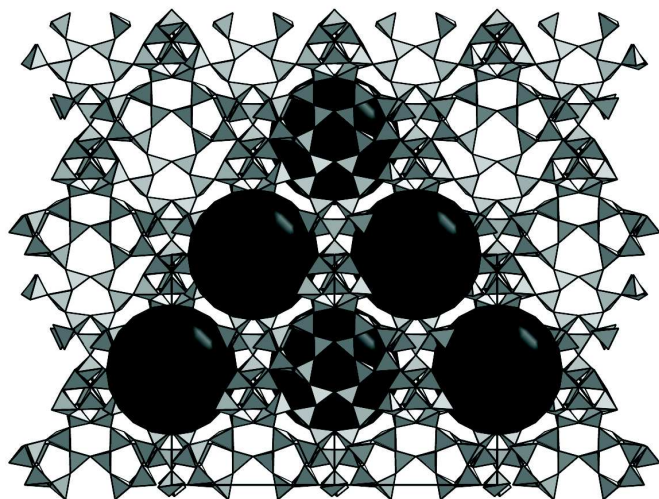
11. $\text{Ce}_4[\text{Si}_5\text{ON}_{10}]$ — ein Oxonitridosilicat mit neuer Gerüsttopologie (Abschnitt 6.2 auf Seite 74)



Das Sion $\text{Ce}_4[\text{Si}_5\text{ON}_{10}]$ wurde durch Reaktion von Ce-Metall, CeCl_3 , CeO_2 , Siliciumdiimid und CsCl als Flux bei 1900°C dargestellt. Der qualitative Nachweis von Ce, Si, O, N konnte durch EDX-Analytik erbracht werden. Cl war nicht nachweisbar. $\text{Ce}_4[\text{Si}_5\text{ON}_{10}]$ kristallisiert in Form von dunkelroten Stäbchen mit ca. 0.1 mm Kantenlänge in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/m$ (monoklin, Nr. 11, $Z = 20$, Zellparameter: $a = 22.499(5) \text{ \AA}$, $b = 9.4736(19) \text{ \AA}$, $c = 25.874(5) \text{ \AA}$, $\beta = 100.35(3)^\circ$, $V = 5425.2(19) \text{ \AA}^3$, $R1 = 0.0852$, $wR2 = 0.2211$). Aus den REM-Aufnahmen wurde deutlich, dass hier ein Verwachsungsdrilling vorlag, weshalb nur die Topologie des $\text{Si}(\text{O},\text{N})_4$ -Tetraedernetzwerkes ${}^3_\infty[(\text{Si}_5^{\text{[4]}}\text{O}_1^{\text{[2]}}\text{N}_1^{\text{[2]}}\text{N}_9^{\text{[3]}})^{12-}]$ der Verbindung als gesichert gelten kann. In $\text{Ce}_4[\text{Si}_5\text{ON}_{10}]$ treten vorwiegend Dreier- und Zehnerringe auf, die ausschließlich aus Tetraedern vom Q^2 - und Q^4 -Typ im molaren Verhältnis 1:4 aufgebaut sind. Der Verknüpfungsgrad κ liegt bei 0.455.

bindung als gesichert gelten kann. In $\text{Ce}_4[\text{Si}_5\text{ON}_{10}]$ treten vorwiegend Dreier- und Zehnerringe auf, die ausschließlich aus Tetraedern vom Q^2 - und Q^4 -Typ im molaren Verhältnis 1:4 aufgebaut sind. Der Verknüpfungsgrad κ liegt bei 0.455.

12. Oxonitridosilicathalogenide mit kubischer Gerüststruktur (Abschnitt 7.4 auf Seite 150)



Durch Reaktion von Seltenerdmetall, Siliciumdiimid und unterschiedlichen Gemengen aus Seltenerdhalogeniden, -oxiden und SiO_2 unter Einsatz von CsCl , LiF oder KF als Flux bei Temperaturen zwischen 1750 – 1900°C konnte in den chemischen Systemen $\text{Ce}/\text{Si}/\text{O}/\text{N}$, $\text{Ce}/\text{Si}/\text{O}/\text{N}/\text{Cl}$, $\text{Pr}/\text{Si}/\text{O}/\text{N}/\text{F}$ und $\text{Nd}/\text{Si}/\text{O}/\text{N}/\text{F}$ jeweils eine kubische Verbindung mit einem Zellparameter $a \approx 24.4 \text{ \AA}$ dargestellt werden. Aufgrund der Ähnlichkeit der Röntgenpulverdiffraktogramme und auch der Röntgen-Beugungsbilder der

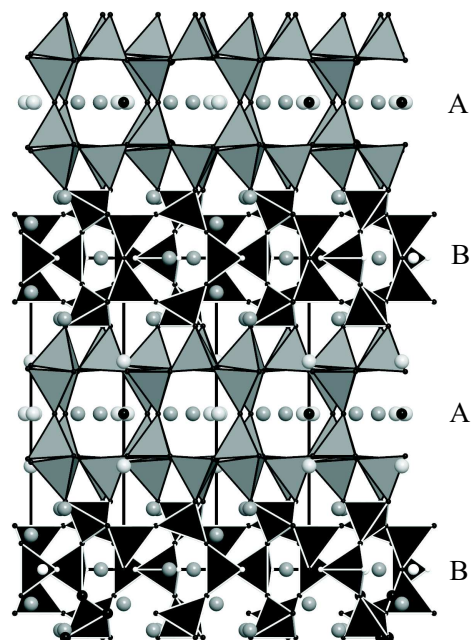
Einkristalle wird angenommen, dass die Verbindungen isotyp oder strukturell sehr eng verwandt sind. Vorläufige Einkristall-Strukturanalysen eines Kristalles aus dem System

Nd/Si/O/N/F mit $a = 24.4792(11) \text{ \AA}$, $V = 14668.7(9) \text{ \AA}^3$ ($R1 = 0.0832$, $wR2 = 0.2057$) in der Raumgruppe F23 (kubisch, Nr. 196, $Z = 24$) mit Zwillingsmatrix (0 10, 100, 001) ergaben eine dreidimensional vernetzte Gerüststruktur ${}^3_{\infty}[(\text{Si}_{24}^{[4]}(\text{O},\text{N})_{45}^{[2]}\text{N}_2^{[3]})^x]$. Der Verknüpfungsgrad κ liegt bei 0.511. Es liegen ausschließlich $\text{Si}(\text{O},\text{N})_4$ -Tetraeder vom Q^4 -Typ vor. In der Struktur treten mit Nd und F gefüllte kugelige Kavitäten von ca. 7 Å Durchmesser auf. An den Verbindungen aus den Systemen Ce/Si/O/N/Cl und Nd/Si/O/N/F wurde Mikrosonden-Analytik durchgeführt. Bei Ce/Si/O/N und Pr/Si/O/N/F wurde die qualitative Zusammensetzung durch EDX-Analytik festgestellt.

13. Neue Verbindungen im System Ba/Sm–Sialon:

$\text{Ba}_{12.5}\text{Sm}_{7.5}[\text{Si}_{24.5}\text{Al}_{4.5}\text{O}_{11}\text{N}_{45}]\text{O}$ (Abschnitt 8.2 auf Seite 175)

Durch Reaktion von Ba-Metall, BaCO_3 , Sm-Metall, Siliciumdiimid und AlN bei 1850 °C wurde $\text{Ba}_{12.5}\text{Sm}_{7.5}[\text{Si}_{24.5}\text{Al}_{4.5}\text{O}_{11}\text{N}_{45}]\text{O}$ dargestellt. Die Verbindung fiel in Form braunroter Kristalle von kugeligem Gestalt (Durchmesser ca. 0.07 mm) an. Die Elementarzusammensetzung konnte durch Mikrosonden-Analytik bestimmt werden. Die Einkristall-Strukturanalyse gelang in der Raumgruppe $P\bar{6}2m$ (hexagonal, Nr. 189, $Z = 1$) mit anisotropen thermischen Auslenkungsparametern für die Schweratome Ba und Sm, nicht aber für Si, Al und O, N (Zellparameter: $a = 9.9148(5) \text{ \AA}$, $c = 16.6658(9) \text{ \AA}$, $V = 1418.81(13) \text{ \AA}^3$, $R1 = 0.0345$, $wR2 = 0.0715$). $\text{Ba}_{12.5}\text{Sm}_{7.5}[\text{Si}_{24.5}\text{Al}_{4.5}\text{O}_{11}\text{N}_{45}]\text{O}$ repräsentiert einen neuen Strukturtyp. In der Struktur liegt ein dreidimensionales Tetraedernetzwerk gemäß ${}^3_{\infty}[(\text{Si}_{24.5}^{[4]}\text{Al}_{4.5}^{[4]}\text{O}_6^{[1]}\text{O}_5^{[2]}\text{N}_{35}^{[2]}\text{N}_{10}^{[3]})^{47.5-}]$ vor. Es liegen Tetraeder vom Q^4 - und Q^2 -Typ im molaren Verhältnis 26:3 vor. Die Struktur setzt sich aus



zwei auffälligen, schichtartig angeordneten Teilbereichen zusammen (Stapelfolge ABAB in Richtung c). Schicht-Typ A besteht aus zwei übereinander angeordneten, spiegelsymmetrischen Dreier-Ring-Schichten mit einem molaren Verhältnis von „Up“ zu „Down“-Tetraedern von 2:1. Die Tetraederschichten weisen trigonale „Löcher“ mit je drei Tetraedern Kantenlänge auf. Es bilden sich hierdurch jedoch keine Kanäle entlang c wie in der verwandten Struktur von $\text{BaSm}_5[\text{Si}_9\text{Al}_3\text{N}_{20}]\text{O}$, da die Schichten vom Typ B an gleicher Stelle aus einem kondensierten Tetraedernetzwerk bestehen. In den trigonalen Kavitäten der Schichten A befinden sich einsame O^{2-} -Ionen, die trigonal bipyramidal von zwei Ba^{2+} -Ionen und drei ($\text{Ba}^{2+}, \text{Sm}^{3+}$)-Ionen koordiniert sind. Es treten hier isolierte trigonale Bipyramiden auf. Der Verknüpfungsgrad κ liegt bei 0.518.

14. Synthese

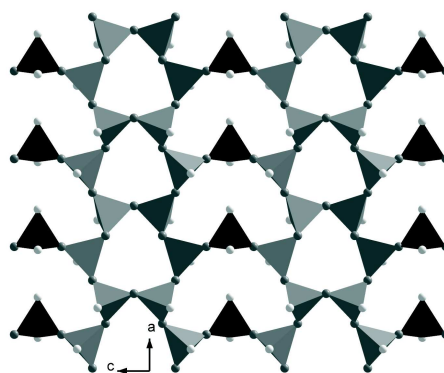
Die bereits etablierte Hochtemperatur-Syntheseroute zur Darstellung von silicatverwandten nitridischen Verbindungen über Siliciumdiimid als Precursor und Si-Quelle konnte optimiert und erweitert werden. Zum einen gelang es durch die Untersuchung der Auswirkung der Tiegelpositionierung auf die Synthesetemperatur die Reproduzierbarkeit der Synthesen stark zu erhöhen. Zum anderen konnten die Seltenerdhalogenide LnF_3 , $LnCl_3$ und $LnBr_3$ mit $Ln = Ce, Pr, Nd$ erfolgreich als Halogenid-Quelle zur Synthese von Verbindungen der neuen Substanzklasse der Oxonitridosilicathalogenide eingesetzt werden. Zur Darstellung feinkristalliner homogener Proben wurden erfolgreich die Seltenerdnitride GdN und TbN eingesetzt. Eine Verbesserung bei der Darstellung möglichst großer Einkristalle (max. Kantenlänge bis zu 3 mm) konnte durch den Einsatz von Salzschnmelzen als Flux erreicht werden. Hier wurden vorwiegend Alkali- und Erdalkalihalogenid-Schnmelzen eingesetzt, beste Ergebnisse wurden mit CsCl, SrCl₂, BaCl₂ erzielt.

Kapitel 14

Summary

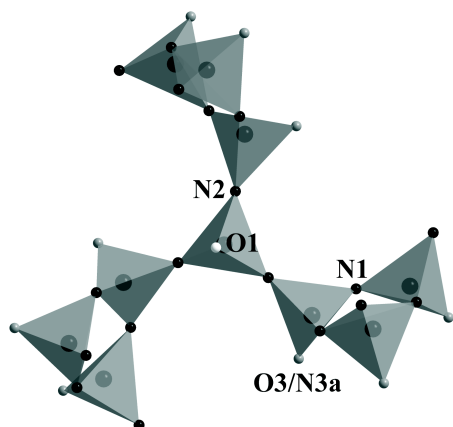
1. Oxonitridosilicate–halides and oxonitridoaluminosilicate–chlorides with a new layered structure type (Chapter 7.3 on page 127)

The sion–halides $Ln_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{X}$ with $Ln = \text{Ce}$, Nd and $\text{X} = \text{Cl}$, Br and the sialon–chloride $\text{Pr}_{10}[\text{Si}_{10-x}\text{Al}_x\text{O}_{9+x}\text{N}_{17-x}]\text{Cl}$ with $x \approx 1$ represent a new class of compounds, i.e. the oxonitridosilicate–halides. They exhibit a layered structure with a new topology (molar ratio of $Q^2 : Q^3$ –tetrahedra = 1 : 4; condensation degree $\kappa = 0.286$; anionic tetrahedra network described as ${}^2_{\infty}[(\text{Si}_{10}^{[4]}\text{O}_9^{[1]}\text{N}_3^{[1]}\text{N}_{14}^{[2]})^{(29)-}]$ resp. ${}^2_{\infty}[(\text{Si}_9^{[4]}\text{Al}_1^{[4]}\text{O}_{10}^{[1]}\text{N}_2^{[1]}\text{N}_{14}^{[2]})^{(29)-}]$). Formula of these oxonitridosilicate–halides according to *Liebau*: $Ln_{10}\{oB, 1^2_{\infty}\} [^4\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{X}$ (open–branched vierer single layer).



The sion–halides were obtained by reaction of the respective rare earth metal, its halide and oxide with silicondiiimide and CsCl as a flux at temperatures between 1780 and 1830 °C. Concerning the sialon–chloride, Pr, PrCl_3 , silicondiiimide, AlN, and Al_2O_3 were used. The compounds were derived as coarsely crystalline products with typical colours owing to the lanthanide ion: orange ($Ln = \text{Ce}$), light green ($Ln = \text{Pr}$), or light blue ($Ln = \text{Nd}$). The elemental compositions were confirmed by microprobe analyses. The crystal structures were determined from single–crystal data (space group *Pbam*, orthorhombic, No. 55, $Z = 2$, cell parameters and R –values: $a = 10.6117(9) \text{ \AA}$, $b = 11.2319(10) \text{ \AA}$, $c = 11.6288(8) \text{ \AA}$, $V = 1386.0(2) \text{ \AA}^3$ ($R1 = 0.0308$, $wR2 = 0.0782$) for $\text{Ce}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{Br}$; $a = 10.523(2) \text{ \AA}$, $b = 11.101(2) \text{ \AA}$, $c = 11.546(2) \text{ \AA}$, $V = 1348.8(4) \text{ \AA}^3$ ($R1 = 0.0206$, $wR2 = 0.0512$) for $\text{Nd}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{Br}$; $a = 10.534(2) \text{ \AA}$, $b = 11.109(2) \text{ \AA}$, $c = 11.543(2) \text{ \AA}$, $V = 1350.8(4) \text{ \AA}^3$ ($R1 = 0.0193$, $wR2 = 0.0437$) for $\text{Nd}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{Cl}$ and $a = 10.5973(8) \text{ \AA}$, $b = 11.1687(6) \text{ \AA}$, $c = 11.6179(7) \text{ \AA}$, $V = 1375.07(15) \text{ \AA}^3$ ($R1 = 0.0305$, $wR2 = 0.0763$) for $\text{Pr}_{10}[\text{Si}_{10-x}\text{Al}_x\text{O}_{9+x}\text{N}_{17-x}]\text{Cl}$). *Rietveld*–refinements on X–ray powder data were performed for the sion–halides. The hardness of $\text{Nd}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{Br}$ was determined, the indentation modulus is $104.5 \pm 4.2 \text{ GPa}$.

2. Oxonitridosilicate–chlorides with a hyperbolically corrugated silicate layer (Chapter 7 on page 85)



The sion–chlorides $Ln_4[Si_4O_{3+x}N_{7-x}]Cl_{1-x}O_x$ with $Ln = Ce, Pr, Nd$ and $x \approx 0.2$ represent a new class of compounds, i.e. the oxonitridosilicate–halides. They crystallise isostructurally to $Ce_4[Si_4O_4N_6]O$ in a hyperbolically layered structure type. The compounds were obtained by the reaction of the rare earth metals, their halides and oxides with silcondiimide and CsCl as a flux at a temperature of 1850 °C. This synthesis yielded exceedingly large single–crystals (spherical shape: diameter about 0.2 mm; rods: length up to 3 mm) with different colour owing to the lanthanide ion: orange ($Ln = Ce$), light green ($Ln = Pr$) or pale violet ($Ln = Nd$). The crystal structures were determined from single–crystal data (space group $P2_13$, cubic, No. 198, $Z = 4$, cell parameters and R –values: $a = 10.4461(12) \text{ \AA}$, $V = 1139.9(2) \text{ \AA}^3$ ($R1 = 0.0365$, $wR2 = 0.0682$) for $Ce_4[Si_4O_{3+x}N_{7-x}]Cl_{1-x}O_x$; $a = 10.3720(12) \text{ \AA}$, $V = 1115.8(2) \text{ \AA}^3$ ($R1 = 0.0340$, $wR2 = 0.0596$) for $Pr_4[Si_4O_{3+x}N_{7-x}]Cl_{1-x}O_x$ and $a = 10.3618(12) \text{ \AA}$, $V = 1112.5(2) \text{ \AA}^3$ ($R1 = 0.0242$, $wR2 = 0.0512$) for $Nd_4[Si_4O_{3+x}N_{7-x}]Cl_{1-x}O_x$). The hyperbolically corrugated layer can be described as $\frac{2}{\infty}[(Si_4^{[4]}O_{3+x}^{[1]}N_{1-x}^{[1]}N_6^{[2]})^{(11-x)-}]$. The site occupancy factors for the O,N–atoms were determined by powder neutron diffraction using $Pr_4[Si_4O_{3+x}N_{7-x}]Cl_{1-x}O_x$. *Rietveld*–refinements on X–ray powder data were performed for the sion–halides. The elemental compositions were confirmed by microprobe analyses. The oxidation state of +III of the cerium atoms in $Ce_4[Si_4O_{3+x}N_{7-x}]Cl_{1-x}O_x$ was determined by X–ray absorption spectroscopy and was confirmed by magnetic measurements performed on $Ce_4[Si_4O_{3+x}N_{7-x}]Cl_{1-x}O_x$ and $Pr_4[Si_4O_{3+x}N_{7-x}]Cl_{1-x}O_x$. The thermal behaviour of the three compounds was investigated by temperature dependent powder X–ray analyses (Ar, air) and the linear expansion coefficient was determined. Heated in air, the compounds decomposed at different temperatures depending on the lanthanide ion. The temperature sensitivity decreased from Ce via Pr to Nd. The hardness of the compounds was determined, the indentation moduli were $91.36 \pm 13 \text{ GPa}$ for $Ce_4[Si_4O_{3+x}N_{7-x}]Cl_{1-x}O_x$, $99.35 \pm 7.1 \text{ GPa}$ for $Pr_4[Si_4O_{3+x}N_{7-x}]Cl_{1-x}O_x$ and $99.56 \pm 4.3 \text{ GPa}$ for $Nd_4[Si_4O_{3+x}N_{7-x}]Cl_{1-x}O_x$.

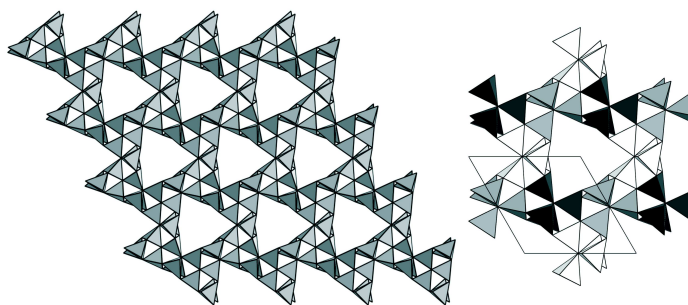
3. High pressure behaviour of $Ln_4[Si_4O_{3+x}N_{7-x}]Cl_{1-x}O_x$ with $Ln = Ce, Pr, Nd$ (Chapter 7.2.12 on page 117)

High pressure investigations were performed on powder samples and single–crystals of $Ce_4[Si_4O_{3+x}N_{7-x}]Cl_{1-x}O_x$. For the powder X–ray measurements two samples of $Ce_4[Si_4O_{3+x}N_{7-x}]Cl_{1-x}O_x$ with $x = 0.18$ and $x = 0.12$ were used. They show a reversible phase transition of first order with a discontinuous change of the cell parameters. The symmetry was reduced from cubic ($P2_13$) to orthorhombic ($P2_12_12_1$) owing to a

translationengleiche phase transition of index 3. The volume is reduced by about 5% (cell parameters of the orthorhombic cell at 10.24(2) GPa (sample 1): $a = 8.9573(5)$ Å, $b = 10.4580(6)$ Å, $c = 10.7469(5)$ Å). The phase transition occurred at slightly different pressures for each sample (sample 1 at 8.3–10.2 GPa, for sample 2 at 9.1–11.3 GPa). This was assigned to the different chlorine content of the two samples. The bulk moduli were obtained as $B_0 = 124(5)$ GPa with $B' = 5(1)$ and $V_0 = 1134.3(4)$ Å³ for the cubic low pressure phase, and as $B_0 = 153(10)$ GPa with $B' = 3.0(6)$ and $V_0 = 1071(3)$ Å³ for the orthorhombic high pressure phase. The phase transition was structurally investigated using single-crystals of $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$ (chapter 7.2.13 on page 119). At the phase transition a change of colour from orange to red was observed. This was then investigated by high-pressure X-ray absorption spectroscopy, high-pressure luminescence spectroscopy and high-pressure raman spectroscopy. The HP-XAS confirmed the oxidation state of +III for both the low pressure and the high pressure phase. During high-pressure luminescence spectroscopy an emission band at about 660 nm vanished at the phase transition of $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$. A similar decrease of intensity starting at 8 GPa was detected for $\text{Pr}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$ and assigned to a similar phase transition. High pressure raman spectroscopy showed a doublet at 2116 and 2146 cm⁻¹ which considerably changed with pressure. The doublet could be assigned to the $f \rightarrow f$ -transitions A_1 and A_2 of the $^2F_{7/2}$ ground state level of Ce^{3+} .

4. New compounds in the chemical system Ba/Sm–Sialon: **BaSm₅[Si₉Al₃N₂₀]O (Chapter 8.1 on page 165)**

BaSm₅[Si₉Al₃N₂₀]O was obtained from a reaction of Ba metal, BaCO₃, Sm metal, silicondiimide, and AlN at 1850 °C. The compound forms brownish red crystals of trigonal prismatic shape (length about 0.1 mm). The elemental compositions were confirmed by microprobe analyses. BaSm₅[Si₉Al₃N₂₀]O represents a new structure



type. The structure was determined from single crystal data (space group $P321$, trigonal, No. = 150, $Z = 1$, $R1 = 0.0206$, $wR2 = 0.0245$) by twin refinement using the matrix (010, 100, 00-1) (twin ratio 0.454(7)/0.546(7)). The cell parameters are $a = 9.5294(13)$ Å, $c = 6.1262(12)$ Å and $V = 481.78(13)$ Å³. BaSm₅[Si₉Al₃N₂₀]O exhibits a tetrahedra network with comparatively large trigonal channels (length of each edge equals three tetrahedra). The anionic network consists solely of so-called star-like units $[\text{N}^{[4]}((\text{Si},\text{Al})\text{N}_3)_4]$, which can be considered as secondary building units. All of the (Si,Al)₄N₄ tetrahedra are of the Q^4 type. A description of the network can be given by $\infty^3[(\text{Si}_9^{[4]}\text{Al}_3^{[4]}\text{N}_{15}^{[2]}\text{N}_2^{[3]}\text{N}_3^{[4]})^{15-}]$. The condensation degree κ is 0.600. In the structure ad-

ditionally isolated O^{2-} ions can be found, which are coordinated by two Ba and three Sm atoms. These polyhedra form infinite chains along c by sharing corners. Such a structural feature was found in a solid state compound for the first time.

5. Substitution in already known structure types

(Chapters 9 on page 185, 9.2 on page 207, 9.3 on page 225, 9.4 on page 239 and 9.5 on page 247)

Owing to systematic investigations of phase widths and substitutional possibilities in silicate related nitridic compounds, a very large number of substitutional variants of known structure types were obtained. Cationic, Si/Al, and O,N substitution was successfully performed in all structure types concerned: $MYb[Si_4N_7]$, J-Phase, $M_2[Si_5N_8]$, $BaCe_{12}[Si_{16}Al_{14}O_{12}N_{36}]O_6$ und $Ce_{16}[Si_{15}O_6N_{32}]$.

The compounds $MLn[Si_{4-x}Al_xO_xN_{7-x}]$ with $M = \text{Eu, Sr, Ba}$ and $Ln = \text{Ho-Yb}$ ($P6_3mc$, hexagonal, No.186, $Z=2$, cell parameters and R -values: Eu/Ho: $a = 6.0687(7) \text{ \AA}$, $c = 9.8498(16) \text{ \AA}$, $V = 314.16(7) \text{ \AA}^3$, $R1 = 0.0259$, $wR2 = 0.0491$, Sr/Ho: $a = 6.0639(5) \text{ \AA}$, $c = 9.8578(15) \text{ \AA}$, $V = 313.92(5) \text{ \AA}^3$, $R1 = 0.0218$, $wR2 = 0.0438$, Ba/Ho: $a = 6.115(1) \text{ \AA}$, $c = 10.002(2) \text{ \AA}$, $V = 323.9(1) \text{ \AA}^3$, $R1 = 0.0267$, $wR2 = 0.0578$, Eu/Er: $a = 6.036(8) \text{ \AA}$, $c = 9.809(2) \text{ \AA}$, $V = 309.5(1) \text{ \AA}^3$, $R1 = 0.0251$, $wR2 = 0.0604$, Sr/Er: $a = 6.0545(13) \text{ \AA}$, $c = 9.850(4) \text{ \AA}$, $V = 312.68(16) \text{ \AA}^3$, $R1 = 0.0522$, $wR2 = 0.0700$, Ba/Er: $a = 6.1029(6) \text{ \AA}$, $c = 9.9426(13) \text{ \AA}$, $V = 320.71(6) \text{ \AA}^3$, $R1 = 0.0362$, $wR2 = 0.0607$, Eu/Tm: $a = 6.044(2) \text{ \AA}$, $c = 9.821(3) \text{ \AA}$, $V = 310.7(1) \text{ \AA}^3$, $R1 = 0.0604$, $wR2 = 0.1286$, Sr/Tm: $a = 6.059(8) \text{ \AA}$, $c = 9.834(2) \text{ \AA}$, $V = 312.7(1) \text{ \AA}^3$, $R1 = 0.0129$, $wR2 = 0.0298$, Ba/Tm: $a = 6.1004(6) \text{ \AA}$, $c = 9.9280(15) \text{ \AA}$, $V = 319.97(6) \text{ \AA}^3$, $R1 = 0.0236$, $wR2 = 0.0493$, Eu/Yb: $a = 6.053(2) \text{ \AA}$, $c = 9.796(2) \text{ \AA}$, $V = 310.8(1) \text{ \AA}^3$, $R1 = 0.0275$, $wR2 = 0.0690$, Sr/Yb: $a = 6.0561(5) \text{ \AA}$, $c = 9.8303(24) \text{ \AA}$, $V = 312.24(6) \text{ \AA}^3$, $R1 = 0.0209$, $wR2 = 0.0380$, Ba/Yb: $a = 6.0996(3) \text{ \AA}$, $c = 9.9243(13) \text{ \AA}$, $V = 319.76(5) \text{ \AA}^3$, $R1 = 0.0187$, $wR2 = 0.0427$), $Nd_4[Si_2O_5N_2]O_2$ ($P2_1/c$, monoclinic, No.14, $Z=4$, $a = 7.8577(8) \text{ \AA}$, $b = 10.7793(12) \text{ \AA}$, $c = 11.0163(12) \text{ \AA}$, $\beta = 110.759(11)^\circ$, $V = 872.51(16) \text{ \AA}^3$, $R1 = 0.0594$, $wR2 = 0.1255$), $Nd_4[Si_{2-x}Al_xO_{5+x}N_{2-x}]O_2$ ($P2_1/c$, monoclinic, No.14, $Z=4$, $a = 7.8416(16) \text{ \AA}$, $b = 10.710(2) \text{ \AA}$, $c = 11.074(2) \text{ \AA}$, $\beta = 110.32(3)^\circ$, $V = 872.1(3) \text{ \AA}^3$, $R1 = 0.0521$, $wR2 = 0.1126$), $Sr_xHo_{4-x}[Si_{2-y}Al_yO_{5+(x+y)}N_{2-(x+y)}]O_2$ ($P2_1/c$, monoclinic, No.14, $Z=4$, $a = 7.5704(5) \text{ \AA}$, $b = 10.4744(8) \text{ \AA}$, $c = 10.8502(11) \text{ \AA}$, $\beta = 109.856(7)^\circ$, $V = 809.22(11) \text{ \AA}^3$, $R1 = 0.0507$, $wR2 = 0.0865$), $M_xLn_{4-x}[Si_{2-y}Al_yO_{5+(x+y)}N_{2-(x+y)}]O_2$ with $M = \text{Eu, Sr, -}$ and $Ln = \text{Ho-Yb}$ ($P2_1/c$, monoclinic, No.14, $Z=4$, cell parameters and R -values from X-ray powder data: Eu/Ho: $a = 7.5291(5) \text{ \AA}$, $b = 10.4291(6) \text{ \AA}$, $c = 10.8463(8) \text{ \AA}$, $\beta = 109.609(4)^\circ$, $V = 802.28(9) \text{ \AA}^3$, Sr/Ho: $a = 7.5553(4) \text{ \AA}$, $b = 10.4481(4) \text{ \AA}$, $c = 10.8235(5) \text{ \AA}$, $\beta = 109.763(3)^\circ$, $V = 804.07(6) \text{ \AA}^3$, Ho: $a = 7.5100(6) \text{ \AA}$, $b = 10.4167(9) \text{ \AA}$, $c = 10.878(1) \text{ \AA}$, $\beta = 109.972(7)^\circ$, $V = 799.8(2) \text{ \AA}^3$, Eu/Er: $a = 7.5035(7) \text{ \AA}$, $b = 10.410(1) \text{ \AA}$, $c = 10.808(1) \text{ \AA}$, $\beta = 109.728(6)^\circ$, $V = 794.7(2) \text{ \AA}^3$, Sr/Er: $a = 7.4921(7) \text{ \AA}$, $b = 10.4120(9) \text{ \AA}$, $c = 10.885(2) \text{ \AA}$, $\beta = 109.826(8)^\circ$, $V = 798.8(2) \text{ \AA}^3$, Er: $a = 7.4350(5) \text{ \AA}$, $b = 10.370(1) \text{ \AA}$, $c = 10.9153(8) \text{ \AA}$, $\beta = 109.787(4)^\circ$, $V = 791.9(1) \text{ \AA}^3$, Eu/Tm: $a = 7.444(2) \text{ \AA}$, $b = 10.332(2) \text{ \AA}$, $c = 10.906(2) \text{ \AA}$,

$\beta = 109.42(2)^\circ$, $V = 791.0(3) \text{ \AA}^3$, Sr/Tm: $a = 7.4681(6) \text{ \AA}$, $b = 10.3771(9) \text{ \AA}$,
 $c = 10.874(1) \text{ \AA}$, $\beta = 109.726(6)^\circ$, $V = 793.3(2) \text{ \AA}^3$, Tm: $a = 7.4112(9) \text{ \AA}$, $b = 10.356(1) \text{ \AA}$,
 $c = 10.9292(8) \text{ \AA}$, $\beta = 109.509(6)^\circ$, $V = 790.7(2) \text{ \AA}^3$, Eu/Yb: $a = 7.399(1) \text{ \AA}$,
 $b = 10.397(2) \text{ \AA}$, $c = 10.923(1) \text{ \AA}$, $\beta = 109.574(9)^\circ$, $V = 791.7(1) \text{ \AA}^3$, Sr/Yb:
 $a = 7.3586(6) \text{ \AA}$, $b = 10.4403(8) \text{ \AA}$, $c = 10.9503(6) \text{ \AA}$, $\beta = 109.820(4)^\circ$, $V = 791.4(1) \text{ \AA}^3$,
Yb: $a = 7.3149(6) \text{ \AA}$, $b = 10.3629(7) \text{ \AA}$, $c = 10.8967(6) \text{ \AA}$, $\beta = 109.254(4)^\circ$,
 $V = 779.80(9) \text{ \AA}^3$, $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x[\text{Si}_{5-y}\text{Al}_y\text{O}_y\text{N}_{8-y}]$ ($Pmn2_1$, orthorhombic, No. 31, $Z = 2$,
 $a = 5.7820(12) \text{ \AA}$, $b = 6.7100(13) \text{ \AA}$, $c = 9.5390(19) \text{ \AA}$, $V = 370.09(13) \text{ \AA}^3$, $R1 = 0.0467$,
 $wR2 = 0.0991$), $\text{Sr}_{2-x}\text{Ce}_x[\text{Si}_{5-y}\text{Al}_y\text{O}_{y-x}\text{N}_{8+x-y}]$ ($Pmn2_1$, orthorhombic, No. 31,
 $Z = 2$, $a = 5.7941(12) \text{ \AA}$, $b = 6.7278(14) \text{ \AA}$, $c = 9.5538(19) \text{ \AA}$, $V = 372.42(13) \text{ \AA}^3$,
 $R1 = 0.0847$, $wR2 = 0.2117$), $\text{Ba}_{2-(x/y)}\text{Sm}_{(x/y)}^{(2/3)+}[\text{Si}_{5-z}\text{Al}_z\text{O}_{z-y}\text{N}_{8+y-z}]$ ($Pmn2_1$,
orthorhombic, No. 31, $Z = 2$, $a = 5.8631(12) \text{ \AA}$, $b = 6.8863(14) \text{ \AA}$, $c = 9.5902(19) \text{ \AA}$,
 $V = 387.20(14) \text{ \AA}^3$, $R1 = 0.0329$, $wR2 = 0.0795$), $\text{BaCe}_{12}[\text{Si}_{16}\text{Al}_{14}\text{O}_{12}\text{N}_{36}]\text{O}_6$ ($I\bar{4}3m$,
cubic, No. 217, $Z = 2$, $a = 13.3860(3) \text{ \AA}$, $V = 2398.57(9) \text{ \AA}^3$, $R1 = 0.0572$, $wR2 = 0.0967$),
 $\text{Ba}_3\text{Ce}_{13}[\text{Si}_{14}\text{AlO}_{10}\text{N}_{28}]$ ($Pa\bar{3}$, cubic, Nr. 205, $Z = 4$, $a = 15.420(2) \text{ \AA}$, $V = 3666.5(7) \text{ \AA}^3$,
 $R1 = 0.0355$, $wR2 = 0.0665$) and additionally $\text{Ca}_{0.9}\text{Er}_{6.1}[\text{Si}_8\text{Al}_3\text{N}_{19}\text{O}]\text{O}$ ($P31c$,
trigonal, No. 159, $Z = 2$, $a = 9.828(8) \text{ \AA}$, $c = 10.663(20) \text{ \AA}$, $V = 891.9(14) \text{ \AA}^3$) were
synthesised and characterised. The elemental compositions were confirmed by
microprobe analyses in many of the specified cases. For $MLn[\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{7-x}]$
and $M_xLn_{4-x}[\text{Si}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{5+(x+y)}\text{N}_{2-(x+y)}]\text{O}_2$, respectively, twelve different cation
combinations were investigated. Powder neutron diffraction was performed on a sample
of $\text{BaYb}[\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{7-x}]$ and the occupancy factors for O and N could be refined.
Except for the J-phases (with different structure types depending on the cation size)
and for $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x[\text{Si}_{5-y}\text{Al}_y\text{O}_y\text{N}_{8-y}]$ (showing superlattice reflections) no influence of
the substitution on the structure could be observed. The concerted substitution of Si
vs. Al and O vs. N without affecting the charge of the anionic part of the structures
was possible for all of the structure types. For $\text{Ba}_3\text{Ce}_{13}[\text{Si}_{14}\text{AlO}_{10}\text{N}_{28}]$ it is assumed
that the substitution of Si with Al leads to AlN_6 octahedra instead of SiN_6 octahedra.

6. High pressure behaviour of SrYb[Si₄N₇], SrYb[Si_{4-x}Al_xO_xN_{7-x}] and BaYb[Si_{4-x}Al_xO_xN_{7-x}] with $x \approx 2$ (Chapter 9.1.8 on page 204)

High pressure powder diffraction was performed on samples of SrYb[Si₄N₇], SrYb[Si_{4-x}Al_xO_xN_{7-x}] and BaYb[Si_{4-x}Al_xO_xN_{7-x}] with $x \approx 2$. For none of the compounds any evidence for a phase transition could be observed at pressures up to 41, 42, and 37 GPa, respectively. The resulting bulk moduli were $B_0 = 176(2)$ GPa with $B' = 4.4(2)$ and $V_0 = 302.91(6)$ Å³ for SrYb[Si₄N₇], $B_0 = 161(2)$ GPa with $B' = 4.6(2)$ and $V_0 = 310.4(4)$ Å³ for SrYb[Si_{4-x}Al_xO_xN_{7-x}] and $B_0 = 168(2)$ GPa with $B' = 4.7(2)$ and $V_0 = 317.3(5)$ Å³ for BaYb[Si_{4-x}Al_xO_xN_{7-x}]. It can be concluded that SrYb[Si₄N₇] is less compressible than the two isostructural sialons.

7. Microprobe analysis (Chapter 3.5.2 on page 43)

For the detection and the characterisation of the chemical substitution in the silicate related nitridic compounds the microprobe analysis technique has been used. This technique had to be optimised for the special concerns of the investigated chemical system (instrument: Jeol JXA-8900 R superprobe at the institute for mineralogy, department of petrology and geochemistry, J.-W. Goethe University of Frankfurt). Suitable standards for the quantitative measurement of N had to be synthesised. Ce₃Si₆N₁₁ and Nd₃Si₆N₁₁ were used because of their good crystallinity and suitability for the sample preparation method. Matrix effects could be minimised owing to the large structural similarity of the standard compounds and the samples. For the first time successful quantitative measurements with comparatively small standard deviations for N could be performed. This allowed for the reliable determination of even small amounts (below 4 weight-%) of halides (F, Cl, Br) in sions and sialons due to the possibility of measuring the quantities of all elements of such compounds.

8. Synthesis and Rietveld refinement of Gd₃[Si₆N₁₁]:Ce (Chapter 10.3.4.2 on page 265)

Gd₃[Si₆N₁₁]:Ce was obtained by reaction of Gd metal, CeO₂, and silicondiimide at a temperature of 1800 °C. The compound occurred as a light pink powder showing an orange fluorescence in UV-light. Gd₃[Si₆N₁₁]:Ce is isostructural to Ce₃Si₆N₁₁ (space group *P4bm*, tetragonal, No. 100, Z = 2, cell parameters $a = 9.96176(14)$ Å, $c = 4.84151(10)$ Å and $V = 480.453(14)$ Å³ with $R_{F^2} = 0.0981$). Up to now the structure type could be observed for $Ln = La, Ce, Pr, Nd,$ and Sm only. The anionic tetrahedra network can be described as $\infty^3[(Si_6^{[4]}N_9^{[2]}N_2^{[3]})^{9-}]$.

9. Luminescence of silicate related nitridic compounds containing Ce³⁺ (Chapter 10 on page 257)

The luminescence of the compounds Ce₃[Si₆N₁₁], Ce₄[Si₄O_{3+x}N_{7-x}]Cl_{1-x}O_x, Gd₃[Si₆N₁₁]:Ce (doping degree 3%), Gd₆[Si₁₁N₂₀]O:Ce (doping degrees 1, 2, 5, 10%) and Tb₆[Si₁₁N₂₀]O:Ce (doping degree around 5%) was investigated. In the case of the pure cerium containing compounds (body colour: orange) typical spectra for Ce³⁺ have been observed. These spectra showed very low intensity due to

concentration quenching. Colour points: $\text{Ce}_3[\text{Si}_6\text{N}_{11}]$: $x=0.516$, $y=0.470$ (yellow); $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$: $x=0.223$, $y=0.198$ (turquoise). Lumen equivalent: $\text{Ce}_3[\text{Si}_6\text{N}_{11}]$: 373.3 lm/W; $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$ 161.1 lm/W.

Colour points of $\text{Gd}_3[\text{Si}_6\text{N}_{11}]:\text{Ce}$ (body colour: light pink) and $\text{Gd}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}:\text{Ce}$ (body colour: correlating with increasing doping degree from weak to noticeable orange): $x=0.576$, $y=0.423$ (orange) and $x=0.576$, $y=0.422$ (orange). Both compounds exhibit characteristic absorption and emission spectra for Ce^{3+} . $\text{Gd}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}:\text{Ce}$ showed a blue shift of all bands after utilising CeF_3 as cerium source. This can be assigned to an up-take of F and the formation of $\text{Gd}_{6-x}[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}_{1-x}\text{F}_x:\text{Ce}$.

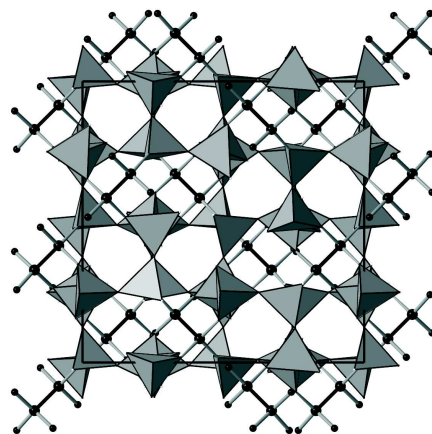
$\text{Tb}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}:\text{Ce}$ shows typical absorption spectra for Ce^{3+} , the emission spectra are typical for Tb^{3+} . A non radiative transition $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ occurs. Colour point: $x=0.349$, $y=0.555$ (yellowish green), lumen equivalent: 424.56 lm/W.

10. $\text{Nd}_{62+x}[\text{Si}_{64-2x}\text{O}_{6+3x}\text{N}_{138-3x}]$ — a reduced oxonitridosilicate (Chapter 6.1.1 on page 59)

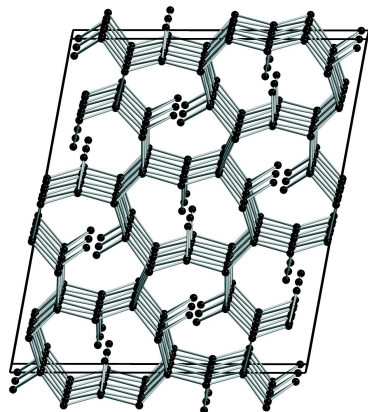
The reduced silon $\text{Nd}_{62+x}[\text{Si}_{64-2x}\text{O}_{6+3x}\text{N}_{138-3x}]$ with $0 < x < 8$ could be obtained by a reaction of Nd metal and silcondiimide with CsCl as a flux at a temperature of 1800 °C. The compound appeared in the form of light blue crystals (spherical shape, diameter about 0.15 mm). $\text{Nd}_{62+x}[\text{Si}_{64-2x}\text{O}_{6+3x}\text{N}_{138-3x}]$ is only the second reduced oxonitridosilicate that could be discovered so far. The first reduced oxonitridosilicate was $\text{Sr}[\text{Si}_6\text{N}_8]$ [107].

The structure of $\text{Nd}_{62+x}[\text{Si}_{64-2x}\text{O}_{6+3x}\text{N}_{138-3x}]$ was determined from single crystal data (space group $Pa\bar{3}$, cubic, No. = 205, $Z=1$, $R1=0.0369$, $wR2=0.0721$ (crystal 1, $x=3.9$) and $R1=0.0319$, $wR2=0.0655$ (crystal 2, $x=2.8$)). The cell parameters were also confirmed by powder X-ray analysis: $a=15.3240(4)$ Å, $V=3598.5(2)$ Å³. The elemental composition was checked by microprobe analysis. The single crystal structure shows twelve membered tetrahedra rings, which are interconnected via Si–Si bonds. The network can be described as $\frac{3}{\infty}[(\text{Si}_{16-2x}^{[3]}\text{Si}_{48}^{[4]}\text{O}_{6+3x}^{[1]}\text{N}_{42+3x}^{[1]}\text{N}_{96-6x}^{[2]})^{(186+3x)-}]$ whereas $\text{Si}^{[3]}$ denotes Si atoms involved in Si–Si bonds. The condensation degree κ ranges from 0.333 ($x=8$) to 0.444 ($x=0$).

The structure shows two coexisting structural arrangements. In model A the Si–Si bonds are found, in model B a Nd atom occupies the same space with both of the Si atoms of the Si–Si bond being absent. For crystal 1 the molar ratio of the models A : B is close to 1 : 1 ($x=3.9$), for crystal 2 the ratio is close to 2 : 1 ($x=2.8$). Therefore, the existence of different domains is assumed. The size of these domains should be determined by TEM methods. Diffuse scattering or superlattice reflections could not be observed.

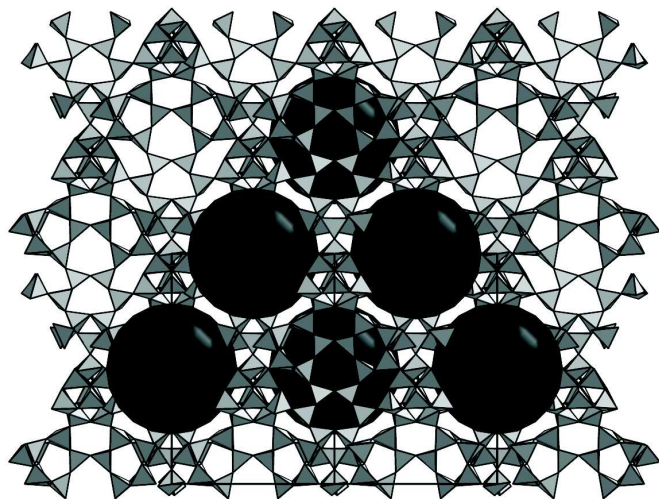


11. $\text{Ce}_4[\text{Si}_5\text{ON}_{10}]$ — an oxonitridosilicate with a new framework topology (Chapter 6.2 on page 74)



The sion $\text{Ce}_4[\text{Si}_5\text{ON}_{10}]$ was obtained by the reaction of Ce metal, CeCl_3 , CeO_2 , silicondiimide, and CsCl as a flux at temperatures of 1900°C . The qualitative elemental composition was confirmed by EDX analysis. Cl could not be found. $\text{Ce}_4[\text{Si}_5\text{ON}_{10}]$ crystallises as red rods with a length of about 0.1 mm. The structure was determined by single-crystal X-ray analysis (space group $P2_1/m$, monoclinic, No. 11, $Z = 20$, $R1 = 0.0852$, $wR2 = 0.2211$, cell parameters $a = 22.499(5) \text{ \AA}$, $b = 9.4736(19) \text{ \AA}$, $c = 25.874(5) \text{ \AA}$, $\beta = 100.35(3)^\circ$, $V = 5425.2(19) \text{ \AA}^3$). The pictures made by REM microscopy showed that a twin made up of three crystals had been investigated. For this reason only the topology of the tetrahedra network can be considered as confirmed. The network can be described as ${}^3_\infty[(\text{Si}_5^{[4]}\text{O}_1^{[2]}\text{N}_1^{[2]}\text{N}_9^{[3]})^{12-}]$. The network consists mainly of three and ten membered tetrahedra rings. The condensation degree κ is 0.455.

12. Oxonitridosilicate–halides with a cubic framework structure (Chapter 7.4 on page 150)



From a reaction of the respective rare earth metal, silicondiimide and different mixtures of rare earth halides, oxides and SiO_2 together with CsCl , LiF , or KF as a flux at temperatures between 1750 – 1900°C , compounds with a similar cubic unit cell (cell parameter $a \approx 24.4 \text{ \AA}$) could be obtained in the chemical systems Ce/Si/O/N , Ce/Si/O/N/Cl , Pr/Si/O/N/F and Nd/Si/O/N/F . Due to the high similarity of the X-ray powder patterns and the single-crystal diffraction patterns it is assumed that the compounds are isostructural or

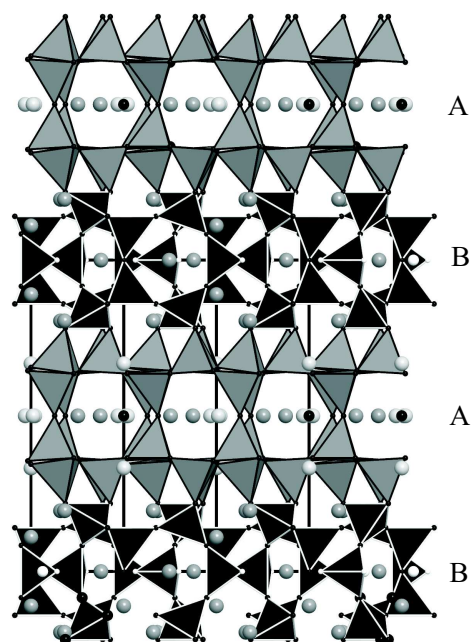
at least structurally closely related. A preliminary single-crystal structure analysis of a crystal of the chemical system Nd/Si/O/N/F with $a = 24.4792(11) \text{ \AA}$, $V = 14668.7(9) \text{ \AA}^3$ ($R1 = 0.0832$, $wR2 = 0.2057$) in space group $F23$ (cubic, No. 196, $Z = 24$) including a twin refinement (twin matrix $(0\ 1\ 0, 1\ 0\ 0, 0\ 0\ 1)$) led to a framework ${}^3_\infty[(\text{Si}_{24}^{[4]}(\text{O,N})_{45}^{[2]}\text{N}_2^{[3]})^x]$. The condensation degree κ is 0.511. The framework consists solely of $\text{Si}(\text{O,N})_4$ tetrahedra of Q^4 type. In the structure spherical cavities with a dia-

meter around 7 Å were observed. These cavities are filled with Nd and F. The elemental composition of the compounds of the systems Ce/Si/O/N/Cl and Nd/Si/O/N/F were confirmed by microprobe analyses. The qualitative elemental composition of the compounds of the systems Ce/Si/O/N und Pr/Si/O/N/F was confirmed by EDX analyses.

13. New compounds in the chemical system Ba/Sm–Sialon:

Ba_{12.5}Sm_{7.5}[Si_{24.5}Al_{4.5}O₁₁N₄₅]O (Chapter 8.2 on page 175)

Ba_{12.5}Sm_{7.5}[Si_{24.5}Al_{4.5}O₁₁N₄₅]O was obtained by the reaction of Ba metal, BaCO₃, Sm metal, silicondiumide and AlN at a temperature of 1850 °C. The crystals were brownish red with a spherical shape (diameter about 0.07 mm). The elemental composition of Ba_{12.5}Sm_{7.5}[Si_{24.5}Al_{4.5}O₁₁N₄₅]O was confirmed by microprobe analyses. A single-crystal structure analysis was performed (space group *P* $\bar{6}2m$, hexagonal, No. 189, Z=1, cell parameters $a = 9.9148(5)$ Å, $c = 16.6658(9)$ Å, $V = 1418.81(13)$ Å³, $R1 = 0.0345$, $wR2 = 0.0715$). Ba_{12.5}Sm_{7.5}[Si_{24.5}Al_{4.5}O₁₁N₄₅]O represents a new structure type. The tetrahedra network can be described as ${}^3_{\infty}[(\text{Si}_{24.5}^{[4]}\text{Al}_{4.5}^{[4]}\text{O}_6^{[1]}\text{O}_5^{[2]}\text{N}_{35}^{[2]}\text{N}_{10}^{[3]})^{47.5-}]$. The anionic network consists of tetrahedra of Q^4 and Q^2 type with a molar ratio of 26:3. The structure consists of two noticeably different layer-like parts (stacking order ABAB perpendicular to c). The A-type layer consists of two layers made up from three membered tetrahedra rings above and below a mirror plane. The molar ratio of „up“ and „down“ tetrahedra is 2:1. These layers show trigonal cavities with an edge length of three tetrahedra. Along c no channels can be formed (like in BaSm₅[Si₉Al₃N₂₀]O) because the B-type layers consist of condensed tetrahedra and thus block these possible channels. The trigonal cavities host a trigonal bipyramidally coordinated isolated O²⁻ ion (two Ba²⁺ ions and three (Ba²⁺, Sm³⁺) ions). The trigonal bipyramids are therefore isolated. The condensation degree κ of the framework is 0.518.



14. Syntheses

The established way of high temperature synthesis for the synthesis of silicate related nitridic compounds using silicondiiimide as a source for silicon was optimised. According to the investigations related to the effect of the crucible position on the reaction temperature it was possible to immensely raise the reproducibility of the syntheses. The rare earth halides LnF_3 , $LnCl_3$ and $LnBr_3$ with $Ln = Ce, Pr, Nd$ were successfully used as a source for halides to derive the new class of compounds of the nitridosilicate-halides. The synthesis of homogeneous powder samples of oxonitridosilicates was possible by using the nitrides GdN and TbN. To obtain rather large single-crystals the alkaline and alkaline earth halides could be successfully used as a flux. Best results were obtained with CsCl, SrCl₂, and BaCl₂.

Publikationen mit Hinterlegungsnummern der kristallographischen Daten

Wesentliche Ergebnisse der vorliegenden Arbeit wurden in den folgenden Publikationen veröffentlicht. Die Ergebnisse der entsprechenden Einkristall-Strukturanalysen wurden als Cif-Files beim Fachinformationszentrum Karlsruhe (D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen; E-Mail: crysdata@FIZ-karlsruhe.de) hinterlegt.

High Pressure Phase Transition of the Oxonitridosilicate-chloride

$\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$ with $x = 0.12$ and 0.18 .

A. Friedrich, K. Knorr, A. Lieb, S. Rath, M. Hanfland, B. Winkler, W. Schnick
Z. Kristallogr. **2005**, *220*, 245.

Oxonitridosilicate-chlorides — Synthesis, Single-Crystal X-ray and Neutron Powder Diffraction, Chemical Analysis and Properties of

$Ln_4[\text{Si}_4\text{O}_{3+x}\text{N}_{7-x}]\text{Cl}_{1-x}\text{O}_x$ with $Ln = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ and $x \approx 0.2$.

A. Lieb, M.T. Weller, P.F. Henry, R. Niewa, R. Pöttgen, R.-D. Hoffmann, H.E. Höfer, W. Schnick

J. Solid State Chem. **2005**, *178*, 976.

CSD-414399 (Ce), CSD-414400 (Pr), CSD-414401 (Nd)

CSD-414402 (Pr, Neutronen-Pulverdaten)

$\text{Ce}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{Br}$, $\text{Nd}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{Br}$ and $\text{Nd}_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_9\text{N}_{17}]\text{Cl}$ — Oxonitridosilicate-halides with a new Layer Structure Type.

A. Lieb, W. Schnick

J. Solid State Chem. **2005**, *178*, 3317.

CSD-415276 (Ce/Br), CSD-415275 (Nd/Br), CSD-415274 (Nd/Cl)

$\text{Pr}_{10}[\text{Si}_{10-x}\text{Al}_x\text{O}_{9+x}\text{N}_{17-x}]\text{Cl}$ with $x \approx 1$ — an Oxonitridoaluminosilicate-chloride.

A. Lieb, R. Lauterbach, W. Schnick

Z. Anorg. Allg. Chem. **2006**, *632*, 313.

CSD-391345

BaSm₅[Si₉Al₃N₂₀]O — a nitridoaluminosilicate oxide with a new structure type composed of “star-shaped” [N^[4]((Si,Al)N₃)₄] units as secondary building units (SBU).

A. Lieb, W. Schnick

Solid State Sci. **2006**, *8*, 185.

CSD-391338

Crystal structure of the high-pressure phase of the oxonitridosilicate chloride Ce₄[Si₄O_{3+x}N_{7-x}]Cl_{1-x}O_x, x ≈ 0.2.

A. Friedrich, E. Haussühl, W. Morgenroth, A. Lieb, B. Winkler, K. Knorr, W. Schnick

Acta Crystallogr. B **2006**, *62*, 205.

Compressibility of the nitridosilicate SrYbSi₄N₇ and the oxonitridoaluminosilicates MYbSi₂Al₂O₂N₅ with M = Sr, Ba.

E.A. Juarez-Arellano, A. Friedrich, K. Knorr, A. Lieb, B. Winkler, M. Amboage, M. Hanfland, W. Schnick

Acta Crystallogr. B **2006**, *62*, 424.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Alexandra Edith Lieb
geboren am	14.07.1972
in	Hof/Saale
Eltern	Claus-Dieter Lieb (Maschinenbauingenieur, verst. am 6.10.2000) und Rosemarie Lieb geb. Rödel (techn. Angestellte in Rente)
Staatsangehörigkeit	Deutsch
Familienstand	ledig, keine Kinder

Ausbildung

1978–1982	Grundschule Schauenstein
1982–1991	Johann-Christian-Reinhart Gymnasium Hof/Saale (mathematisch-naturwissenschaftlicher Zweig)
1991	Allgemeine Hochschulreife
1991–1998	Studium der Fächer Chemie und Biologie für das Lehramt an Gymnasien an der Universität Bayreuth
1993	Zwischenprüfung
1996	Anfertigung der Zulassungsarbeit (Schriftliche Hausarbeit gemäß LPO I § 30 zur Zulassung für die Erste Staatsprüfung für das Lehramt an Gymnasien) im Fach Anorganische Festkörperchemie „Synthese, Kristallstruktur und Eigenschaften von $K_5H(NCN)_3$ “
August–Dezember 1998	1. Staatsexamen für Chemie/Biologie (Gym) an der Universität Bayreuth

Tätigkeiten

Seit April 1999	Wissenschaftliche Angestellte in der Arbeitsgruppe für Anorganische Festkörperchemie von Prof. W. Schnick an der Ludwig-Maximilians-Universität München mit dem Ziel der Promotion (Dr. rer. nat.) Forschungsgebiet: Oxonitridosilicathalogenide (neue Verbindungsklasse); Nitridosilicate und ihre Substitutionsvarianten (Oxonitridosilicate = Sione, Oxonitridoalumosilicate = Sialone) — neue Strukturen, Phasenbreiten und Eigenschaften
1999/2000	Einrichtung der neuen Labore des Arbeitskreises am High Tech Campus ^{LMU} einschließlich der Anschaffung und des Aufbaus zweier Hochfrequenzofen-Anlagen und einer Metallampullen-Schweißapparatur
Seit 2000	Betrieb und Wartung des 4-Kreis Diffraktometers (Stoe STADI4), Durchführungen von Messungen für Mitglieder des AKs

Lehrtätigkeit

Seit April 1999	Regelmäßige Lehrtätigkeit im Rahmen des Grundpraktikums in Anorganischer Chemie für Studenten des Lehramtes für Chemie (alle Schularten)
Seit 2001	Betreuung von Fortgeschrittenenpraktika (Forschungspraktika) von Diplom- und Bachelorstudenten der Chemie

Literaturverzeichnis

- [1] Askeland, D. R. *Materialwissenschaften*; Spektrum Akad. Verl., Heidelberg, 1996.
- [2] Yanagida, H.; Kuomoto, K.; Miyayama, M. *The Chemistry of Ceramics*; Wiley & Sons, Chichester, 1996.
- [3] Wöhler, F. *Ann. Phys. Chem.* **1857**, *102*, 317.
- [4] Bolmain, W. H. *J. Prakt. Chem.* **1842**, *27*, 422.
- [5] Gay-Lussac, J. *Ann. Chem. Phys.* **1817**, *5*, 101.
- [6] Schützenberger, P.; Colson, A. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1881**, *92*, 1508.
- [7] Rice, R. W. *Am. Ceram. Soc. Bull.* **1983**, *62*, 889.
- [8] Baldus, H. P.; Wagner, O.; Jansen, M. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1992**, *271*, 821.
- [9] Baldus, H. P.; Jansen, M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 328.
- [10] Hagenmayer, R. M.; Müller, U.; Benmore, C. J.; Neufeind, J.; Jansen, M. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2527.
- [11] Kroll, P.; Hoffmann, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2527.
- [12] Jack, K. H.; Wilson, W. I. *Nature* **1972**, *238*, 28.
- [13] Jack, K. H. *J. Mater. Sci.* **1976**, *11*, 1135.
- [14] Nishimura, T.; Mitomo, M.; Suematsu, H. *J. Mater. Res.* **1997**, *12*, 203.
- [15] Park, H.; Kim, H. E.; Niihara, K. *J. Am. Ceram. Soc.* **1997**, *80*, 750.
- [16] Yamamoto, Y.; Hirotsaki, N.; Nishimura, T.; Mitomo, M. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2001**, *109*, 453.
- [17] Guo, S.; Hirotsaki, N.; Yamamoto, Y.; Nishimura, T.; Mitomo, M. *Scr. Mater.* **2001**, *45*, 867.

- [18] Thompson, D. P.; Mandal, H. *Br. Ceram. Proc.* **1996**, *55*.
- [19] Hampshire, S. *Mater. Sci. Technol.* **1994**, *11*, 119.
- [20] Böcker, W. D. G.; Hamminger, R.; Heinrich, J.; Huber, J.; Roosen, A. *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 169.
- [21] Lange, H.; Wötting, G.; Winter, G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1579.
- [22] Solozhenko, V. L.; Andrault, D.; Fiquet, G.; Mezouar, M.; Rubie, D. C. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 1385.
- [23] Sun, H.; Jhi, S.-H.; Roundy, D.; Cohen, M. L.; Louie, S. G. *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 94108.
- [24] Solozhenko, V. L. *High Pressure Res.* **2002**, *22*, 519.
- [25] Zerr, A.; Miehe, G.; Serghiou, G.; Schwarz, M.; Kroke, E.; Riedel, R.; Fueß, H.; Kroll, P.; Boehler, R. *Nature* **1999**, *400*, 340.
- [26] Schwarz, M.; Miehe, G.; Zerr, A.; Kroke, E.; Poe, B.; Fuess, H.; Riedel, R. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 883.
- [27] Soignard, E.; Somayazulu, M.; Dong, J.; Sankey, O. F.; McMillan, P. F. *J. Phys.: Condens. Matter* **2001**, *13*, 557.
- [28] Sekine, T. *J. Am. Ceram. Soc.* **2002**, *85*, 113.
- [29] Tanaka, I.; Oba, F.; Sekine, T.; Ito, E.; Kubo, A.; Tatsumi, K.; Adachi, H.; Yamamoto, T. *J. Mater. Res.* **2002**, *17*, 731.
- [30] Tatsumi, K.; Tanaka, I.; Adachi, H. *J. Am. Ceram. Soc.* **2002**, *85*, 7.
- [31] Liu, A. Y.; Cohen, M. L. *Science* **1989**, *245*, 841.
- [32] Friedrich, K. A. *Nachr. Chem.* **2000**, *48*, 1210.
- [33] Arico, A. S.; Creti, P.; Antonucci, P. L.; Cho, J.; Kim, H.; Antonucci, V. *Electrochim. Acta* **1998**, *43*, 1561.
- [34] Natarajan, S.; Eswaramoorthy, M.; Cheetham, A. K.; Rao, C. N. *Chem. Commun.* **1998**, page 1561.
- [35] Thomas, J. M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 913.
- [36] Guizard, C. G.; Julbe, A. C.; Ayral, A. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 55.
- [37] Davis, M. E. *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1745.

- [38] Rawlings, R. D. *Clin. Mater.* **1993**, *14*, 155.
- [39] Carpenter, P. R.; Campbell, M.; Rawlings, R. D.; Rogers, P. S. *J. Am. Ceram. Soc.* **2000**, *83*, 5.
- [40] Wolfe, L. A. *J. Dent. Res.* **1989**, *68*, 872.
- [41] Bednorz, J. G.; Müller, K. A. *Z. Phys. B: Condens. Matter* **1986**, *64*, 189.
- [42] Rao, C. N. R. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1.
- [43] Cava, R. J. *J. Mater. Sci. Lett.* **1986**, *5*, 1309.
- [44] Waser, R. *J. Eur. Ceram. Soc.* **1999**, *19*, 655.
- [45] Yamanaka, S. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **2000**, *30*, 53.
- [46] Nakamura, S.; Mukai, T.; Senoh, M. *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *64*, 1687.
- [47] Müller-Mach, R.; Müller, G.; Krames, M. R.; Höpfe, H. A.; Stadler, F.; Schnick, W.; Jüstel, T.; Schmidt, P. *Phys. Status Solidi A* **2005**, *202*, 1727.
- [48] Schnick, W.; Huppertz, H. *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 249.
- [49] Pilet, G.; Höpfe, H. A.; Schnick, W.; Esmailzadeh, S. *Solid State Sci.* **2005**, *7*, 391.
- [50] Gál, Z. A.; Mallinson, P. M.; Orchard, H. J.; Clarke, S. J. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3998.
- [51] Weiss, A.; Weiss, A. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1954**, *276*, 95.
- [52] Huppertz, H. *Strukturelle Erweiterungen der Nitridosilicate* Dissertation, Universität Bayreuth, **1997**.
- [53] Schlieper, T. *Nitridosilicate – Synthese, Kristallstrukturen und Eigenschaften* Dissertation, Universität Bayreuth, **1995**.
- [54] Kechele, J. *Zur Kenntnis der Sialone $MDy[Si_{4-x}Al_xO_xN_{7-x}]$ mit $M = Sr, Ba, Eu, Eu_{0.3}Dy_{3.7}Si_{1.9}Al_{0.1}O_{7.4}N_{1.6}$ und $Sr_{0.4}Dy_{3.6}Si_{1.5}Al_{0.5}O_{7.8}N_{1.2}$* Diplomarbeit, LMU München, **2005**.
- [55] Schlieper, T. *HF3GE – Programm für die computergestützte Leistungsregelung von Hochfrequenzgeneratoren*; Universität Bayreuth, 1996.
- [56] Wünschheim, W. *Programm zur Steuerung der Hochfrequenzöfen Typ TIG 10/100*; LMU München, 2002.
- [57] Alonso, M.; Finn, E. J. *Physik*; Addison-Wesley, München, 3. Aufl., 1988.

- [58] Larson, A. C.; Dreele, R. B. V. *General Structure Analysis System*; Los Alamos National Laboratory, California, USA, 2001.
- [59] Dinnebier, R. E. *GUFI 5*; Universität Bayreuth, 1998.
- [60] Sheldrick, G. M. *SHELXS97 Program for the Solution of Crystal Structures*; Universität Göttingen, 1997.
- [61] Sheldrick, G. M. *SHELXL97 Program for the Refinement of Crystal Structures*; Universität Göttingen, 1997.
- [62] Farrugia, L. J. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837.
- [63] Brandenburg, K. *Diamond 2.1*; Crystal Impact GbR, 1999.
- [64] Schmidt, C.; Rickers, K. *Am. Mineral.* **2003**, *88*, 288.
- [65] Miletich, R.; Allan, D. R.; Kuhs, W. F. *Rev. Mineral. Geochem.* **2000**, *41*, 445.
- [66] Blasse, G.; Grabmaier, B. C. *Luminescent Materials*; Springer, Berlin, 1994.
- [67] Wedler, G. *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*; Wiley-VCH, Weinheim, 5. Aufl., 2004.
- [68] Jarosewich, E. *Geostandards Newslett.* **1991**, *15*, 397.
- [69] McGuire, A. V.; Francis, C. A.; Dyar, M. D. *Am. Mineral.* **1992**, *77*, 1087.
- [70] Hübenthal, R. *MAPLE, Programm zur Berechnung des Madelunganteils der Gitterenergie*; Universität Gießen, Vers. 4, 1993.
- [71] Klee, W. E. *Z. Kristallogr.* **1987**, *179*, 67.
- [72] Thimm, G.; Schumacher, S.; Uhr, W.; Klee, W. E. *TOPOLAN, Topological Analysis of Crystal Structures*; Universität Karlsruhe, 1993.
- [73] Liebau, F. *Structural Chemistry of Silicates*; Springer, Berlin, 1985.
- [74] Schlieper, T.; Schnick, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1535.
- [75] Schlieper, T.; Milius, W.; Schnick, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1380.
- [76] Schlieper, T.; Schnick, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1037.
- [77] Schlieper, T.; Schnick, W. *Z. Kristallogr.* **1996**, *211*, 254.
- [78] Lang, J.; Charlot, J. P. *Rev. Chim. Mineral.* **1970**, *7*, 121.
- [79] Juza, R.; Weber, H. H.; Meyer-Shimon, E. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1953**, *273*, 48.

- [80] Dadd, A. T.; Hubberstey, P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 2175.
- [81] Ottinger, F.; Nesper, R. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1597.
- [82] Yamane, H.; DiSalvo, F. J. *J. Alloys Compd.* **1996**, *240*, 33.
- [83] Lissner, F.; Schleid, T. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 2226.
- [84] persönliche Mitteilung. Schmolke, C.
- [85] Huppertz, H.; Schnick, W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2651.
- [86] Eckerlin, P.; Rabenau, A.; Nortmann, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, *353*, 113.
- [87] Eckerlin, P. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, *353*, 225.
- [88] David, J.; Laurent, Y.; Lang, J. *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **1970**, *93*, 153.
- [89] Wintenberger, M.; Tcheou, F.; David, J.; Lang, J. *Z. Naturforsch. B* **1980**, *35*, 604.
- [90] Wintenberger, M.; Marchand, R.; Maunaye, M. *Solid State Commun.* **1977**, *21*, 733.
- [91] Maunaye, M.; Guyader, J.; Laurent, Y.; Lang, J. *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **1971**, *94*, 347.
- [92] Endo, T.; Sato, Y.; Takizawa, H.; Shimada, M. *J. Mater. Sci. Lett.* **1992**, *11*, 424.
- [93] Hillebrecht, H.; Curda, J.; Schröder, L.; v. Schnering, H. G. *Abstract-Band zur 31. Jahrestagung der DGK* **1994**, 80.
- [94] Gaudé, J.; Lang, J.; Louër, D. *Rev. Chim. Mineral.* **1983**, *20*, 523.
- [95] Woike, M.; Jeitschko, W. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5105.
- [96] Huppertz, H.; Schnick, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 371.
- [97] Peters, D.; Paulus, E. F.; Jacobs, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *584*, 129.
- [98] Huppertz, H.; Schnick, W. *Acta Crystallogr. C* **1997**, *53*, 1751.
- [99] Huppertz, H.; Schnick, W. *Z. Allg. Anorg. Chem.* **1997**, *623*, 212.
- [100] Inoue, Z.; Mitomo, M.; Il, N. *J. Mater. Sci.* **1980**, *15*, 2915.
- [101] Woike, M.; Jeitschko, W. *Z. Kristallogr.* **1996**, *211*, 813.

- [102] David, J.; Laurent, Y.; Charlot, J.; Lang, J. *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **1973**, *96*, 21.
- [103] Orth, M.; Schnick, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1426.
- [104] Jacobs, H.; Mengis, H. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1953**, *273*, 48.
- [105] Peters, D.; Jacobs, H. *J. Less Comm. Met.* **1989**, *146*, 241.
- [106] Baldus, H. P.; Schnick, W.; Lücke, J.; Wannagat, U.; Bogedain, G. *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 845.
- [107] Stadler, F.; Oeckler, O.; Senker, J.; Höpfe, H. A.; Kroll, P.; Schnick, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 567.
- [108] Höpfe, H. A.; Trill, H.; Kotzyba, G.; Mosel, B. D.; Pöttgen, R.; Schnick, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 224.
- [109] Weiss, L.; Engelhardt, T. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1909**, *65*, 38.
- [110] Idrestedt, I.; Brosset, C. *Acta Chem. Scand.* **1964**, *18*, 1879.
- [111] Sjöberg, J.; Helgesson, G.; Idrestedt, I. *Acta Crystallogr. C* **1991**, *47*, 2438.
- [112] Brosset, C.; Idrestedt, I. *Nature* **1964**, *201*, 1211.
- [113] Wada, M.; Inoue, A.; Okutani, S.; Sakamoto, E.; Takahashi, K.; Okano, M.; Izumo, K.; Katou, T.; Kumagal, H.; Nishida, M.; Tendow, Y.; Shima, M.; Yabuki, H.; Okada, A.; Yabuki, S.; Nakatani, H.; Chiba, Y.; Tazima, N.; Moriuchi, S.; Sakamoto, R.; Fujitaka, K.; Abe, S.; Aral, K.; Urabe, I.; Yamasaki, K.; Tsujimoto, T.; Yoshimoto, T.; Okamoto, K.; Katsurayama, K.; Aoyama, I.; Tohyama, F. *Rep. Inst. Phys. Chem. Res.* **1983**, *59*, 1.
- [114] Takahashi, J.; Yamane, H.; Hirosaka, N.; Yamamoto, Y.; Mitomo, M.; Shimada, M. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2005**, *25*, 793.
- [115] Marchand, R.; Jayaweera, A.; Verdier, P.; Lang, J. *C. R. Seances Acad. Sci. C* **1976**, *283*, 675.
- [116] Wills, R. R.; Stewart, R. W.; Cunningham, J. A.; Wimmer, J. M. *J. Mater. Sci.* **1976**, *11*, 749.
- [117] Louisnathan, S. J. *Z. Kristallogr.* **1970**, *131*, 314.
- [118] Höpfe, H. A.; Kotzyba, G.; Pöttgen, R.; Schnick, W. *J. Solid State Chem.* **2002**, *157*, 393.
- [119] Irran, E.; Köllisch, K.; Leoni, S.; Nesper, R.; Henry, P. F.; Weller, M. T.; Schnick, W. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2714.

- [120] Köllisch, K.; Höpfe, H. A.; Huppertz, H.; Orth, M.; Schnick, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1371.
- [121] Woike, M.; Jeitschko, W. *J. Solid State Chem.* **1997**, *129*, 312.
- [122] Höpfe, H. A.; Stadler, F.; Oeckler, O.; Schnick, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5540.
- [123] Stadler, F.; Schnick, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, eingereicht.
- [124] Huppertz, H.; Schnick, W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1983.
- [125] Schmolke, C. *Synthese und Charakterisierung neuer Carbidonitridosilicate* Diplomarbeit, LMU München, **2004**.
- [126] Liddell, K.; Thompson, D. P.; Bräuninger, T.; Harris, R. K. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2005**, *25*, 37.
- [127] Höpfe, H. A.; Kotzyba, G.; Pöttgen, R.; Schnick, W. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 3300.
- [128] Oyama, Y.; Kamigaito, O. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1971**, *10*, 1637.
- [129] Lauterbach, R.; Schnick, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1154.
- [130] Schnick, W.; Huppertz, H.; Lauterbach, R. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 289.
- [131] Lauterbach, R.; Schnick, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 429.
- [132] Lauterbach, R.; Schnick, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 56.
- [133] Lauterbach, R.; Irran, E.; Henry, P. F.; Weller, M. T.; Schnick, W. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1357.
- [134] Esmailzadeh, S.; Schnick, W. *Solid State Sci.* **2003**, *5*, 503.
- [135] Lauterbach, R. *Synthese, Strukturen und Materialeigenschaften neuartiger Oxonitridosilicate (Sione) und Oxonitridoalumosilicate (Sialone)* Dissertation, Universität Bayreuth, **1999**.
- [136] Höpfe, H. A. *Optische, magnetische und strukturelle Eigenschaften von Nitridosilicaten, Oxonitridosilicaten und Carbidonitridosilicaten* Dissertation, LMU München, **2003**.
- [137] Graf, A. *Zur Kenntnis des Sialons SrSiAl₂O₃N₂ und der Precursorverbindung Siliciumdiimid* Diplomarbeit, LMU München, **2000**.
- [138] Verwey, E. J. W. *Z. Kristallogr.* **1935**, *91*, 317.
- [139] Morgan, P. E. D. *J. Mater. Sci.* **1986**, *21*, 4305.

- [140] Holleman, A. F.; Wiberg, E. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*; Gruyter, Berlin, 101. Aufl., 1995.
- [141] Werner, S.; Barth, S.; Jordan, R.; Schulz, H. *Z. Kristallogr.* **1996**, *211*, 158.
- [142] Gravereau, P.; Es-Sakhi, B.; Fouassier, C. *Acta Crystallogr. C* **1988**, *44*, 1884.
- [143] Sieke, C.; Hartenbach, I.; Schleid, T. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 2235.
- [144] Hartenbach, I.; Schleid, T. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 2493.
- [145] Sieke, C.; Schleid, T. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 377.
- [146] Ayasse, C.; Eick, H. A. *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1140.
- [147] Chen, J. T.; Guo, G. C.; Huang, J. S.; Zhang, Q. E. *Acta Crystallogr. C* **1996**, *52*, 2123.
- [148] Sieke, C. *Der Einfluß von Sulfid- und Chloridanionen auf die Kristallchemie von Silicaten, Boraten und Phosphaten dreiwertiger Lanthanide* Dissertation, Universität Stuttgart, **1998**.
- [149] Sieke, C.; Schleid, T. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 761.
- [150] Gravereau, P.; Es-Sakhi, B.; Fouassier, C. *Acta Crystallogr. C* **1989**, *45*, 1677.
- [151] Petter, M.; Hartenbach, I.; Nikelski, T.; Schleid, T. *Z. Kristallogr.* **2004**, *219*, 177.
- [152] Jacobsen, H.; Meyer, G.; Schipper, W.; Blasse, G. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 451.
- [153] Abed, M.; Mueller-Buschbaum, H. *J. Alloys Compd.* **1992**, *190*, 61.
- [154] Ijdo, D. J. W.; Jansen, J.; Schipper, W. *Mater. Res. Bull.* **1992**, *27*, 45.
- [155] Wickleder, C.; Hartenbach, I.; Lauxmann, P.; Schleid, T. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1602.
- [156] Schleid, T.; Müller-Bunz, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1082.
- [157] Müller-Bunz, H.; Schleid, T. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 845.
- [158] Müller-Bunz, H.; Schleid, T. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *627*, 218.
- [159] Müller-Bunz, H.; Schleid, T. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1377.
- [160] Oskam, K. D.; Kaspers, K. A.; Meijerink, A.; Müller-Bunz, H.; Schleid, T. *J. Luminesc.* **2002**, *99*, 101.

- [161] Yakubovich, O.; Dem'yanetz, L. N.; Massa, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1514.
- [162] Chen, W.; Wang, P. L.; Yan, D. S. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1997**, *34*, 871.
- [163] Liddell, K. *PDF2-ICDD* **1990**, [42 – 176].
- [164] Liddell, K. *PDF2-ICDD* **1996**, [48 – 1590].
- [165] Liddell, K. *PDF2-ICDD* **1996**, [48 – 1860].
- [166] Krivovichev, S. V.; Filatov, S. K.; Semenova, T. F. *Russ. Chem. Rev.* **1998**, *67*, 137.
- [167] Winkler, B.; Hytha, M.; Hantsch, U.; Milman, V. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *343*, 622.
- [168] Meyer, G.; Schleid, T. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *528*, 55.
- [169] Hodorowicz, S. A.; Olejak-Chodan, M.; Eick, H. A. *J. Solid State Chem.* **1987**, *71*, 205.
- [170] Lissner, F.; Schleid, T. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1903.
- [171] Rannabauer, S. *Vom Silazan zum Nanokomposit* Dissertation, LMU München, **2004**.
- [172] *Origin 6.1*; Origin Lab Corp., 2000.
- [173] Falbe, J., Regitz, M., Eds. *Römpp Chemie Lexikon*; Thieme, Stuttgart, 9. Aufl., 1989 - 1992.
- [174] Wolcyrz, M.; Kepinski, L. *J. Solid State Chem.* **1992**, *99*, 409.
- [175] Guo, G.-C.; Wang, Y.-G.; Zhuang, J.-N.; Chen, J.-T.; J.-S.Huang.; Zhang, Q.-E. *Acta Crystallogr. C* **1995**, *51*, 2471.
- [176] Greis, O.; Ziel, R.; Breidenstein, B.; Haase, A.; Petzel, T. *J. Alloys Compd.* **1994**, *216*, 255.
- [177] Brauer, G.; Gradinger, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1954**, *277*, 89.
- [178] Chelikowsky, J. R.; Troullier, N.; Martins, J. L.; Jr., H. E. K. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1991**, *44*, 489.
- [179] Tillmanns, E.; Bauer, T.; Fischer, R. X.; Auernhammer, M. *PDF2-ICDD* **1990**, [42 – 679].

- [180] Faucher, M.; Pannetier, J.; Charreire, Y.; Caro, P. *Acta Crystallogr. B* **1982**, *38*, 344.
- [181] Boisen, M. B.; Gibbs, G. V.; Bukowinski, M. S. T. *Phys. Chem. Mineral.* **1994**, *21*, 269.
- [182] Lueken, H. *Magnetochemie*; Teubner, Stuttgart, 1999.
- [183] Kotzyba, G.; Mishra, R.; Pöttgen, R. *Z. Naturforsch. B* **2003**, *58*, 497.
- [184] Junggeburth, S. *Untersuchungen zur Ammonolyse von Si₂Cl₆ und GeCl₄* Bachelorarbeit, LMU München, **2005**.
- [185] Friedrich, A.; Knorr, K.; Lieb, A.; Rath, S.; Hanfland, M.; Winkler, B.; Schnick, W. *Z. Kristallogr.* **2005**, *220*, 245.
- [186] Mao, H.; Bell, P.; Shaner, J.; Steinberg, D. *J. Appl. Phys.* **1978**, *49*, 3276.
- [187] Hammersley, A. P.; Svensson, S. O.; Hanfland, M.; Fitch, A. N.; Häusermann, D. *High Pressure Res.* **1996**, *14*, 235.
- [188] Syassen, K. *DatLab*; MPI für Festkörperforschung, Stuttgart.
- [189] Angel, R. J. *J. Appl. Cryst.* **2004**, *37*, 486.
- [190] Hazen, R. M.; Finger, L. W. *Comparative Crystal Chemistry*; Wiley & Sons, Chichester, 1982.
- [191] Finger, L. W.; King, H. E. *Am. Mineral.* **1978**, *63*, 337.
- [192] Eichhorn, K. *REDUCE*; Hasylab/DESY, Hamburg, 1995.
- [193] Friedrich, A.; Haussühl, E.; Morgenroth, W.; Lieb, A.; Winkler, B.; Knorr, K.; Schnick, W. *Acta Crystallogr. B* **2006**, *61*, eingereicht.
- [194] Guha, J. P. *J. Mater. Sci.* **1980**, *15*, 262.
- [195] Goetzke, K.; Klein, H.-J. *J. Non-Cryst. Solids* **1991**, *127*, 215.
- [196] Frit, B.; Holmberg, B.; Galy, J. *Acta Cryst. B* **1970**, *26*, 16.
- [197] Schleid, T.; Lissner, F. *Z. Naturforsch. B* **1994**, *49*, 340.
- [198] Lulei, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1796.
- [199] Simon, A.; Westerbeck, E. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *428*, 187.
- [200] Simon, A. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *431*, 5.

- [201] Schumann, H.; Lee, P. R.; Loebel, J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1033.
- [202] Stoeva, Z.; Gomez, R.; Gordon, A. G.; Allan, M.; Gregory, D. H.; Hix, G. B.; Titman, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4066.
- [203] Shannon, R. D. *Acta Crystallogr. A* **1976**, *32*, 751.
- [204] Juarez-Arellano, E. A.; Friedrich, A.; Knorr, K.; Lieb, A.; Winkler, B.; Amboage, M.; Hanfland, M.; Schnick, W. *Z. Kristallogr.* **2006**, *221*, eingereicht.
- [205] Rodriguez-Carvajal, J. *FullProf 1.9c*; LLB, CEA/Saclay, France, 2001.
- [206] Takahashi, J.; Yamane, H.; Yamamoto, Y.; Hirosaka, N.; Mitomo, M.; et al., K. O. *Key Eng. Mater.* **2003**, *237*, 53.
- [207] Takahashi, J.; Yamane, H.; Shimada, M.; Yamamoto, Y.; Hirosaka, N.; et al., M. M. *J. Am. Ceram. Soc.* **2002**, *85*, 2072.
- [208] Takahashi, J.; Yamane, H.; Hirosaka, N.; Yamamoto, Y.; Suehiro, T.; et al., T. K. *Chem. Mater.* **2003**, *5*, 1099.
- [209] Yamane, H.; Omori, M.; Okubo, A.; Hirai, T. *J. Am. Ceram. Soc.* **1993**, *76*, 2382.
- [210] Yamane, H.; Shimada, M.; Hunter, B. *J. Solid State Chem.* **1998**, *141*, 466.
- [211] Schulz, H. *Z. Kristallogr.* **1972**, *136*, 321.
- [212] Köllisch, K.; Schnick, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 357.
- [213] Ueno, M.; Onodera, A.; Shimomura, O.; Takemura, K. *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 10123.
- [214] Inamura, S.; Nobugai, K.; Kanamura, F. *J. Solid State Chem.* **1987**, *68*, 124.
- [215] Willems, H. X.; de With, G.; Metselaar, R.; Helmholdt, R. B.; Petersen, K. K. *J. Mater. Sci.* **1976**, *11*, 749.
- [216] Burnham, C. W. *Z. Kristallogr.* **1963**, *118*, 337.
- [217] Köllisch, K. *Neue Beiträge zur Strukturchemie der Sione und Sialone* Dissertation, LMU München, **2001**.
- [218] Lieb, A.; Weller, M. T.; Henry, P. F.; Niewa, R.; Pöttgen, R.; Hoffmann, R.-D.; Höfer, H. E.; Schnick, W. *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 976.
- [219] Blasse, G. *Prog. Solid State Chem.* **1988**, *18*, 79.
- [220] persönliche Mitteilung. Liebau, F.

[221] persönliche Mitteilung. Stadler, F.

[222] persönliche Mitteilung. Spiegl, N.